

die Umsetzung von (3) mit o-Phenyldiamin-hydrochlorid in wässriger Lösung ergibt das 1,3-Dimethylalloxazin (5).

Auf Grund der o-Chinonstruktur sind die langwelligen Absorptionsbanden der UV-Spektren von (3) und (4) gegenüber denen des Coffeins und Isocoffeins bathochrom verschoben. Die strukturbedingten schwach basischen Eigenschaften spiegeln sich in den sehr niedrigen basischen  $pK_a$ -Werten wieder.

Eingegangen am 20. November 1964 [Z 872]

[1] W. Pfleiderer u. K. Schünemann, Liebigs Ann. Chem. 612, 158 (1958).

[2] H. Wieland, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1956.

[3] W. Pfleiderer u. G. Nübel, Liebigs Ann. Chem. 647, 155 (1961).

[4] G. Nübel u. W. Pfleiderer, Chem. Ber. 95, 1605 (1962).

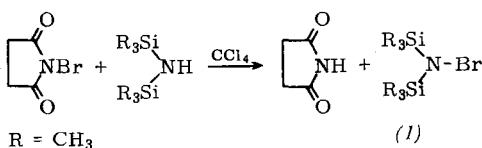
[5] H. Goldner, G. Dietz u. E. Carstens, Naturwissenschaften 51, 137 (1964); Belg. Pat. 616174; Chem. Abstr. 58, 6844 (1963).

### N-Brom-hexamethyldisilazan [1]

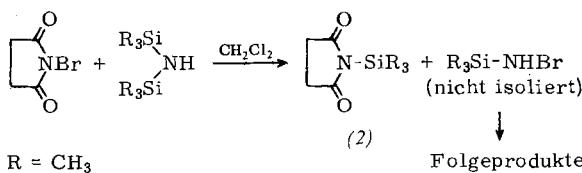
Von Dr. N. Wiberg und Dipl.-Chem. F. Raschig

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Aus Hexamethyldisilazan mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff bei Temperaturen zwischen 0 und 25 °C entsteht N-Brom-hexamethyldisilazan (1) in ca. 60-proz. Ausbeute.



Überraschenderweise bildet sich in Aceton oder Methylenchlorid nicht (1), sondern – unter Spaltung der Si–N-Bindungen – N-Trimethylsilyl-succinimid (2) in 50- bis 70-proz. Ausbeute. N-Chlor- und N-Jod-succinimid reagieren auch in Tetrachlorkohlenstoff mit Hexamethyldisilazan zu (2).



Das zu erwartende N-Chlor-hexamethyldisilazan [2] bildet sich nicht; etwas N-Jod-hexamethyldisilazan [3, 4] konnte dagegen neben Stickstofftrijodid (Folgeprodukt) nachgewiesen werden.

Diese Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß sich (2) durch kationischen Austausch von Brom gegen die Trimethylsilylgruppe bildet, wogegen die Bildung von (1) in Analogie zur Allylbromierung mit N-Bromsuccinimid [5] radikalisch verläuft.

(1) ist eine braungelbe, nach Brom riechende Flüssigkeit;  $K_p(\text{extrap.}) = 176^\circ\text{C}/760 \text{ Torr}$ ;  $\log p [\text{Torr}] = -2326/T + 8,060$ ; Trouton-Konstante = 23,7 cal/Mol °C; Verdampfungswärme 10,6 kcal/Mol;  $d^{21} = 1,13$ ;  $n_D^{21} = 1,4580$ . (1) ist thermisch stabiler als N-Chlor-hexamethyldisilazan [2], verhält sich aber chemisch ähnlich.

Eingegangen am 26. November 1964 [Z 865]

[1] 1. Mitteilung über Darstellung und Reaktionsweisen der N-Halogensilylamine.

[2] N. Wiberg u. A. Gieren, Angew. Chem. 74, 942 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 664 (1962); N. Wiberg u. F. Raschig, Angew. Chem. 76, 614 (1964).

[3] Vgl. U. Wannagat, Angew. Chem. 75, 173 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 161 (1963).

[4] Zum Vergleich stellten wir uns N-Jod-hexamethyldisilazan aus Lithium-hexamethyldisilazan und Jod(I)-chlorid in Pentan bei  $\sim 50^\circ\text{C}$  dar: braunrote, sehr hydrolyseempfindliche (Vorsicht! Es bildet sich Stickstofftrijodid) Flüssigkeit,  $K_p = 62^\circ\text{C}/5 \text{ Torr}$ .

