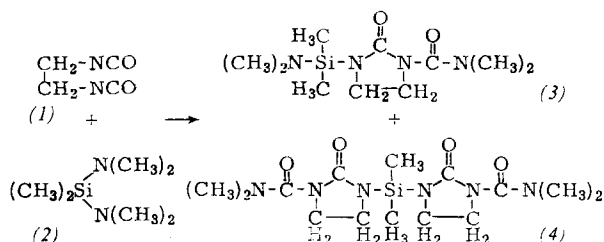


cyanat (1) reagiert mit Dimethyl-bis-(dimethylamino)-silan (2) zu 1-Dimethylcarbamoyl-3-[dimethyl-(dimethylamino)-silyl]-imidazolidin-2-on (3) und Dimethyl-bis-(1-dimethylcarbamoyl-2-oxoimidazolidin-3-yl)-silan (4).



Nach langsamem Eintropfen einer ätherischen Lösung von (1) in eine auf -10°C gekühlte, ätherische Lösung der stöchiometrischen Menge von (2) und Abziehen des Lösungsmittels kann (3) mit ca. 70% Ausbeute von (4) [ca. 20% Ausbeute] abdestilliert werden [(3): $K_p = 108-109^\circ\text{C}/0,1$ Torr, $F_p = 67-69^\circ\text{C}$; (4): $F_p = 172-175^\circ\text{C}$]. Die gut kristallisierenden, solvolyseempfindlichen Verbindungen wurden durch Analyse, IR- und ^1H -NMR-Spektren charakterisiert.

Wird die Reihenfolge des Zusammengebens umgekehrt [(2) zu (1)], dann läßt sich nur sehr wenig (3) isolieren, und neben (4) bilden sich noch nicht endgültig charakterisierte Polymere. Das Ausbeuteverhältnis (3):(4):Polymerem hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab.

Mit wasserfreiem Äthanol reagieren (3) und (4) bei Raumtemperatur quantitativ unter Bildung von 1-Dimethylcarbamoyl-imidazolidin-2-on, $F_p = 126-128^\circ\text{C}$.

Bis-(trimethylsilyl)-methylamin reagiert mit (1) ähnlich wie (2).

Eingegangen am 25. März 1965 [Z 963]

[1] P. L. de Benneville u. M. J. Hurwitz, US-Pat. 2876209 (1959).

[2] O. J. Scherer u. M. Schmidt, Chem. Ber., im Druck.

Organocarborane aus Alkyldiboranen

Von Dr. R. Köster und Dr. M. A. Grassberger

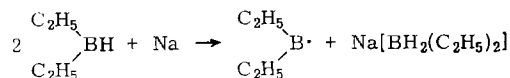
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bei der Darstellung von Alkaliboranaten MBH_4 aus Alkyldiboranen und Alkalimetallen [1] erhält man Organocarborane als Nebenprodukte.

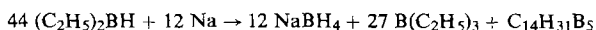
Natrium (2,3 g; 0,1 g-Atom) wird mit Tetraäthylidiboran (28 g; 0,2 Mol) unter Rühren bis zum schwachen Sieden erhitzt (1–2 Std.). Man filtriert vom NaBH_4 ab, wäscht dieses mehrmals mit Hexan und erhält nach Abdestillieren von Lösungsmittel und Triäthylboran ca. 1,5 g einer gelben Fraktion ($K_p = 37-49^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr), die neben oxydationsempfindlichen Organoboranen etwa 15% Organocarborane enthält.

Der Carboran-Anteil ist hier ähnlich zusammengesetzt wie bei der Hydroborierung von Acetylen [2] und bei der Pyrolyse von Alkyldiboranen [3]. Hauptsächlich handelt es sich um C.C-Dimethyl-B-äthyl-Derivate der $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_7$ -Carborane [2] mit den Molgewichten [4] 254, 226 und 198. Die gaschromatographischen Retentionsvolumina stimmen mit denjenigen der durch Hydroborierung von Acetylen gewonnenen Carborane überein. Außerdem findet man Verbindungen mit den Molgewichten [4] 230 und 202, die Alkylderivate des $\text{C}_2\text{B}_5\text{H}_{11}$ [2] sind. Ferner tritt noch ein Carboran mit drei B-Atomen (Molgewicht [4] 174) auf, dessen gaschromatographisches Retentionsvolumen mit dem des 1.5-Dimethyl-2.3.4-triäthyl-1.5-dicarbaovopentaborans(5) [5] übereinstimmt.

Bei der Bildung der Carborane aus Alkyldiboranen dürfte der Entzug von Wasserstoff aus den Borhydriden der erste Schritt sein – analog der Enthalogenierung der Dialkyl-halogenborane [6]:



Die Bildung der B_3C -Gruppierung über Radikal-Zwischenstufen [6] und alle weiteren Schritte zum Aufbau der Carborane sollten wie bei der Enthalogenierung verlaufen. C-Dimethyl-B-pentaäthyl-dicarbaovheptaboran(7) mit Molgewicht 254 entsteht dann aus Tetraäthylidiboran und Natrium nach der Gleichung:



Mit Lithium statt Natrium reagieren die Alkyldiborane wesentlich langsamer. Man erhält die gleichen Carborane, jedoch in geringerer Ausbeute. Salzartige Verbindungen mit mehreren B-Atomen (Carboranate) konnten in keinem Fall nachgewiesen werden. Während somit die Metallboranate – wie früher beschrieben [1] – in reiner Form anfallen, bildet sich offensichtlich kein „kolloidales Bor“ [1].

Eingegangen am 29. März 1965 [Z 955]

[1] R. Köster, DBP 1062227 (28. März 1956), Studiengesellschaft Kohle mbH.; Chem. Abstr. 55, 7776c (1961).

[2] R. Köster u. G. W. Rothermund, Tetrahedron Letters 1965, 777.

[3] R. Köster, W. Larbig u. G. W. Rothermund, Liebigs Ann. Chem. 682, 21 (1965).

[4] Die Molgewichte wurden durch Massenspektrometrie bestimmt (D. Henneberg, Mülheim/Ruhr).

[5] R. Köster u. G. W. Rothermund, Tetrahedron Letters 1964, 1667.

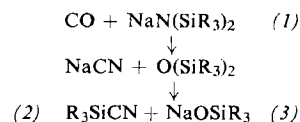
[6] R. Köster u. G. Benedikt, Angew. Chem. 76, 650 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 515 (1964).

Reaktion von Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid mit Kohlenmonoxyd und mit Metallcarbonylen [1]

Von Prof. Dr. U. Wannagat und Dipl.-Chem. H. Seyffert

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz (Österreich)

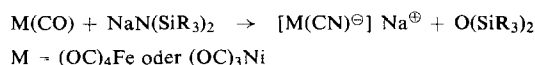
Kohlenmonoxyd reagiert mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid (1) in Benzin oder Benzol bei 80°C und 100 atm mit Ausbeuten $> 80\%$ nach



Die gleichen Produkte entstehen auch bei der Umsetzung von Trimethylsilylcyanid (2) mit Natrium-trimethylsilanolat (3) bei 80°C in Benzol mit 95% Ausbeute. Möglicherweise verläuft also die Reaktion von (1) mit CO über (2) und (3) als Zwischenstufen, wobei (2) als Isonitril reagiert.

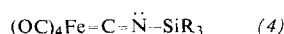
Bei der Reaktion von CO_2 mit (1), die in vielstufigem Ablauf rasch zu $\text{R}_3\text{SiNCNSiR}_3$, $\text{O}(\text{SiR}_3)_2$ und NaOCN führt [2], gelang es, durch Überleiten des CO_2 über geschmolzenes (1) bei 200°C das als Zwischenprodukt auftretende Trimethylsilyl-isocyanat abdestillieren, ehe es mit (1) oder gleichfalls intermediär gebildetem (3) weiterreagieren konnte.

Eisenpentacarbonyl oder Nickeltetracarbonyl reagieren stürmisch mit (1). Dabei wird $\text{O}(\text{SiR}_3)_2$ abgespalten, und es entstehen sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche, Si-freie Carbonylciano-Komplexe des Eisens und Nickels bisher noch nicht aufgeklärter Zusammensetzung. Die vermutete Reaktion

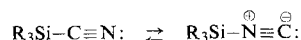


ließ sich indirekt bestätigen, da es gelang, intermediär gebildetes NaOSiR_3 mit ClSiR_3 abzufangen [$\rightarrow \text{NaCl} + \text{R}_3\text{SiOSiR}_3$]

und Tetracarbonyltrimethylsilylisonitril-eisen (4) zu isolieren, das mit der von Seyferth [3] dargestellten Verbindung übereinstimmt.



Unseres Wissens sind die Reaktionen von (1) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder $\text{Ni}(\text{CO})_4$ die ersten Umsetzungen von Metallcarbonylen, bei denen keine Verdrängung des CO, sondern eine Substitution des Carbonylsauerstoffs ohne Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung erfolgt. Die Isolierung von (4) spricht ferner dafür, daß Trimethylsilylcyanid bei der Synthese [3] von (4) aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und R_3SiCN als Isonitril reagiert und daß für diese heutzutage vornehmlich als Cyanid formulierte Verbindung mindestens ein Gleichgewicht



mit leicht wandernder Trimethylsilylgruppe angenommen werden muß.

Eingegangen am 26. März 1965 [Z 952]

[1] 49. Mitteilung zur Chemie der SiN-Verbindungen. – 48. Mitteilung: U. Wannagat, W. Veigl u. H. Bürger, Mh. Chem., im Druck.

[2] U. Wannagat, H. Kuckertz, C. Krüger u. J. Pump, Z. anorg. allg. Chem. 333, 54 (1964).

[3] D. Seyferth u. N. Kahlen, J. Amer. chem. Soc. 82, 1080 (1960).

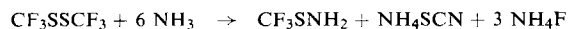
Darstellung und Eigenschaften von Tris-(trifluormethansulphenyl)-amin

Von Dr. Dr. A. Haas, Dr. M. E. Peach und cand. chem. P. Schott

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

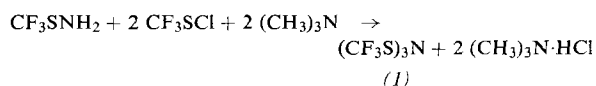
Bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen CF_3SCl und NH_3 im Bombenrohr bei -45°C entsteht CF_3SNH_2 , bei 20°C erhält man $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ [1]. Diese Methode eignet sich jedoch nicht, um beide Verbindungen im präparativen Maßstab herzustellen.

Wir fanden, daß CF_3SNH_2 mit 80% Ausbeute beim Einleiten von CF_3SCl in flüssiges Ammoniak bei -80°C entsteht. Bei der Umsetzung von CF_3SSCF_3 mit NH_3 im Bombenrohr bei Raumtemperatur bilden sich CF_3SNH_2 sowie NH_4SCN und NH_4F :



Stöchiometrische Mengen CF_3SNH_2 und CF_3SCl reagieren in Anwesenheit von Trimethylamin als HCl-Fänger zu $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$.

Analog gelang es erstmals, das Tris-(trifluormethansulphenyl)-amin (1) aus CF_3SCl und CF_3SNH_2 oder $(\text{CF}_3\text{S})_2\text{NH}$ nach



im Bombenrohr, bei 20°C herzustellen.

Die Verbindung ist eine gelbe, an der Luft beständige, in Benzol und Nitrobenzol lösliche Flüssigkeit, die auf Grund von Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen identifiziert wurde. Die ermittelten Dampfdrucke werden durch die Gleichung

$$\log p = 7,55 - 1740/T$$

wiedergegeben. Hieraus wurde ein Siedepunkt von $99,6^\circ\text{C}/760$ Torr extrapoliert, der mit dem gemessenen ($99,0^\circ\text{C}/754$ Torr) gut übereinstimmt. Die Verdampfungswärme errechnete sich zu 7960 cal/Mol . Die Trouton-Konstante beträgt $21,36 \text{ cal/Grad}\cdot\text{Mol}$.

