

ist wesentlich unempfindlicher als sein 1,3-Chlor-Analoges [4], auch die übrigen neu dargestellten F/Si/N-Verbindungen zeichnen sich durch eine erstaunliche thermische und hydrolytische Beständigkeit aus.

Eingegangen am 15. April 1964 [Z 721]

- [1] 44. Mitteilung über SiN-Verbindungen. — 43. Mitteilung: Mh. Chem., im Druck.
 [2] Erstmals im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen dargestellt.
 [3] J. Davy, Philos. Trans. 1812, I. 352.
 [4] U. Wannagat, E. Bogusch u. P. Geymayer, Mh. Chem., im Druck.

Eisencarbonylkomplexe von Cyclooctatetraen-Dimeren und von Bullvalen

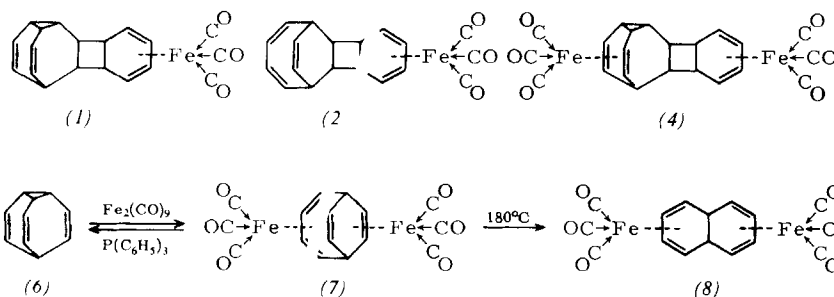
Von Priv.-Doz. Dr. G. N. Schrauzer und
 Dipl.-Chem. P. Glockner

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
 und Dipl.-Ing. R. Merényi

Union Carbide European Research Associates,
 Brüssel (Belgien)

Bei der lichtinduzierten Addition von Cyclooctatetraen an Cyclooctatetraen-eisentricarbonyl [1] entstehen zwei strukturisomere Komplexe $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ vom Fp = $118^\circ C$ (1) und vom Fp = $172^\circ C$ (Zers.) (2). (1) bildet sich auch direkt aus $Fe_2(CO)_9$ und dem Cyclooctatetraen-Dimeren $C_{16}H_{16}$ vom Fp = $76^\circ C$ [2]. (1) ist ein π -Komplex mit einem Liganden, der eine schnelle und reversible Valenzisomerisierung zeigt. Sein Protonenresonanzspektrum ist dementsprechend temperaturabhängig. Die Struktur von (2) fluktuiert dagegen nicht.

Bei der Reaktion von $C_{16}H_{16}$, Fp = $76^\circ C$, mit $Fe(CO)_5$ bei 160 – $170^\circ C$ bilden sich neben (1) ein weiteres $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ -Isomeres (3), ein Zweikernkomplex $C_{16}H_{16}Fe_2(CO)_6$ (4) und ein Dreikernkomplex $C_{16}H_{16}Fe_3(CO)_9$ (5). Fp = 175 – $180^\circ C$, $191^\circ C$ bzw. $170^\circ C$ (Zers.) [3]. (4) entsteht auch aus (1) und $Fe(CO)_5$ bei $180^\circ C$, sowie beim Erwärmen von (5) auf $180^\circ C$.



im Bombenrohr. Die signalreichen Protonenresonanzspektren von (3), (4) und (5) sind recht temperaturabhängig; die reversible Valenzisomerisierung wird somit durch die Komplexbildung aufgehoben. Die Strukturen von (3) und (5) sind noch unbekannt [4]. Die für (4) vorgeschlagene Struktur steht nicht im Widerspruch zum Protonenresonanzspektrum. Bei der Reaktion von Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]deca-2.7.9-trien (Bullvalen) (6) [2, 5] mit $Fe_2(CO)_9$ in siedendem Benzol entsteht ein Komplex $C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$ (7) vom Fp = $120^\circ C$; er zersetzt sich beim Erhitzen auf $140^\circ C$ in Gegenwart von überschüssigem Triphenylphosphin in Bullvalen und $Fe(CO)_3 \cdot 2P(C_6H_5)_3$ und lagert sich bei $180^\circ C$ im Autoklaven in das bereits bekannte 9,10-Dihydronaphthalin-dieisenhexacarbonyl (8) [6] vom Fp = 195 – $197^\circ C$ (Zers.) um. Die Protonenresonanzspektren von (7) und (8) sind mit der angenommenen Struktur vereinbar und hängen im Gegensatz zum Spektrum des Bullvalens nicht von der Temperatur ab.

