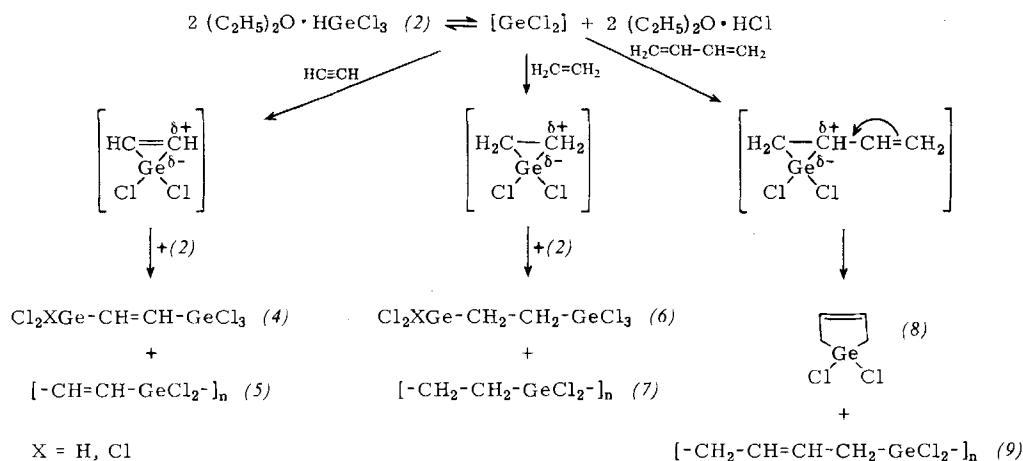


In ihrem chemischen Verhalten unterscheiden sich die Ätherate der Trihalogengermane stark von den Trihalogengermanen selbst: Die Ätherate reagieren als Quellen von  $\text{GeHal}_2$ , d. h. von Germanium-Analogen der Dihalogencarbene [1]. Das Formelschema zeigt die Reaktionen von (2) mit Acetylen, Äthylen 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  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  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)].  $\text{RMgHal}$  und  $\text{RLi}$  ergeben mit (2), (3),  $\text{GeJ}_2$ , anderen Ätheraten von (1) sowie mit der Komplexverbindung aus (1) und Pyridin eine für Carbene und ihre Analoga charakteristische Telomerisation des  $\text{GeCl}_2$  oder des aus ihm entstandenen  $\text{GeR}_2$ : es bilden sich  $\text{R}[\text{GeR}_2]_n\text{R}$  ( $n$  gewöhnlich  $\geq 2$ ) und in kleinen Mengen Cyclopolymerer  $[\text{GeR}_2]_n$  mit  $n = 4$  oder 6.

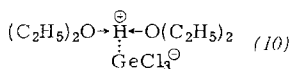


Die Ätherate von  $\text{HGeHal}_3$  wirken ebenso wie  $\text{HGeCl}_3$ , stabiles  $\text{GeHal}_2$  und  $\text{SnHal}_2$  [2] stark reduzierend, wobei sie in  $\text{GeHal}_4$  bzw.  $\text{SnHal}_4$  übergehen. Beispielsweise reduzieren (1) und (2)  $\text{ArN}_3$  zu  $\text{ArN}_2\text{NH}_2$  und  $\text{ArNO}_2$  zu  $\text{ArNH}_2$ . Beim vorsichtigen Eindampfen des Äthers (2) hinterbleibt  $\text{GeCl}_2$  (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  $140^\circ\text{C}$ . Luftfeuchtigkeit hydrolysiert es zu  $\text{GeO}$ ; mit  $\text{H}_3\text{C}_6\text{—CH}_2\text{Cl}$  bildet es  $\text{H}_3\text{C}_6\text{—CH}_2\text{—GeCl}_3$ .

Die für das Ätherat (2) vorgeschlagene Struktur (10) erklärt die leichte Bildung von  $\text{GeCl}_2$  nach



und die – verglichen mit dem stabilen  $\text{GeJ}_2$  und  $\text{SnHal}_2$  [3] – größere Reaktionsfähigkeit.



$\text{HCCl}_3$  reagiert mit Diäthyläther kaum ( $\Delta\delta_{\text{C-H}} \approx 0,5$  ppm),  $\text{HSiCl}_3$  überhaupt nicht ( $\Delta\delta_{\text{Si-H}} = 0$  ppm). Das unterschiedliche Verhalten von  $\text{HGeCl}_3$  und  $\text{HSiCl}_3$  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.

