

Molekülgröße nach der Verbindung (7) entsprechen sollte. Die Verbindung (6) reagiert bei -78°C mit Siliciumtetrafluorid glatt zu Trifluorsilyl-bis(trichlorsilyl)amin (8), $K_p = 42^{\circ}\text{C}/15$ 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.

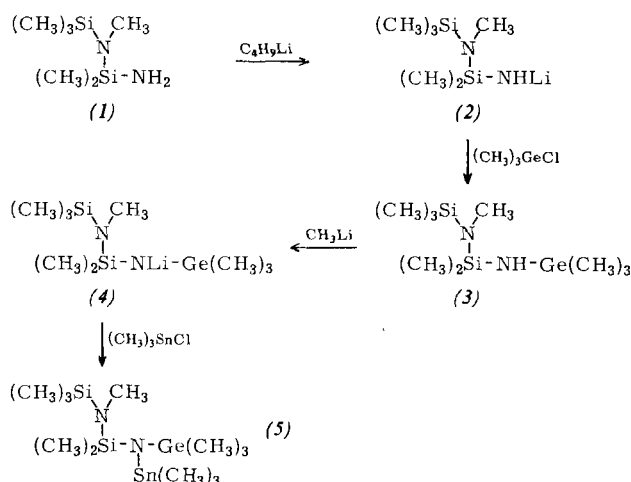
[2] A. Pflugmacher u. H. Dahmen, Z. anorg. allg. Chem. 290, 184 (1957); A. Pflugmacher u. H. Ernst, unveröffentlicht; H. Ernst, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1958.

Synthese eines Germyl-silyl-stannyl-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 $K_p = 45-47^{\circ}\text{C}/0,2$ Torr, die in protonen-inaktiven organischen Lösungsmitteln gut löslich ist. Ihr ^1H -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 $K_p = 84-86^{\circ}\text{C}/0,2$ Torr destilliert werden kann, ohne daß Dismutation eintritt. Seine Zusammensetzung folgt aus Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und ^1H -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

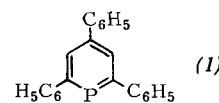
[1] O. J. Scherer u. M. Schmidt, J. organometal. Chem. 1, 496 (1964); 3, 156 (1965).

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

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

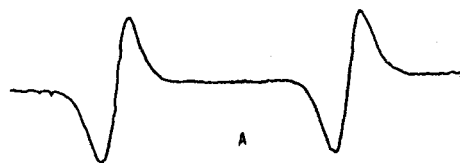
Von K. Dimroth und F. W. Steuber[*]

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).

