

Molekülgröße nach der Verbindung (7) entsprechen sollte. Die Verbindung (6) reagiert bei -78°C mit Siliciumtetrafluorid glatt zu Trifluorsilyl-bis(trimethylsilyl)amin (8), $K_p = 42\text{ }^{\circ}\text{C}/15$ Torr. Alle Versuche, analog mit Siliciumtetrachlorid das in Glimmentladungen^[2] entstandene $(\text{Cl}_3\text{Si})_3\text{N}$ darzustellen, scheiterten bisher; selbst unter schonenden Bedingungen bildete sich stets nur (7).

Eingegangen am 6. März 1967 [Z 464]

[*] Prof. Dr. U. Wannagat, Dipl.-Chem. P. Schmidt und Dipl.-Chem. M. Schulze
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
33 Braunschweig, Pockelsstraße 4

[1] Chemie der SiN-Verbindungen. 72. Mitteilung. – 71. Mitteilung: U. Wannagat, P. Schmidt u. M. Schulze, Angew. Chem. 79, 409 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, Mai-Heft 1967.

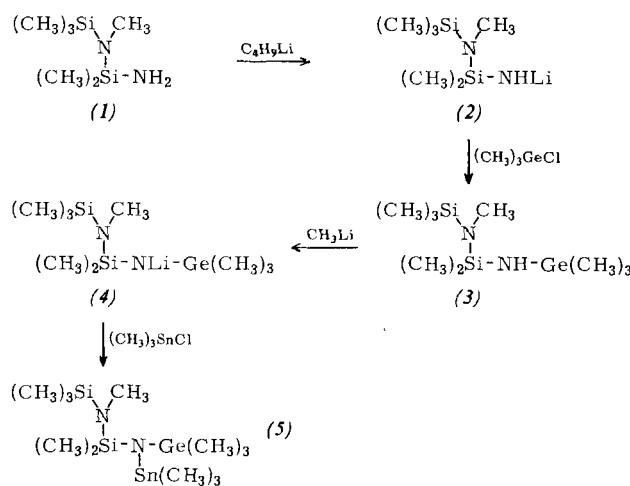
[2] A. Pflugmacher u. H. Dahmen, Z. anorg. allg. Chem. 290, 184 (1957); A. Pflugmacher u. H. Ernst, unveröffentlicht; H. Ernst, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1958.

Synthese eines Germyl-silyl-stannyli-amins

Von O. J. Scherer und D. Biller [*]

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Tris- und Bis-organoelement-amine^[1] gelang uns erstmals die Synthese eines Amins, das am Stickstoff die drei Kohlenstoff-Homologen Silicium, Germanium und Zinn trägt.

[(Trimethylsilyl-methylamino)dimethylsilyl]amin (1)^[2], gelöst in Äther, ergibt bei der Metallierung mit einer Lösung von Butyllithium in Hexan bei -78°C das in diesem Lösungsmittelgemisch gut lösliche Lithium-[(trimethylsilyl-methylamino)dimethylsilyl]amid (2). Seine Umsetzung mit Trimethylchlorgerman bei 0°C in Äther führt mit einer



Ausbeute von 50% [bezogen auf (1)] zum (Trimethylsilyl-methylamino)dimethylsilyl-(trimethylgermyl)amin (3).

Dieses Amin ist eine wasserklare, leicht hydrolysierende Flüssigkeit vom $K_p = 45-47\text{ }^{\circ}\text{C}/0,2$ Torr, die in protonen-inaktiven organischen Lösungsmitteln gut löslich ist. Ihr $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Varian A 60, 60 MHz; 10-proz. Lösung in CCl_4 ; Tetramethylsilan als innerer Standard) zeigt bei $\tau = 9,95$ [$(\text{CH}_3)_2\text{Si}$], 9,92 [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 9,74 (CH_3Ge) und 7,54 (CH_3N) die erwarteten Signale vom vorausberechneten Flächenverhältnis.

Erneute Metallierung von (3) mit ätherischer Methyllithium-Lösung bei -78°C liefert Lithium-[(trimethylsilyl-methylamino)dimethylsilyl](trimethylgermyl)amid (4), das mit Trimethylchlorstannan in Äther bei 0°C zum (Trimethylsilyl-methylamino)dimethylsilyl-(trimethylgermyl)-(trimethylstannyl)amin (5) reagiert. Die Ausbeute beträgt 60% [bezogen auf (3)].

Das Amin (5) ist eine leicht hydrolysierende, in protonen-inaktiven organischen Lösungsmitteln gut lösliche, wasserklare Flüssigkeit, die bei $K_p = 84-86\text{ }^{\circ}\text{C}/0,2$ Torr destilliert werden kann, ohne daß Dismutation eintritt. Seine Zusammensetzung folgt aus Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: scharfe Signale bei $\tau = 9,92$ [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$], 9,73 (CH_3Sn), 9,69 (CH_3Ge) und 7,55 (CH_3N); $J_{117,119\text{Sn}-\text{C}-\text{H}} = 53,0$ und 56,0 Hz. Die gefundenen Flächenverhältnisse stimmen mit den berechneten gut überein.