[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

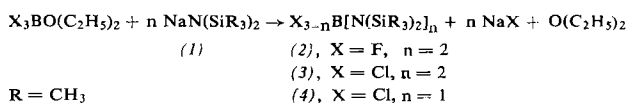
Department of Chemistry, Harvard University,  
Cambridge, Massachusetts (USA)

und

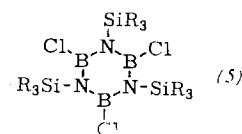
Institut für anorganische Chemie  
der Technischen Hochschule Graz (Österreich)

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

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



Man tropft eine ätherische Lösung von Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid (1) [5] zu einer ätherischen Lösung des Bortrihalogenid-Diäthyläthers und erhält nach fraktionierter Destillation Bis-[bis-(trimethylsilyl)-amino]-fluorboran (2),  $F_p = 21^\circ C$ ,  $K_p = 76^\circ C/0,2$  Torr, als stabile, viscose Flüssigkeit, die erst von  $CH_3OH/HCl$  langsam zersetzt wird und auch unter energischeren Bedingungen nicht mit (1) weiterreagiert, ferner Bis-[bis-(trimethylsilyl)-amino]-chlorboran (3),  $F_p = 36^\circ C$ ,  $K_p = 105^\circ C/0,2$  Torr, in hydrolyse-empfindlichen Kristallen, sowie Bis-(trimethylsilyl)-amino-dichlorboran (4),  $F_p = 5-6^\circ C$ ,  $K_p = 82^\circ C/11$  Torr, als farblose, sehr hydrolyse-empfindliche Flüssigkeit. Die zu (4) analoge Fluorverbindung ließ sich bisher nicht fassen. Analysen, IR- und  $^1H$ -NMR-Spektren [mit  $\delta$  (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



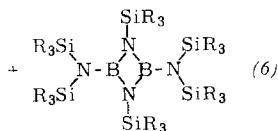
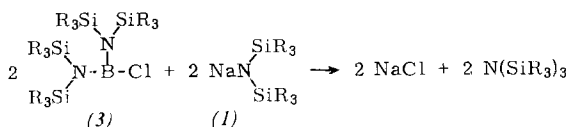
kondensiert in siedendem Xylol unter Abspaltung von  $\text{R}_3\text{SiCl}$  zu 1.3.5-Tris-(trimethylsilyl)-2.4.6-trichlorborazol(5),  $\text{Fp} = 140^\circ\text{C}$ , Sublimation bei  $95^\circ\text{C}/2$  Torr,  $\delta = 0,35$  ppm, charakteristische IR-Banden bei  $1325$  und  $950\text{ cm}^{-1}$ .

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) reagiert unter verschärften Bedingungen (siedendes Xylol, 20 Std.) mit (1), doch entstehen an Stelle des erwarteten Tris-(bis-trimethylsilyl)-amino-bors Tris-(trimethylsilyl)-amin und Hexakis-(trimethylsilyl)-1.3-diaminocyclo-2.4-dibordiazan,



(6), Fp = 212°C. (6) ist eine weiße, sublimierbare (110°C/0,1 Torr) Substanz (NMR-Spektrum:  $\delta = 0,2$  und  $0,16$  ppm im Integrationsverhältnis 2:1) [6].

Eingegangen am 31. März und 16. April 1964 [Z 714]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

- [1] 42. Mitteilung über SiN-Verbindungen. — 41. Mitteilung: U. Wannagat, E. Bogusch u. P. Geymayer, Mh. Chem., im Druck.  
[2] M. Becke-Goehring u. H. Krill, Chem. Ber. 94, 1059 (1961).  
[3] H. Nöth, Z. Naturforsch. 16b, 618 (1961).  
[4] H. Jenne u. K. Niedenzu, Inorg. Chemistry 3, 68 (1964).  
[5] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).  
[6] Verbindung (6) wurde gleichzeitig auf anderem Wege dargestellt. (Vgl. A. G. MacDiarmid u. C. R. Russ, Angew. Chem. 76, 500 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck).

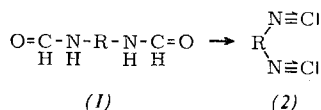
## 1.4-Dipolare Cycloadditionen an Di-isonitrile

Von Doz. Dr. R. Neidlein

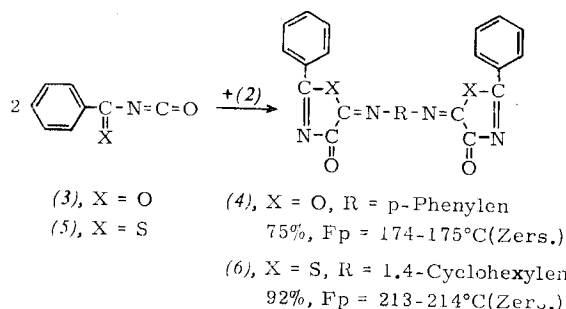
Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