[5] Vgl. L. Horner, Angew. Chem. 71, 349 (1959).

### Organometallverbindungen von Cobaloximen und vom Vitamin B<sub>12</sub>

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bis-dimethylglyoximato-Co(III)-Verbindungen vom Typ X-(CoD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)B [1] (X z. B. Halogen, B = Base, D = Dianion des Dimethylglyoxims) sind koordinationschemische Analoga des Vitamins B<sub>12</sub> und werden von uns als „Cobaloxime“ bezeichnet [2]. Bei der Reduktion (z. B. mit NaBH<sub>4</sub> in Methanol) entstehen blaue bis blaugrüne, dem Vitamin B<sub>12s</sub> entsprechende Verbindungen („Cobaloxims“), die als hydrolysierte Salze der schwachen Säure H-Co(D<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)B aufzufassen sind. Cobaloxim<sub>s</sub>-Verbindungen reagieren mit Alkylierungsmitteln unter Bildung von Organocobaloximen R-(CoD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)B; mit Alkylmetallhalogeniden R<sub>n</sub>MX erhält man kristalline Komplexe der Zusammensetzung R<sub>n</sub>M-(CoD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)B, wobei M z. B. Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi sein kann (Tabelle!). Die Verbindungen sind mit einigen Ausnahmen gegen Sauerstoff beständig, in organischen Medien wie CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, Benzol und Aceton löslich und gegen Alkalien resistent. Von starken Säuren werden sie dagegen zerstört.

Verbindung [3]	Verhalten beim Erhitzen [4]	Farbe
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Si-(Co)-Py	Zers. bei ca. 135–145 °C	gelborange
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Ge-(Co)-Py	Zers. bei 172–180 °C	orange
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn-(Co)-Py	Zers. bei 194 °C	rotorange
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Pb-(Co)-Py	Zers. bei 190–195 °C	dunkelbrau
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Pb-(Co)-P(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Fp = 167–168 °C	braun
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn-(Co)-P(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	Fp = 145–147 °C	orange
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn-(Co)-Sb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Zers. bei 164–168 °C	rotorange
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Sb-(Co)-Py	Zers. bei 185–195 °C	braun
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Bi-(Co)-Py	Zers. bei ca. 225–230 °C	braun
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sn-(Co)-Py	Zers. bei 172–178 °C	rot

Die Anwesenheit der M–Co-Bindungen in den Komplexen geht aus der Elementaranalyse und aus Abbaureaktionen hervor, die sowohl oxydativ (z. B. mit Br<sub>2</sub>) als auch reduktiv (z. B. mit NaBH<sub>4</sub>) unter Spaltung der M–Co-Bindung ablaufen. Die thermische Beständigkeit der Verbindungen mit Elementen der 4. und 5. Hauptgruppe nimmt im allgemeinen mit steigendem Atomgewicht des Elementes zu. So gelang es z. B. noch nicht, ein Trityl-cobaloxim zu isolieren. Triphenylsilyl-pyridinato-cobaloxim ist sehr luftempfindlich und zerstellt sich bei tieferer Temperatur als die analogen Verbindungen mit Ge, Sn, Pb. Die Stabilität der Komplexe hängt darüber hinaus noch von der Basenkomponente B und der effektiven Ligandenstärke der Dioxim-Stickstoffatome ab. Vitamin B<sub>12s</sub> verhält sich ähnlich dem Cobaloxim<sub>s</sub>. Die bei der Reaktion von Vitamin B<sub>12s</sub> mit Trialkylzinn- und Dialkylarsen-halogeniden entstehenden Produkte erwiesen sich jedoch als außerordentlich sauerstoff-empfindlich und konnten noch nicht in Substanz gefaßt werden.

Eingegangen am 23. November 1964 [Z 864]

[1] L. Tschugaeff, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 3498 (1907).

[2] G. N. Schrauzer u. J. Kohnle, Chem. Ber. 97, 3056 (1964).

[3] (Co) = Abkürzung für (CoD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>); Py = Pyridin.

[4] Die Zersetzungspunkte sind häufig nur schwer erkennbar und hängen von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab.