

mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden einmal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die anschließende Destillation ergab 41 g (79 %) Benzaldehyd.

Das Verfahren kann auf andere aromatische Nitrile angewendet werden. Wie weit dabei der Einfluß des Lösungsmittels oder der Substituenten berücksichtigt werden muß, ist Gegenstand einer weiteren Untersuchung.

Über das Zustandekommen des Passivierungseffekts sind vorerst keine Aussagen möglich. Die Menge des zur Passivierung benötigten Nitrils hängt von der Menge Raney-Nickel und von der Art des Nitrils ab. α,β -Ungesättigte und aromatische Nitrile hemmen die Auflösung des Raney-Nickels am stärksten. Möglicherweise kommt die Passivierung also durch π -Komplex-Bildung an der CN-Gruppe zustande. Komplexe dieser Art sind bereits beschrieben worden^[1].

Eingegangen am 9. November und 11. Dezember 1967 [Z 679]

[*] Dr. P. Tinapp
Pharmazeutisches Institut der Universität
53 Bonn, Kreuzbergweg 26

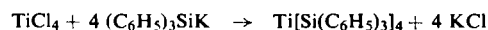
[1] W. Z. Heldt, J. organometallic Chem. 6, 292 (1966).

Verbindungen mit Si—Ti-Bindungen

Von E. Hengge und H. Zimmermann[*]

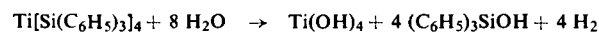
Verbindungen mit bisher nicht bekannten Si—Ti-Bindungen erhielten wir durch Reaktion von Triphenylsilylkalium mit Titanhalogeniden. Die Stabilität der Si—Ti-Bindung wird durch Neopentanstrukturen, die bei Verbindungen der 4. Hauptgruppe besonders stabil sind oder durch π -gebundene Substituenten am Titan wesentlich unterstützt.

Ein charakteristisches Beispiel ist die Bildung von Tetrakis(triphenylsilyl)titan aus TiCl_4 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiK}$:



Man tropft ätherische Lösungen von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiK}$ und TiCl_4 gleichzeitig unter Rühren bei 0°C in Äther. Nach Rühren über Nacht wird auf ein Gemisch aus Eis und 2 N HCl gegossen, Äther und Wasser werden abgetrennt, und der Niederschlag wird nach Waschen mit Methanol/Wasser und Äther aus Xylol umkristallisiert (Ausbeute 44 %).

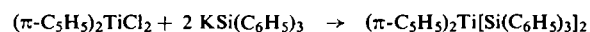
Tetrakis(triphenylsilyl)titan ist eine weißgelbe Substanz, die bei 395–400°C unter Zersetzung schmilzt. Sie ist sehr schwer löslich in Xylol, Toluol und Benzol, in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Ihre besondere Stabilität dürfte vor allem in der starken Abschirmung durch die Phenylgruppen in der Neopentanstruktur und in der hohen Symmetrie begründet sein. WäBriges Alkali zersetzt die Verbindung langsam unter H_2 -Entwicklung:



Die entwickelte Wasserstoffmenge entspricht der berechneten ($\text{Si}:\text{H}_2 = 1:1$).

Das IR-Spektrum zeigt neben den üblichen CH_2 , Phenyl- und Si-Phenyl-Banden eine neue Bande bei 900–940 cm^{-1} . Diese Schwingung hängt möglicherweise mit dem Neopentangerüst zusammen, da bei ähnlichen Verbindungen wie $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_4\text{Si}$ ähnliche Banden auftreten.

Mit $\text{Cl}_2\text{Ti}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ reagiert $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiK}$ ebenfalls unter Bildung einer Si—Ti-Bindung:



Die Reaktion führt man in Diglym (Diäthylenglykol-dimethyläther) unter Eiskühlung aus. Die entstehende rotbraune Lösung wird eingedampft und mit Chloroform extrahiert.

Mit Pentan fällt man das gelbe Bis(triphenylsilyl)di(π)cyclopentadienyltitan aus. Reinigung durch Sublimation bei 280°C, Ausbeute 35 %.