Die nicht isolierten Zwischenstufen der Umwandlung des Bullvalens in Naphthalin [2] konnten nun als Komplex-Derivate (7) und (8) erhalten werden. Die Anwesenheit der $Fe(CO)_3$ -Gruppen begünstigt die Umlagerung, welche bei wesentlich tieferer Temperatur stattfindet als beim freien Bullvalen. Dadurch verliert das π -komplexgebundene Bullvalen seine „fluktuierende“ Struktur.

Eingegangen am 27. April 1964 [Z 729]

- [1] G. N. Schrauzer u. S. Eichler, Angew. Chem. 74, 585 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 454 (1962).
 [2] G. Schröder, Angew. Chem. 75, 722 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 481 (1963).
 [3] (5) bildet sich auch bei der Lichtbestrahlung von (1) und (2) in Gegenwart von $Fe(CO)_5$ und wurde ursprünglich als Zweikernkomplex $C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$ aufgefaßt. Neuere osmometrische Mol.-Gew.-Bestimmungen in C_6H_6 und $CHCl_3$ beweisen die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}Fe_3(CO)_9$.
 [4] Eine Strukturbestimmung von (5) ist im Gange. (M. R. Truter et al., Leeds, England.)
 [5] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963); Tetrahedron 19, 715 (1963).
 [6] E. Weiss, W. Hübel u. R. Merényi, Chem. Ber. 95, 1155 (1962).

Struktur und Eigenschaften der Ätherate von Trihalogengermanen

Von Dr. O. M. Nefedow, cand. chem. S. P. Kolesnikov
 und Dipl.-Chem. W. I. Schejtschenko

N. D. Zelinskij-Institut für Organische Chemie der Akademie
 der Wissenschaften der UdSSR, Moskau (UdSSR)

$HGeCl_3$ (1) bildet mit Diäthyläther ein Ätherat, $2(C_2H_5)_2O \cdot HGeCl_3$ (2), ein hellgelbes Öl, das unlöslich in überschüssigem Diäthyläther ist, aber seinerseits (1) löst. Das IR-Spektrum von (2) enthält keine Ge-H-Bande, die zwischen 2000 und 2200 cm^{-1} zu erwarten wäre. Das NMR-Spektrum von (2) (60 MHz, innerer Standard Tetramethylsilan) zeigt neben den Signalen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen des Äthers ($\delta = -1$ bis -4 ppm) nur ein Singulett bei $\delta = -14,7$ bis $-14,5\text{ ppm}$.

Der Vergleich mit den Werten für $HGeCl_3$ ($-7,6\text{ ppm}$) und verdünnte Salzsäure ($-16,6\text{ ppm}$) zeigt, daß die H-Ge-Bindung im $HGeCl_3$ stark polarisiert ist und das Proton sich an die freien Elektronenpaare der Äther-Sauerstoffatome anlagert.

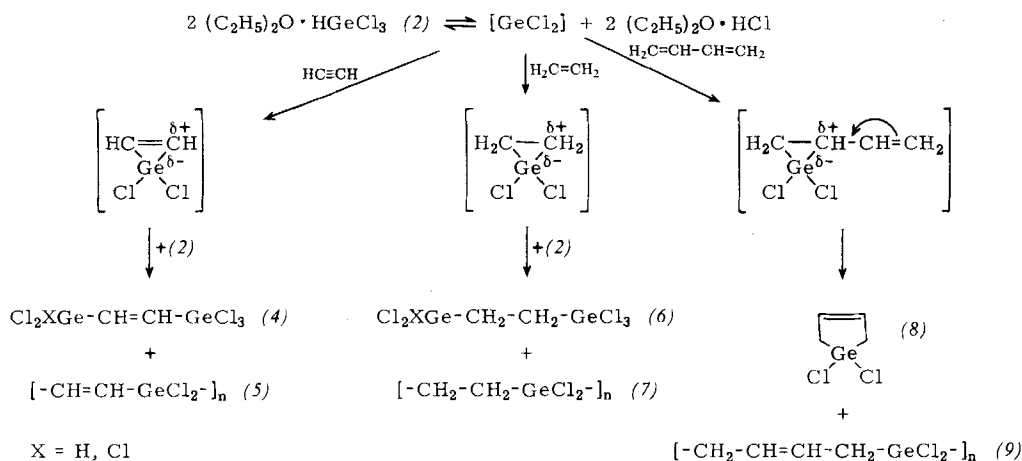
Analoge Ätherate bildet (1) z. B. mit Di-n-butyläther und Tetrahydrofuran ($\delta_{Ge-H} = -14,2\text{ ppm}$); das Ätherat mit Tetrahydrofuran ist in Tetrahydrofuran und Diäthyläther löslich.

