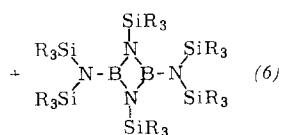
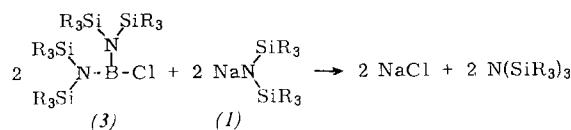


(3) reagiert unter verschärften Bedingungen (siedendes Xylool, 20 Std.) mit (1), doch entstehen an Stelle des erwarteten Tris-(bis-trimethylsilyl)-amino-bors Tris-(trimethylsilyl)-amin und Hexakis-(trimethylsilyl)-1,3-diaminocyclo-2,4-dibordiazan,



(6), $\text{Fp} = 212^\circ\text{C}$. (6) ist eine weiße, sublimierbare ($110^\circ\text{C}/0,1$ 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).

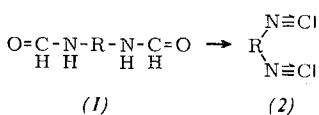
1,4-Dipolare Cycloadditionen an Di-isonitrile

Von Doz. Dr. R. Neidlein

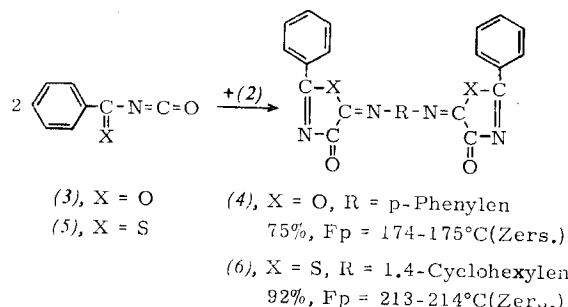
Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

Herrn Professor H. Meerwein zum 85. Geburtstag gewidmet

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



$(2), R =$	F_p [°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-dion [5] durch Abspaltung von Kohlenmonoxid 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).

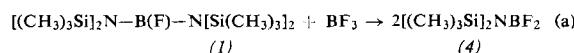
Verbindungen mit Si—N—B-Bindungen [1]

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

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

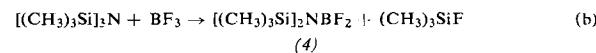
Geymayer, Rochow und Wannagat [2] haben u.a. die Verbindungen $[(R_3Si_2)N]_2BF$ (1), $(R_3SiNBCl)_3$ (2) und $[R_3SiNBN(SiR_3)_2]_2$ (3) dargestellt ($R = CH_3$). Wir haben (1) und (3) auf anderem Weg und außerdem $[(CH_3)_3Si]_2NBF_2$ (4) nach zwei Verfahren erhalten.

BF_3 wurde durch eine Lösung von $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLi}$ [3] in Pentan/Hexan geleitet; durch Destillation unter verminderter Druck erhielten wir (1) in guter Ausbeute ($\text{Fp} = 18^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 63^\circ\text{C}/0,5$ Torr). Seine Struktur wurde durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gesichert (interner Standard: Dioxan), $\delta = 0,21$ ppm, umgerechnet auf Tetramethylsilan. Wenn BF_3 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_3 auf 95°C in guter Ausbeute ($\text{Fp} = -37,6^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 21^\circ\text{C}/5,2$ Torr).



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

Pentan-Lösungen von $[(CH_3)_3Si]_3N$ [4] reagieren bei Zimmertemperatur nicht mit BF_3 , dagegen bilden sich große Mengen (4), wenn die Reaktionspartner mehrere Stunden ohne Lösungsmittel auf $130^\circ C$ erhitzt werden.



Beim mehrstündigen Erhitzen von (4) auf 200 °C in einem zugeschmolzenen Rohr entwickelt sich kein BF_3 ; also ist Gl. (a) nicht umkehrbar. Aus (4) wurde stattdessen $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ abgespalten; es scheint, daß ein Fluor-Analoges von (2) entsteht.