Eingegangen am 6. März 1967 [Z 461]

[*] Dr. O. J. Scherer und Dipl.-Chem. D. Biller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

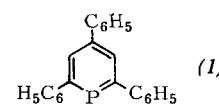
[1] O. J. Scherer u. M. Schmidt, J. organometal. Chem. I, 496 (1964); 3, 156 (1965).

[2] O. J. Scherer, D. Biller u. M. Schmidt, Inorg. nucl. Chem. Letters 2, 103 (1966).

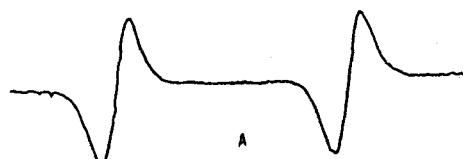
Stabile Anionen-Radikale aus 2,4,6-Triphenylphosphabenzol

Von K. Dimroth und F. W. Steuber [*]

2,4,6-Triphenylphosphabenzol (1) läßt sich zu stabilen Radikalen sowohl oxidieren^[1] als auch reduzieren. Wir berichten hier über drei Reduktionsstufen, die beim Einwirken von

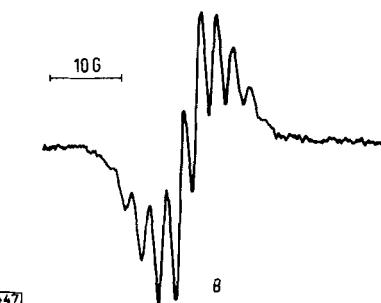


metallischem Kalium in Form eines Kalium-Spiegels oder von Kalium/Natrium-Legierung auf eine Lösung des 2,4,6-Triphenylphosphabenzols in Tetrahydrofuran entstehen. Zunächst erhält man eine grün fluoreszierende Lösung, deren ESR-Spektrum ein Dublett ohne Feinstruktur mit der Phosphorkopplungskonstante $a_P = 32,4$ Gauss zeigt (Abb. A).



Gibt man hierzu eine gleich konzentrierte benzolische Lösung des durch Oxidation entstandenen Radikals ($a_P = 23,2$ Gauss)^[1], so verschwinden die ESR-Signale der beiden Radikale. Nach dem UV-Spektrum ist durch Komproportionierung wieder 2,4,6-Triphenylphosphabenzol entstanden.

Bei weiterem Einwirken von Kalium auf die Lösung des Radikal-Anions ($a_P = 32,4$ Gauss) in Tetrahydrofuran wird die Farbe allmählich tiefrot. Das ESR-Signal verschwindet zunächst, und bei weiterer Reaktion mit Kalium erscheint ein neues Signal (Abb. B).



Durch Zugabe einer Lösung von unverändertem 2,4,6-Triphenylphosphabenzol kommt man mit 0,5 Äquivalenten wieder zu einer Lösung ohne ESR-Signal und mit 2 Äquivalenten zu einer Lösung mit dem Dublett im ESR-Spektrum ($\Delta\mu = 32,4$ Gauss).

2,4,6-Triphenylphosphabenzol vermag also stufenweise drei Elektronen aufzunehmen. Ebenso vermögen die Reduktionsprodukte sie stufenweise wieder abzugeben.

Alle drei Reduktionsstufen (Monoanion-Radikal, nichtradikalisches Dianion und Trianion-Radikal) können unter sorgfältigem Luftausschluß mehrere Tage unverändert aufbewahrt werden.

Eingegangen am 8. Februar 1967 [Z 447]

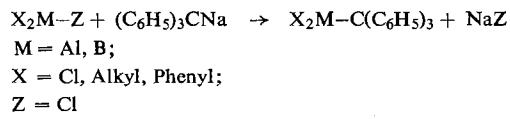
[*] Prof. Dr. K. Dimroth und Dr. F. W. Steuber
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] K. Dimroth, N. Greif, H. Perst u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 58 (1957); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967).

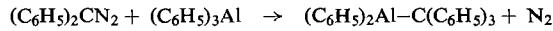
Radikalbildung beim Erhitzen von Tritylaluminium- und Tritylbor-Verbindungen

Von H. Hoberg und E. Ziegler [*]

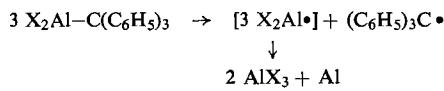
Tritylaluminium- und Tritylbor-Verbindungen sind aus den entsprechenden Aluminium- bzw. Borchloriden mit Triphenylmethylnatrium in Äther zugänglich [**]:



Diphenyl-trityl-aluminium, $(C_6H_5)_2Al-C(C_6H_5)_3$, $F_p = 205^\circ C$ (Zers.) lässt sich auch durch Einwirkung von Diphenyldiazomethan auf Triphenyl-aluminium in Anisol bei $20^\circ C$ gewinnen:



Wie die zentrale C-C-Bindung des Hexaphenyläthans ist die M-C(Trityl)-Bindung der Trityl-aluminium- und -bor-Verbindungen leicht homolytisch spaltbar. Die bei $130^\circ C$ einsetzende Homolyse wird beim farblosen Diphenyl-trityl-aluminium im festen Zustand durch eine intensive Gelbfärbung und durch das ESR-Signal des Triphenylmethyls angezeigt. Bei der Pyrolyse in einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff scheidet sich nach mehrstündigem Erhitzen auf $130^\circ C$ außerdem Aluminium ab, was bei Trialkyl-aluminium erst oberhalb $240^\circ C$ beobachtet wird [1].