Eingegangen am 30. November 1967 [Z 682]

[*] Prof. Dr. E. Hengge und Dipl.-Ing. H. Zimmermann
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
A-8010 Graz (Österreich), Rechbauerstraße 12

Bildung von 3,4-Diaza-1,3,5-hexatrienen aus Alkenylaminen und Diazoalkanen

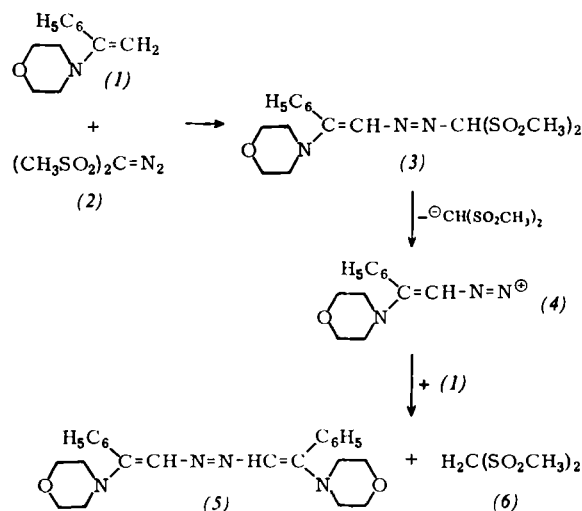
Von U. Schöllkopf, E. Wiskott und K. Riedel[*]

Alkenylamine scheinen mit gewöhnlichen Diazoalkanen nicht oder nur äußerst träge zu reagieren^[1]. Wir haben gefunden, daß sie sich dagegen bereitwillig mit solchen Diazoalkanen umsetzen, die ausgesprochenen Diazoniumcharakter besitzen. Unter Übertragung der DiazoGruppe und anschließender Kupplung entstehen dabei 3,4-Diaza-1,3,5-hexatriene.

Läßt man beispielsweise Dimesyldiazomethan (2) in Chloroform bei Raumtemperatur 24 Std. mit zwei Äquivalenten α -Morpholinostyrol (1) reagieren, so bildet sich neben Dimesylmethan (6) (84 % Ausbeute) mit ca. 65 % Ausbeute 1,6-Dimorpholino-1,6-diphenyl-3,4-diaza-1,3,5-hexatrien (5), $\text{Fp} = 210\text{--}212^\circ\text{C}$ (Zers.) aus Chloroform oder Tetrahydrofuran mit Methanol gefällt; NMR (DCCl_3 , τ): 2,6 (m, 10 H); 3,16 (s, 2 H); 6,3 (q, 8 H); 7,0 (q, 8 H); UV (λ_{max} , m μ , CH_3OH bzw. C_6H_{12}): 261 bzw. 254 (8800), 431 bzw. 401 (28000)^[2].

Zur Isolierung engt man weitgehend ein, filtriert und fällt (5) aus der Mutterlauge mit Methanol. Wie (2) reagieren auch Bis(benzolsulfonyl)diazomethan und Nitrodiazoessigsäure-äthylester^[3], nicht aber Diazoessigsäure-äthylester selbst oder Diphenyldiazomethan.

Vermutlich bildet sich aus (1) und (2) zunächst die Azoverbindung (3), die dann — möglicherweise $\text{S}_{\text{N}}1$ -artig über das Vinyl Diazoniumion (4)^[4] — mit einem zweiten Molekül α -Morpholinostyrol (1) zu (5) und (6) weiterreagiert.



Wie die verhältnismäßig einfachen NMR- und Elektronenspektren nahelegen, wird von den sechs für (5) denkbaren Stereoisomeren nur eines gebildet; eine Zuordnung konnte noch nicht getroffen werden.

In 2 N HCl löst sich (5) unter Verschiebung von λ_{max} von 261 auf 248 m μ und von 431 auf 346 m μ . Die Protonierung erfolgt wahrscheinlich an den Stickstoffatomen der Morpholinoreste, wo nach der HMO-Rechnung^[5] die größte π -