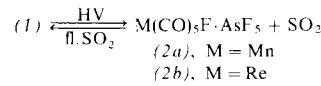


Die Verbindungen (1) wurden durch Elementaranalyse und ihre IR-Spektren charakterisiert. Die CO-Valenzschwingungen sind wegen der positiven Ladung am Zentralatom nach höheren Wellenzahlen verschoben. Das gleiche trifft, verglichen mit neutralen Komplexen, für die Banden des SO₂-Liganden zu. Aufgrund der positiven Ladung ist der Ligand nur durch die Donorwirkung eines freien Elektronenpaares gebunden; aus der Lage der SO-Schwingungen kann geschlossen werden, daß kaum Rückbindung erfolgt. Die SO-Banden von (1) erscheinen zwar im gleichen Bereich wie die von F₅Sb-OSO^{2-a}, es sind jedoch bereits kationische Ru-SO₂-Komplexe mit S-Koordination bekannt^[2b], deren SO-Banden ebenfalls in diesem Bereich liegen. Daher ist auch für (1) eine Bindung des SO₂-Liganden über den Schwefel wahrscheinlich.

(1a) zersetzt sich im Hochvakuum (HV) rasch bei Raumtemperatur, das stabilere (1b) bei 40–50°C:

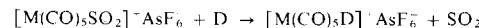


Die Reaktion ist reversibel. Die Verbindungen (2) lösen sich quantitativ in flüssigem SO₂ unter Rückbildung von (1).

Aus den IR-Spektren geht hervor, daß den Verbindungen (2) eine verbrückte Struktur (CO)₅M·F·AsF₅ (wie sie auch in Re(CO)₅F·ReF₅ vorliegt^[3]) zukommt. Im CO-Bereich findet man die für C_{4v}-Symmetrie erwarteten drei Banden, die Werte für (2a) fügen sich gut in die Reihe Mn(CO)₅X·AlX₃ (X = Cl, Br, J)^[4] ein.

Die Addukte (2) sind demnach als Carbonylfluoride anzusehen. Nur wenige Vertreter dieser Verbindungsklasse sind bisher bekannt, und sie sind schwieriger als die oben genannten Spezies darzustellen. Während beim Rhenium nur Re(CO)₅F·ReF₅^[3] und Re(CO)₅F als gesichert gelten^[5], waren Mangancarbonylfluoride bisher unbekannt.

Unsere Untersuchungen zeigen, daß SO₂ in (1) nur sehr schwach gebunden ist. Gibt man zu Lösungen von (1) Liganden D mit stärker ausgeprägten Donoreigenschaften, so lassen sich die entsprechenden [M(CO)₅D]⁺-Salze isolieren:



Auf diese Weise konnten wir bisher Derivate mit D = NSF₃, N₄S₄, PF₂N(CH₃)₂, OH₂, CH₃OH und OC(CH₃)₂ gewinnen^[6]. Versuche zur Erweiterung der Reaktion auf andere Liganden D (die höheren Homologen As, Sb, Se, Te) sowie auf andere Übergangsmetalle sind im Gange.

Arbeitsvorschrift:

Äquimolare Mengen M(CO)₅Br und AgAsF₆ werden 20 h bei Raumtemperatur in SO₂ gerührt (etwa 10 mmol in 5 ml Lösung). Das ausgefallene AgBr wird abfiltriert, das Lösungsmittel bei Normaldruck abgedampft. Zurück bleiben die reinen Verbindungen (1a) (braungelb) bzw. (1b) (hellgelb). Während die Elementaranalyse von (1a) stets einen SO₂-Gehalt < 1 ergab (die Gewichtszunahme bei der Synthese entsprach jedoch der angegebenen Formel), wurde von (1b) eine exakte Analyse erhalten.

Im dynamischen Vakuum spaltet (1a) innerhalb von 36 h, (1b) bei 40–50°C innerhalb von 20 h quantitativ SO₂ ab. Es entstehen gelbes (2a) (Zers. ab 107°C) bzw. farbloses (2b) (Zers. ab 175°C)^[7].

Eingegangen am 26. Mai 1975 [Z 262]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 55853-06-0 / (1b): 55853-08-2 / (2a): 55853-09-3 /
(2b): 55853-10-6.

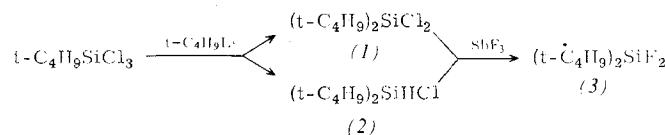
- [1] R. Mews u. O. Glemser, Angew. Chem. 87, 208 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 186 (1975).
- [2] a) J. W. Moore, H. W. Baird u. H. B. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1358 (1968); b) L. H. Vogt Jr., L. Katz u. S. E. Wiberley, Inorg. Chem. 4, 1157 (1965).
- [3] D. M. Bruce, J. H. Holloway u. D. R. Russell, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 321.
- [4] M. Pankowski, B. Demerseman, G. Bouquet u. M. Bigorgne, J. Organometal. Chem. 35, 155 (1972).
- [5] T. A. O'Donnell, K. A. Phillips u. A. B. Waugh, Inorg. Chem. 12, 1435 (1973).
- [6] C. S. Liu, R. Frobose, R. Mews u. O. Glemser, noch unveröffentlicht.
- [7] IR-Spektren (Nujol): (1a): 2167 ss, 2061 sst, 2040 st (ν_{CO}); 1311/1305 st, 1119 cm⁻¹ m (ν_{SO₂}). – (1b): 2177 s, 2059 sst, 2025 st (ν_{CO}); 1313/1307 st, 1114 cm⁻¹ m (ν_{SO₂}). – (2a): 2167 ss, 2075 sst, 2040 st (ν_{CO}); 725 sst, 710 m, 676 cm⁻¹ m (ν_{AsF}). – (2b): 2175 ss, 2059 sst, 2019 st (ν_{CO}); 730 st, 712 m, 675 cm⁻¹ m (ν_{AsF}).

Synthese von Tri-tert.-butylsilanen^[1]

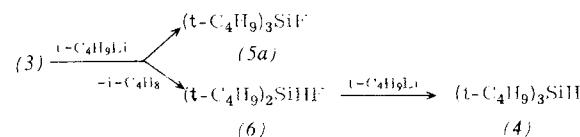
Von Manfred Weidenbruch und Walter Peter^[*]

Tri-tert.-butylsilane gelten unter sterischen und elektronischen Aspekten als potentielle Ausgangsverbindungen für die noch nicht realisierte Erzeugung langlebiger Organosilyl-Radikale^[2] oder für den Nachweis von Silicium-Ionen^[3]. Obgleich Mono- und Di-tert.-butylsilane aus den Arbeiten von Sommer et al.^[4, 5] seit nahezu dreißig Jahren bekannt sind, blieben Versuche zur Synthese der trisubstituierten Derivate bisher erfolglos.

Wir haben gefunden, daß bei der Umsetzung von tert.-Butyltrichlorsilan^[4] mit tert.-Butyllithium in Heptan neben Di-tert.-butyldichlorsilan^[5] (1) auch variierende Mengen an Di-tert.-butylchlorsilan (2) und Isobuten entstehen. (1) und (2) ergeben beim Erhitzen mit Antimontrifluorid einheitlich Di-tert.-butyldifluorsilan (3). Diese Reaktion, die unter Mitbildung von Antimon und Fluorwasserstoff abläuft, bietet zugleich eine einfache Methode zur Überführung von Si—H- in Si—F-Bindungen, die im Hinblick auf Zugänglichkeit und Handhabung des Fluorierungs-Agens vorteilhafter als die üblichen Methoden erscheint.