Mit einem primären oder sekundären Amin lässt sich das Aluminium-Radikal abfangen und damit die Al-Abscheidung verhindern.



Wird die Pyrolyse in Gegenwart von Pyridinbasen [2] durchgeführt, bilden sich farbige Lösungen, die AlN-Radikale enthalten und deren ESR-Spektren ($20^\circ C$) nicht mehr mit dem des Triphenylmethyls identisch sind. [Das Tritylradikal reagiert bei der Reaktionstemperatur ($130^\circ C$) mit dem Lösungsmittel zu $(C_6H_5)_3CH$. Die Hyperfeinstruktur dieser Spektren ist nur wenig ausgeprägt, so daß sich Zahl und Art der an der Aufspaltung beteiligten Kerne (H, N, Al) nicht festlegen lassen. Bei der Pyrolyse von Trityl-aluminium-dichlorid in

Pyridin erhält man eine tiefblaue Lösung, deren ESR-Spektrum eine Hyperfeinstruktur von 57 Linien zeigt. Das gleiche Spektrum wird sowohl erhalten durch Enthalogenierung mit Natrium als auch durch kathodische Reduktion von $AlCl_3$ in Pyridin [3].

Bei der Pyrolyse von Dialkyl-trityl-bor in Chinolin oder Isochinolin erhält man ebenfalls farbige Lösungen von BN-Radikalen. Die ESR-Spektren zeigen eine Aufspaltung in 10 äquidistante HFS-Linien mit einem gegenseitigen Abstand von 4,10 bzw. 4,17 Gauss, die durch Kopplung des Elektrons mit drei äquivalenten ^{11}B -Kernen gedeutet wird [4]. Die Pyrolyse von Diäthyl-trityl-bor in Gegenwart von Pyridin führt zu einem Radikal, dessen ESR-Signal – anders als bei dem durch Enthalogenierung [4] erzeugten Radikal – eine deutliche 1:1-Aufspaltung von ca. 12,6 Gauss zeigt. Die homolytische Spaltung der Trityl-aluminium- und -bor-Verbindungen gelingt auch schon bei Raumtemperatur durch Photolyse [5]. Bei Bestrahlung von Trityl-aluminium-dichlorid in Gegenwart von Pyridin wird auch hier die 57-Linien-Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum beobachtet.

Eingegangen am 14. März 1967 [Z 472]

[*] Dr. H. Hoberg und Dr. E. Ziegler
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[**] Nach dieser Methode sind schon 1963 von G. Benedikt Diphenyl-tritylbor, $F_p = 99-101^\circ C$, und 1964 von H. Lehmkuhl Diäthyl-tritylaluminium, $F_p = 114-115^\circ C$, hergestellt worden. (Persönliche Mitteilung 1967.)

[1] K. Ziegler, K. Nagel u. W. Pfohl, Liebigs Ann. Chem. 629, 210 (1960).

[2] R. Köster, G. Benedikt u. H. W. Schröter, Angew. Chem. 76, 649 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 514 (1964).

[3] E. Ziegler, G. Fuchs u. H. Lehmkuhl, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[4] R. Köster, H. Bellut u. E. Ziegler, Angew. Chem. 79, 241 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 255 (1967).

[5] Hg-Hochdrucklampe Philips HPK 125 W.

Komplexverbindungen mit stationärem und oszillierendem Akzeptor

Von H. Schmidbaur und W. Wolfsberger [*]

Steht in einer Komplexverbindung ein Akzeptormolekül A mit einer freien Koordinationsstelle einem Donatormolekül mit zwei räumlich benachbarten basischen Zentren B gegenüber [1], so sollte sich A nicht mit der Bildung einer Bindung zu einer der beiden Donatorstellen B begnügen, sondern abwechselnd mit beiden basischen Zentren in Beziehung treten [2].

Im Bis-trimethylphosphinido-dimethylsilan (1) haben wir jetzt einen zweizähnigen Liganden gefunden, an dem sich dieses Phänomen beobachten lässt. (1), dargestellt aus Dimethylsilylendiazid und Trimethylphosphin über die Zwischenstufe eines Trimethylphosphinido-dimethylsilylazids (2), bildet sowohl mit Trimethylaluminium als auch mit Trimethylgallium stabile 1:1-Komplexe (3) bzw. (4).