Nach ein- bis zweitägigem Stehen löst sich das Ätherat (2) in Äther. Gleichzeitig tritt ein neues NMR-Signal bei etwa -11 ppm auf, weil sich das Ätherat teilweise in C_2H_5OH und $C_2H_5GeCl_3$ zersetzt hat.

Ätherate anderer Trihalogengermane, z. B. $HGeJ_2Cl$, bilden sich, wenn GeJ_2 in stark salzsaurem Diäthyläther gelöst wird [$2(C_2H_5)_2O \cdot HGeJ_2Cl$, (3), $\delta_{Ge-H} = -12,1\text{ ppm}$]. Aus $SnCl_2$

entsteht unter den gleichen Bedingungen $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{HGeCl}_3$ ($\delta_{\text{Sn-H}} = -11,8$ ppm).

In ihrem chemischen Verhalten unterscheiden sich die Ätherate der Trihalogengermane stark von den Trihalogengermanen selbst: Die Ätherate reagieren als Quellen von GeHal_2 , d. h. von Germanium-Analogen der Dihalogen-carbene [1]. Das Formelschema zeigt die Reaktionen von (2) mit Acetylen, Äthylen und Butadien (Reaktionsbedingungen: $\approx 20^\circ\text{C}$, Normaldruck, Durchleiten des Gases). Die Ätherate (3) reagieren analog. Die Verbindungen (4) und (6) setzen sich mit CH_3MgBr zu den Hexamethyl-Derivaten, (8) zum Dimethyl-Derivat um. Ausbeuten: (4) 50–60%; (5) 20–30%; (6) 50–60%; (7) 20–25%; (8) 60–65%; (9) $\approx 30\%$ [bezogen auf (2)]. RMgHal und RLi ergeben mit (2), (3), GeI_2 , anderen Ätheraten von (1) sowie mit der Komplexverbindung aus (1) und Pyridin eine für Carbene und ihre Analoga charakteristische Telomerisation des GeCl_2 oder des aus ihm entstandenen GeR_2 : es bilden sich $\text{R} \cdot [\text{GeR}_2]_n \cdot \text{R}$ (n gewöhnlich ≥ 2) und in kleinen Mengen Cyclopolymere $[\text{GeR}_2]_n$ mit $n = 4$ oder 6.

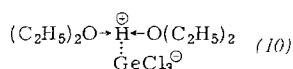


Die Ätherate von HGeHal_3 wirken ebenso wie HGeCl_3 , stabiles GeHal_2 und SnHal_2 [2] stark reduzierend, wobei sie in GeHal_4 bzw. SnHal_4 übergehen. Beispielsweise reduzieren (1) und (2) ArN_3 zu ArN_2NH_2 und ArNO_2 zu ArNH_2 . Beim vorsichtigen Eindampfen des Ätherats (2) hinterbleibt GeCl_2 (wahrscheinlich polymeres $[\text{GeCl}_2]_n$) in 50–60% Ausbeute als amorphes oder feinkristallines, hellgelbes bis rotes Pulver. Es ist in Aceton löslich, in Diäthyläther und Kohlenwasserstoffen unlöslich und zersetzt sich bei 140°C . Luftfeuchtigkeit hydrolysiert es zu GeO ; mit $\text{H}_5\text{C}_6-\text{CH}_2\text{Cl}$ bildet es $\text{H}_5\text{C}_6-\text{CH}_2-\text{GeCl}_3$.

Die für das Ätherat (2) vorgeschlagene Struktur (10) erklärt die leichte Bildung von GeCl_2 nach



und die – verglichen mit dem stabilen GeI_2 und SnHal_2 [3] – größere Reaktionsfähigkeit.



HClCl_3 reagiert mit Diäthyläther kaum ($\Delta\delta_{\text{C-H}} \approx 0,5$ ppm), HSiCl_3 überhaupt nicht ($\Delta\delta_{\text{Si-H}} = 0$ ppm). Das unterschiedliche Verhalten von HGeCl_3 und HSiCl_3 kann wahrscheinlich durch die verschiedene Polarisationsrichtung ($\text{H}^{\delta+}\text{Ge}^{\delta-}\text{Cl}_3$ und $\text{H}^{\delta-}\text{Si}^{\delta+}\text{Cl}_3$ [4]) erklärt werden.

Eingegangen am 20. April 1964 [Z 727]

[1] O. M. Nefedow u. S. P. Kolesnikow, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Chem. Serie (russ.) 1963, 2068; O. M. Nefedow, S. P. Kolesnikow, A. S. Chatschaturow u. A. D. Petrow, Ber. Akad. Wiss. UdSSR (russ.) 154, 1389 (1964).

[2] O. Dimroth et al., Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 2376 (1907); 43, 2757 (1910); 50, 1534 (1917).

[3] M. E. Volpin et al., Tetrahedron 18, 107 (1962); Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Chem. Serie (russ.) 1963, 2067.

[4] C. Eaborn: Organosilicon Compounds. Butterworths, London 1960.

Bis-(trimethylsilyl)-amino-halogenoborane [1]

Von Dr. P. Geymayer, Prof. Dr. E. G. Rochow und Prof. Dr. U. Wannagat

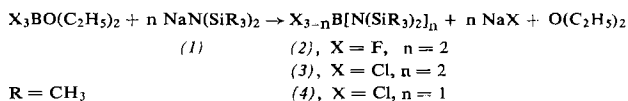
Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Massachusetts (USA)

und

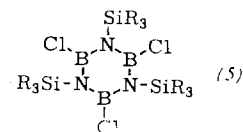
Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz (Österreich)

Disilazane werden von Borhalogeniden an der Si–N-Bindung gespalten [2, 3], von Aminoboranen umaminiert [4]; es ergeben sich Verbindungen mit der Gruppierung $\text{B}-\text{NH}-\text{Si}$.

Uns gelang nunmehr auch die Darstellung von Verbindungen mit der Gruppierung $\text{B}-\text{N}(\text{Si})_2$.



Man tropft eine ätherische Lösung von Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid (1) [5] zu einer ätherischen Lösung des Bor-trihalogenid-Diäthyläthers und erhält nach fraktionierter Destillation Bis-[bis-(trimethylsilyl)-amino]-fluoroboran (2), $\text{Fp} = 21^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 76^\circ\text{C}/0,2$ Torr, als stabile, viskose Flüssigkeit, die erst von $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ langsam zersetzt wird und auch unter energiereicheren Bedingungen nicht mit (1) weiterreagiert, ferner Bis-[bis-(trimethylsilyl)-amino]-chloroboran (3), $\text{Fp} = 36^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 105^\circ\text{C}/0,2$ Torr, in hydrolyse-empfindlichen Kristallen, sowie Bis-(trimethylsilyl)-amino-dichlorboran (4), $\text{Fp} = 5-6^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 82^\circ\text{C}/11$ Torr, als farblose, sehr hydrolyse-empfindliche Flüssigkeit. Die zu (4) analoge Fluorverbindung ließ sich bisher nicht fassen. Analysen, IR- und ^1H -NMR-Spektren [mit δ (bezogen auf TMS) = 0,18 ppm für (2) und Dublettstruktur bei hoher Auflösung, $\delta = 0,27$ ppm für (3) und $\delta = 0,3$ ppm für (4)] bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen. (4) ist thermisch nicht stabil und



kondensiert in siedendem Xylol unter Abspaltung von R_3SiCl zu 1.3.5-Tris-(trimethylsilyl)-2.4.6-trichlorborazol(5), $\text{Fp} = 140^\circ\text{C}$, Sublimation bei $95^\circ\text{C}/2$ Torr, $\delta = 0,35$ ppm, charakteristische IR-Banden bei 1325 und 950 cm^{-1} .