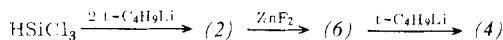
Durch erneute Einwirkung von tert.-Butyllithium auf (3) gelang uns erstmals^[6] die Synthese von Tri-tert.-butylsilanen:



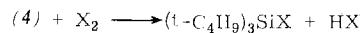
Hauptprodukt ist nicht das Fluorsilan (5a), sondern das Hydrogensilan (4), wobei die Produktverteilung nahezu unabhängig vom Molverhältnis der Reaktanden ist. Dieser Befund und die nur zu Beginn der Umsetzung auftretende Isobutlenentwicklung machen wahrscheinlich, daß neben der langsamen Transalkylierung unter Bildung von (5a) intermedial Di-tert.-butylfluorsilan (6) entsteht, das schnell zum Tri-tert.-butylsilan (4) weiterreagiert.

[*] Prof. Dr. M. Weidenbruch und Dr. W. Peter
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

Trotz guter Ausbeuten an (4) und (5a) ist die angegebene Reaktionsfolge unwirtschaftlich in bezug auf die Organolithium-Komponente und erfordert aufwendige Trennoperationen. Als Alternative, die diese Schwierigkeiten vermeidet und zugleich die erhöhte Reaktivität von Hydrogensilanen nutzt, bietet sich ein von Trichlorsilan ausgehender Syntheseweg an. Während zur Bildung von (1) aus SiCl_4 zwei Reaktionsschritte und Temperaturen um 70°C erforderlich sind^[5], ergibt HSiCl_3 mit tert.-Butyllithium ohne Erhitzen sofort das Disubstitutionsprodukt (2). Dieses lässt sich mit Zinkfluorid glatt zu (6) fluorieren, das sich mit weiterem tert.-Butyllithium schneller als (3) zu reinem (4) umsetzt.



Der Elektronendruck der neun β -ständigen Methylgruppen auf die Si—H-Bindung in (4) äußert sich nicht nur in $\nu(\text{SiH})$, das mit 2078 cm^{-1} den bisher niedrigsten Wert aller Organomonosilane aufweist, sondern auch im Verhalten gegenüber Elektrophilen. Mit Halogenen bilden sich trotz der sterischen Erschwerung teilweise schon bei tiefer Temperatur die entsprechenden Tri-tert.-butylhalogensilane (5b) bis (5d).



- (5b), X = Cl; -30°C
- (5c), X = Br; -30°C
- (5d), X = J; 60°C

Tabelle 1. Dargestellte Di- und Tri-tert.-butylsilane.

Verbindung	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]
tBu ₂ SiHCl (2)		168	1.08 (s, CH_3) 4.23 (s, SiH)
tBu ₂ SiHF (6)		129.5	1.05 (s, CH_3) 4.17 (d, SiH) [a]
tBu ₂ SiF ₂ (3)		129	1.06
tBu ₃ SiH (4)	33–34	145/100	1.11 (s, CH_3) 3.37 (s, SiH)
tBu ₃ SiCl (5b)	116–118		1.19
tBu ₃ SiBr (5c)	165–168		1.20
tBu ₃ SiJ (5d)	221		1.24

[a] $J_{\text{HF}} = 48\text{ Hz}$.

Die Konstitution der Tri-tert.-butylsilane ist durch Elementaranalyse, Massen- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gesichert.

Tri-tert.-butylsilan (4):

Zu 21 g (0.13 mol) (6) gibt man unter Argon 120 ml einer Lösung von 0.15 mol tert.-Butyllithium in Pentan, das langsam bei Zugabe von 120 ml Heptan abdestilliert wird. Das Reaktionsgemisch wird 100 h unter Röhren und Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen des Heptans werden alle bis $70^\circ\text{C}/0.5$ Torr flüchtigen Produkte vom ausgefallenen LiF abgezogen. Fraktionierende Destillation (Spaltrohrkolonne) ergibt 18 g (70%) (4), $K_p = 145^\circ\text{C}/100$ Torr, das zu farblosen Kristallen, Fp = 33–34°C, erstarrt.

