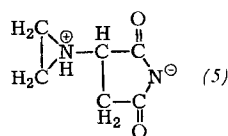


Beim Schmelzen bildet sich unter exothermer Reaktion ein stark vernetztes Polymeres, das unschmelzbar und in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist, leicht in Wasser quillt, durch längeres Erhitzen mit Säuren und Laugen hydrolysiert wird und sich bei 300 °C zersetzt.



N,N'-Polymethylen-bismaleinimide mit den Brückengruppen $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_{12}-$ und $-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$ lagern in gleicher Weise zwei Moleküle Aziridin an, zu zwei sirupösen bzw. einer bei 123–126 °C schmelzenden Verbindung. Bei längerem Erhitzen tritt Polymerisation ein.

Eingegangen am 3. Juni 1965 [Z 10]

- [1] M. Semonsky u. A. Cerny, Chem. Listy 47, 281 (1953).
 [2] J. Cason, Org. Syntheses Coll. Vol. 3, 169 (1955).
 [3] J. Sambeth u. F. Grundschober, Schweizer Patentanmeldung 1508/64 (10. Dez. 1964).
 [4] Die analoge Reaktion mit Maleinsäureestern wurde bereits von H. Bestian et al., DBP 849407 (8. Aug. 1944), festgestellt. Nach P. O. Tawney, R. H. Snyder, P. P. Conger, K. A. Leibbrand, C. H. Stiteler u. A. R. Williams, J. org. Chemistry 26, 21 (1961), lagert sich auch Piperidin an die C=C-Doppelbindung des Maleinimids an.
 [5] E. Allen u. W. Seaman, Analytic. Chem. 27, 540 (1955).

Bindungswinkel in Metallcarbonyl- und -nitrosyl-Verbindungen [1]

Von Priv.-Doz. Dr. W. Beck, Dr. A. Melnikoff [2] und cand. chem. R. Stahl

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Aus dem Verhältnis der absoluten IR-Intensitäten I

$$I = \lim_{c \cdot d \rightarrow 0} \frac{1}{c \cdot d} \int \log(I_0/I)_{\nu} d\nu$$

von symmetrischer (I_s) und asymmetrischer (I_{as}) CO- und NO-Valenzschwingung läßt sich der Winkel zwischen äquivalenten Metall-CO- bzw. Metall-NO-Bindungen ermitteln. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Intensität einer Bande dem Quadrat der Dipolmomentänderung während der Schwingung proportional ist. Dieses Übergangsmoment ergibt sich aus dem Schwingungsbild durch Vektoraddition der äquivalenten Dipolmomentänderungen der CO- oder NO-Bindungen [3]. Für eine Reihe von Metallcarbonyl-Komplexen errechnet sich der Winkel α zwischen den CO-Gruppen und der n-zähligen Achse nach der in der Tabelle in Spalte 3 angegebenen Beziehung; β ist der berechnete

Winkel zwischen zwei benachbarten CO-Gruppen, β_{gef} der aus röntgenographischen und Elektronenbeugungs-Untersuchungen bekannte Wert. Auch für die Pentacarbonylmangan-Verbindungen und $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ resultieren plausible Werte. Für Metallcarbonyl- und -nitrosyle erscheint diese Methode brauchbar, da es sich hier um streng lokalisierte CO- bzw. NO-Valenzschwingungen handelt. Da die errechneten Winkelwerte relativ unempfindlich sind gegenüber kleinen Änderungen von I_{as}/I_s , machen sich Meßfehler bei der Bestimmung von I nur wenig bemerkbar. In grober Näherung läßt sich der Bindungswinkel auch aus dem Verhältnis der Maximalintensitäten abschätzen; so werden z.B. für das tetraedrisch gebaute [7] gasförmige $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ die Winkel OC–Fe–CO und ON–Fe–NO zu 108 ° gefunden.