Herrn Professor H. Meerwein zum 85. Geburtstag gewidmet

Di-isonitrile sind mit Ausnahme von 1.1-Di-isonitrilo-methan [1], 1.4-Di-isonitrilo-benzol [2] und Xanthocillin [3] bisher nicht bekannt geworden. Durch Einleiten von äquimolaren Mengen Phosgen [4] in eine Suspension der N,N'-Bis-formyl-diamino-Verbindungen (1) in Methylenchlorid/Tri-äthylamin (250 : 35) bei -10 bis -30°C und anschließende Aufarbeitung werden Di-isonitrile (2) erhalten:



(2), R =	Fp [°C] (Zers.)	Ausb. [%]
m-Phenylen	106—107	83
p-Phenylen	165—166	75
1.4-Cyclohexylen	108—109	96



Di-isonitrile reagieren in wasserfreiem Äther/Benzol (1:1) bei Raumtemperatur mit 1.4-dipolaren Verbindungen, beispielsweise Benzoyl-isocyanat (3), zu Heterocyclen (4).

Äquimolare Mengen Thiobenzoyl-isocyanat (5) — hergestellt aus 2-Phenylthiazolin-4.5-dion [5] durch Abspaltung von Kohlenmonoxyd in siedendem Xylol — setzt sich mit Di-isonitrilen in Xylol bei  $\approx 150^\circ\text{C}$  zu Bis-5-iminothiazolin-4-on-Derivaten (6) um.

Eingegangen am 16. April 1964 [Z 724]

- [1] R. Neidlein, Angew. Chem. 76, 440 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 382 (1964).  
[2] R. C. A. New u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1932, 1415.  
[3] I. Hagedorn u. H. Tönjes, Pharmazie 11, 409 (1956); 12, 570 (1957).  
[4] I. Ugi, W. Betz, U. Fetzer u. K. Opfermann, Chem. Ber. 94, 2814 (1961).  
[5] J. Goerdeler u. H. Horstmann, Chem. Ber. 93, 671 (1960).

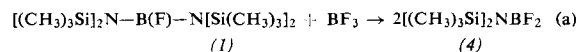
## Verbindungen mit Si—N—B-Bindungen [1]

Von C. R. Russ und Prof. Dr. A. G. MacDiarmid

John Harrison Laboratory of Chemistry und Laboratory for Research on the Structure of Matter, Philadelphia, Penna. (USA)

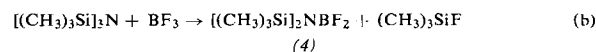
Geymayer, Rochow und Wannagat [2] haben u.a. die Verbindungen  $[(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{BF}$  (1),  $(\text{R}_3\text{SiNBCl})_3$  (2) und  $[\text{R}_3\text{SiNBN}(\text{SiR}_3)_2]_2$  (3) dargestellt (R = CH<sub>3</sub>). Wir haben (1) und (3) auf anderem Weg und außerdem  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NBF}_2$  (4) nach zwei Verfahren erhalten.

BF<sub>3</sub> wurde durch eine Lösung von  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLi}$  [3] in Pentan/Hexan geleitet; durch Destillation unter vermindertem Druck erhielten wir (1) in guter Ausbeute (Fp = 18°C, Kp = 63°C/0,5 Torr). Seine Struktur wurde durch IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gesichert (interner Standard: Dioxan),  $\delta = 0,21$  ppm, umgerechnet auf Tetramethylsilan. Wenn BF<sub>3</sub> und  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLi}$  in umgekehrter Reihenfolge gemischt werden, bildet sich selbst bei -78°C kein (4), dagegen entsteht es beim mehrstündigen Erhitzen von (1) mit BF<sub>3</sub> auf 95°C in guter Ausbeute (Fp = -37,6°C, Kp = 21°C/5,2 Torr).



(4) ist eine farblose Flüssigkeit. Die Struktur wurde durch IR- und Massenspektrum gesichert.

Pentan-Lösungen von  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$  [4] reagieren bei Zimmertemperatur nicht mit BF<sub>3</sub>, dagegen bilden sich große Mengen (4), wenn die Reaktionspartner mehrere Stunden ohne Lösungsmittel auf 130°C erhitzt werden.



Beim mehrstündigen Erhitzen von (4) auf 200°C in einem zugeschmolzenen Rohr entwickelt sich kein BF<sub>3</sub>; also ist Gl. (a) nicht umkehrbar. Aus (4) wurde stattdessen (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiF abgespalten; es scheint, daß ein Fluor-Analoges von (2) entsteht.