Das im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommene IR-Spektrum zeigt starke Absorptionen bei 1184 cm^{-1} (sst) [2], 1166 (sst), 1135 (sh), 1120 (sst), 844 (st), 757 (st) und 479 (m).

Eingegangen am 7. April 1965 [Z 958]

[1] H. J. Emeléus u. S. N. Nabi, J. chem. Soc. (London) 1960, 1103.

[2] sst = sehr stark, s = stark, m = mittel, sh = Schulter.

Azido-Komplexe von Mangan(II) und Palladium(II) [1]

Von Priv.-Doz. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. K. Feldl und Dr. E. Schuierer

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Bisher wurden nur wenige homogene Azido-Verbindungen der Übergangsmetalle isoliert [2]. Durch Umsetzung von Silberazid mit $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{MnBr}_4]$ in Aceton konnte nunmehr farbloses Tetraazidomanganat(II) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Mn}(\text{N}_3)_4]$ erhalten werden. Die in Wasser und Aceton leicht lösliche Verbindung ist nicht schlagempfindlich. In Übereinstimmung mit seinem tetraedrischen Bau wurde für das $[\text{Mn}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ -Anion nur eine asymmetrische N_3 -Valenzschwingung (ν_3) bei 2062 cm^{-1} (Lösung in Aceton) sowie Paramagnetismus entsprechend fünf ungepaarten Elektronen gefunden.

Aus wäßrigen Lösungen von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und NaN_3 (Molverhältnis 1:4) wurde mit Tetraphenylarsoniumchlorid Triazidopalladat(II) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{Pd}(\text{N}_3)_3]$ ausgefällt; mit dem zweiwertigen Kation $[\text{Fephen}_3]^{2+}$ erhält man rotes unlösliches Tetraazidopalladat(II) $[\text{Fephen}_3][\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$. Die Verbindungen sind diamagnetisch und nicht explosiv; in der Flamme verpuffen sie heftig. Dagegen detoniert das braune unlösliche $\text{Pd}(\text{N}_3)_2$, das beim Versetzen von wäßrigen Palladiumnitratlösungen mit NaN_3 zunächst entsteht, bei Berührung äußerst heftig [3]. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{Pd}(\text{N}_3)_3]$ kristallisiert in braunen Nadeln und ist in Aceton und Chloroform mit gelbroter Farbe leicht löslich; der Salzcharakter der Verbindung ergibt sich aus der Leitfähigkeit in Aceton ($129 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$). Im IR-Spektrum (Lösung in Aceton) treten zwei ν_3 -Azidbanden bei 2069 und 2025 cm^{-1} auf; demnach kann $[\text{Pd}(\text{N}_3)_3]^-$ nicht trigonal-planar gebaut sein [*].

Mit Triphenylphosphin reagieren wäßrige Lösungen von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ und NaN_3 , in denen bereits früher die Ionen $[\text{Pd}(\text{N}_3)_3]^-$ und $[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ vermutet worden waren [4], unter Substitution von Azidoliganden und Bildung der gelben diamagnetischen Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$. Das Auftreten von nur einer Azidbande bei 2033 cm^{-1} (Lösung in Chloroform) spricht für eine trans-planare Struktur dieses unpolaren Komplexes.

Eingegangen am 29. März 1965 [Z 954]

[1] 9. Mitteilung über Pseudohalogeno-Metallverbindungen. – 8. Mitteilung: W. Beck u. K. Feldl, Z. Naturforsch. 20b, 272 (1965).

[2] F. A. Cotton u. M. Goodgame, J. Amer. chem. Soc. 83, 1777 (1961); F. Kröhnke u. B. Sander, Z. anorg. allg. Chem. 334, 66 (1964).

[3] Vgl. auch R. G. Clem u. E. H. Huffman, J. inorg. nuclear Chem. 27, 365 (1965).

[*] Anmerkung bei der Korrektur: Molekulargewichtsbestimmungen in Nitrobenzol deuten auf eine dimere Struktur.

[4] F. G. Sherif u. K. F. Michail, J. inorg. nuclear Chem. 25, 999 (1963).