Eingegangen am 2. Juni 1965 [Z 3]

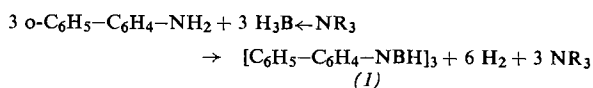
- [1] 8. Mitteilung über spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen. 7. Mitteilung: W. Beck u. K. Lottes, Chem. Ber., im Druck.
 [2] Wir danken der Salters' Company, London, für ein Stipendium (A. M.).
 [3] Vor kurzem wurde von D. Steele nach dieser Methode der Winkel NC–N–CN im Dicyanamid-Ion bestimmt (Quart. Rev. 18, 21 (1964)).
 [4] W. Beck u. R. E. Nitzschmann, Z. Naturforsch. 17b, 577 (1962).
 [5] R. D. Fischer, Spectrochim. Acta 19, 842 (1963).
 [6] K. Noack, Helv. chim. Acta 45, 1847 (1962).
 [7] L. O. Brockway u. J. S. Anderson, Trans. Faraday Soc. 33, 1233 (1937).
 [8] P. Corradini u. G. Allegra, J. Amer. chem. Soc. 81, 2271 (1959).
 [9] A. F. Berndt u. R. E. Marsh, Acta crystallogr. 16, 118 (1963).
 [10] O. S. Mills u. G. Robinson, Acta crystallogr. 16, 758 (1963).

1,2:3,4:5,6-Tris(2,2'-biphenylyl)borazol, trimeres 9,10-Azaboraphenanthen

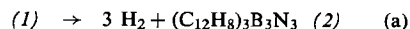
Von Dr. R. Köster, Dr. S. Hattori und Y. Morita

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Aus 2-Aminobiphenyl und Triäthylamin-boran bildet sich oberhalb 60 °C unter H_2 - und Amin-Abspaltung in ca. 90-proz. Ausbeute N,N',N''-Tris(2-biphenylyl)borazol (1).



Erhitzt man die farblosen Kristalle von (1) [$\text{Fp} = 179\text{--}180^\circ\text{C}$; $\nu_{\text{BH}} = 2485$ u. 2540 (Schulter) u. 2250 cm^{-1} ; $\nu_{\text{BN}} = 1400$ u. 1425 cm^{-1} [1]] auf 400 bis 410 °C, so entwickeln sich etwa 80 % der nach Gl. (a) zu erwartenden Menge Wasserstoff.



Verbindung	Symmetrie der $\text{M}(\text{CO})_x$ -Gruppe	$\left(\frac{I_{as}}{I_s}\right)_{\text{ber.}}$	$I_s \cdot 10^{-4}$ [l·Mol ⁻¹ cm ⁻²]	$I_{as} \cdot 10^{-4}$	α [°]	β [°]	β_{gef} [°]
$\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$	C _{3v}	$\frac{\sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha}$	1,39 (A ₁)	11,2 (E) [4]	70	109	109,5 [7]
$[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]^\oplus$			1,52 (A ₁)	14,3 (E) [4]	72	111	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$			4,83 (A ₁)	8,70 (E) [5]	53	88	89 [8]
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$			3,17 (A ₁)	8,88 (E) [5]	60	96	91; 94 [9]
Butadien $\text{Fe}(\text{CO})_3$	„C _{3v} “	$\frac{\sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha}$	2,62	8,69 [6]	61	98	93; 102 [10]
$\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$			2,18 (A ₁)	7,47 (E) [5]	62	77	
$\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ [a]	C _{4v}	$\frac{\sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha}$	0,28 (A ₁) [c]	10,6 (E)	81	88	
$\text{CF}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ [a]			0,15 (A ₁) [c]	11,4 (E)	83	89	
$\text{JMn}(\text{CO})_5$ [a]	C _{2v}	$\frac{\sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha}$	0,66 (A ₁) [c]	9,45 (E)	75	86	
$\text{Co}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ [b]			2,5 (A')	4,4 (A'')	53	106	

[a] Lösung in n-Heptan; [b] Lösung in CCl₄; [c] Totalsymmetrische radiale CO-Valenzschwingung.