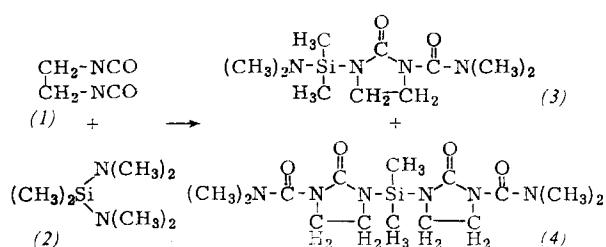


cyanat (1) reagiert mit Dimethyl-bis-(dimethylamino)-silan (2) zu 1-Dimethylcarbamoyl-3-[dimethyl-(dimethylamino)-silyl]-imidazolidin-2-on (3) und Dimethyl-bis-(1-dimethylcarbamoyl-2-oxoimidazolidin-3-yl)-silan (4).



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): $K_p = 108-109^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$, $F_p = 67-69^\circ\text{C}$; (4): $F_p = 172-175^\circ\text{C}$]. Die gut kristallisierenden, solvolyseempfindlichen Verbindungen wurden durch Analyse, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren charakterisiert.

Wird die Reihenfolge des Zusammengesetzen 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

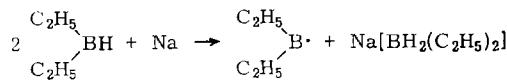
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

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

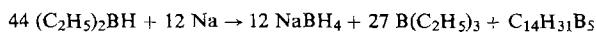
Natrium (2,3 g; 0,1 g-Atom) wird mit Tetraäthylboran (28 g; 0,2 Mol) unter Röhren bis zum schwachen Sieden erhitzt (1-2 Std.). Man filtriert vom NaBH_4 ab, wäscht dieses mehrmals mit Hexan und erhält nach Abdestillieren von Lösungsmittel und Triäthylboran ca. 1,5 g einer gelben Fraktion ($K_p = 37-49^\circ\text{C}/10^{-3}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

Der Carboran-Anteil ist hier ähnlich zusammengesetzt wie bei der Hydroborierung von Acetylenen [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 Acetylenen 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-dicarbaclovopentaborans (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-dicarbaclovoheptaboran (7) mit Molgewicht 254 entsteht dann aus Tetraäthylboran 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]

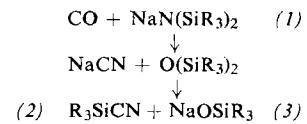
- [1] R. Köster, DBP 1062227 (28. März 1956), Studiengesellschaft Kohle mbH.; Chem. Abstr. 55, 7776c (1961).
- [2] R. Köster u. G. W. Rotermund, Tetrahedron Letters 1965, 777.
- [3] R. Köster, W. Larbig u. G. W. Rotermund, Liebigs Ann. Chem. 682, 21 (1965).
- [4] Die Molgewichte wurden durch Massenspektrometrie bestimmt (D. Henneberg, Mülheim/Ruhr).
- [5] R. Köster u. G. W. Rotermund, 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 Kohlenmonoxid und mit Metallcarbyonen [1]

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

Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Graz (Österreich)

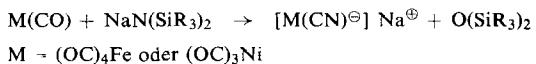
Kohlenmonoxid reagiert mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid (1) in Benzin oder Benzol bei 80°C und 100 atm mit Ausbeuten > 80% nach



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 abzudestillieren, ehe es mit (1) oder gleichfalls intermediär gebildetem (3) weiterreagieren konnte.

Eisenpentacarbonyl oder Nickel-tetracarbonyl reagieren stürmisch mit (1). Dabei wird $\text{O}(\text{SiR}_3)_2$ abgespalten, und es entstehen sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche, Si-freie Carbonylcyanato-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 [$\rightarrow \text{NaCl} + \text{R}_3\text{SiOSiR}_3$]