Analog werden aus 20 g (0.11 mol) (3) und 0.22 mol tert.-Butyllithium 17 g eines 4:1-Gemisches von (4) und (5a) erhalten, aus dem sich 12 g reines (4) isolieren lassen.

Eingegangen am 27. Mai 1975 [Z 264]

CAS-Registry-Nummern:

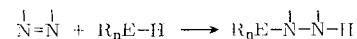
(1): 18395-90-9 / (2): 56310-18-0 / (3): 558-63-4 / (4): 18159-55-2 /
(5a): 56348-27-7 / (5b): 56348-24-4 / (5c): 56348-25-5 /
(5d): 56348-26-6 / (6): 56348-23-3.

- [1] Silicium-Verbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechselwirkungen. 3. Mitteilung. Vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung in Düsseldorf, 8. April 1975. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: M. Weidenbruch, W. Schiffer, G. Hägle u. W. Peters, J. Organometal. Chem. 90, 145 (1975).
- [2] G. D. Mendenhall, D. Griller u. K. U. Ingold, Chem. Br. 10, 248 (1974).
- [3] Übersicht: R. J. P. Corru u. M. Henner, J. Organometal. Chem. 74, 1 (1974).
- [4] L. J. Tyler, L. H. Sommer u. F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 69, 981 (1947).
- [5] L. J. Tyler, L. H. Sommer u. F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, 2876 (1948).
- [6] Anmerkung bei der Korrektur (8. 8. 1975): Tri-tert.-butylsilan (4) wurde inzwischen auch aus der Reaktion von $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{SiCl}_3$ mit $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ in 10% Ausbeute isoliert, als unbeabsichtigt das Lösungsmittel Cyclohexan verdampfte: E. M. Dexheimer u. L. Spialter, Tetrahedron Lett. 1975, 1771.

Addition von P—H-, As—H- und Sb—H-Funktionen an eine N=N-Doppelbindung^[1]

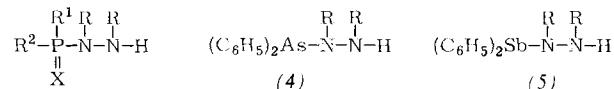
Von Karl-Heinz Linke und Wilfried Brandt^[*]

Die Addition von Element-Wasserstoff-Funktionen an Stickstoff-Stickstoff-Doppelbindungen ermöglicht die Synthese elementsubstituierter Hydrazine^[2]:



Mit E = Element der V. Hauptgruppe waren derartige Reaktionen bisher nur vom Stickstoff^[3] und in einem Fall vom Phosphor (Addition von Phosphorigsäurediäthylester an Azo-dicarbonsäurediäthylester) bekannt^[4].

Es ist uns jetzt gelungen, auch die P—H-Funktion von Diphenylphosphinigsäure, Diphenylthiophosphinigsäure sowie Phenylphosphonigsäuremonomethylester, die As—H-Funktion von Diphenylarsan und die Sb—H-Funktion von Diphenylstibian an die N=N-Doppelbindung des Azoesters unter Bildung der substituierten Hydrazine (1) bis (5) zu addieren:



- (1), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{O}$
- (2), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{S}$
- (3), $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{OCH}_3$, $\text{X} = \text{O}$

Die Reaktionspartner (Molverhältnis 1:1) werden in Benzol, Methylenchlorid oder Diäthyläther bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei man zur Vermeidung von Redoxreaktionen die Lösung des Azoesters, der auch als Oxidationsmittel fungieren kann, zur Lösung der Phosphor-, Arsen- oder Antimonverbindung tropft. Die Empfindlichkeit des Arsans und Stibans sowie der As- und Sb-substituierten Hydrazine gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit erfordert inerte Bedingungen in einer geschlossenen Apparatur. Die Umsetzung des Stibans

[*] Prof. Dr. K.-H. Linke und Dipl.-Chem. W. Brandt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln 41, Greinstraße 6