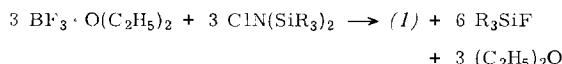


Durch tropfenweise Vereinigung von $\text{ClN}(\text{SiR}_3)_2$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ im Molverhältnis 1:1 bei -10°C , Abziehen der leichten flüchtigen Umsetzungsprodukte und Sublimation des Rückstandes bei $70^\circ\text{C}/50$ Torr erhält man 1,3,5-Trichlor-2,4,6-trifluorborazin (1) in 50% Ausbeute, $\text{Fp}=97^\circ\text{C}$ (nach Umkristallisieren aus Pentan).



Bei dieser Reaktion wird in geringem Maße auch die Stickstoff-Halogen-Bindung des Silylamins gespalten, denn als Nebenprodukte ließen sich die am Stickstoff teilweise silylierten Borazine $\text{B}_3\text{F}_3\text{N}_3\text{Cl}_2\text{SiR}_3$ und $\text{B}_3\text{F}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{SiR}_3)_2$ massenspektroskopisch nachweisen.

Leitet man gasförmiges BF_3 bei Raumtemperatur in eine 25proz. Lösung von $\text{BrN}(\text{SiR}_3)_2$ in CCl_4 , so wird nach analoger Aufarbeitung des Reaktionsgemisches (mehrmalige Sublimation bei $50^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr) 1-Brom-3,5-bis(trimethylsilyl)-2,4,6-trifluorborazin (2) in 16% Ausbeute erhalten, $\text{Fp}=50^\circ\text{C}$. Die Bildung eines *N*-Tribrom- oder -Dibromderivates konnte nicht beobachtet werden; als Nebenprodukt ließ sich lediglich $\text{B}_3\text{F}_3\text{N}_3(\text{SiR}_3)_3$ ^[4] abtrennen.

(1) und (2) bilden farblose Kristalle, die mit Wasser heftig reagieren; im Falle von (1) verläuft die Hydrolyse explosionsartig. Bei Feuchtigkeitsausschluß sind beide Verbindungen hingegen unbegrenzt haltbar. Ihre Zusammensetzung und Struktur wurden durch Elementaranalyse, Massen-, IR-, Raman- und NMR(^{11}B , ^{19}F , ^1H)-Spektren gesichert. Das IR-Gasspektrum von (1) zeigt die vBN-Hauptbande (1466 cm^{-1}) in dem für *B*-Trifluorborazine üblichen Bereich^[5].

Eingegangen am 4. Juli 1975 [Z 287]

- [1] N. Wiberg, F. Raschig u. K. H. Schmid, J. Organometal. Chem. 10, 29 (1967).
- [2] P. I. Paetzold, Z. Anorg. Allg. Chem. 326, 47 (1963); J. G. Haasnoot u. W. L. Groeneveld, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 597 (1967).
- [3] R. E. Bailey u. R. West, J. Organometal. Chem. 4, 430 (1965).
- [4] G. Elter, O. Glemser u. W. Herzog, Chem. Ber. 105, 115 (1972).
- [5] A. Meller, Organometal. Chem. Rev. 2, 1 (1967).

Darstellung von $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2](\text{ClO}_4)_2$ durch Oxidation von $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$ ^[1]

Von Dieter Kummer und Tarimala Seshadri^[*]

Durch Umsetzung von $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$ mit Methanol erhielten wir den ersten kationischen Bis(2,2'-bipyridyl)-Komplex des Siliciums $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{bipy}_2]\text{Cl}_2$ ^[2]. Seine Eigenschaften, vor allem seine solvolytische Beständigkeit, machten die Kenntnis weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse wünschenswert.

Durch Umsetzung von $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$ (grünes Isomer^[3]) mit Chlor ist uns jetzt die Darstellung von $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]\text{Cl}_2$ gelungen. Diese ebenfalls ungewöhnlich solvolysebeständige Verbindung lässt sich in methanolischer Lösung durch Ionenaustausch in das wenig lösliche $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2](\text{ClO}_4)_2$ (1) überführen, das in Form farbloser Kristalle isoliert wird. Die Elementaranalyse stimmt mit den berechneten Werten überein. Leitfähigkeits- und Molekulargewichtsmessungen (kryoskopisch) weisen den ionischen Aufbau und das Vorliegen eines 1:2-Elektrolyten in Methanol und Wasser nach^[4]. In frischen Lösungen ist kein Chlorid, wohl aber Perchlorat in der erwarteten Menge nachweisbar. ClO_4^- -Ionen liegen auch in der Festsubstanz vor (IR-Spektrum). Die Verbindung ist daher aus dem

$[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]^{2+}$ -Kation und ClO_4^- -Anionen aufgebaut. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum geht die oktaedrische Struktur des Kations mit *cis*-Konfiguration der beiden Chloratome hervor (vgl. ^[2]).

Die Struktur des Komplexes ist von Bedeutung im Hinblick auf die bis vor kurzem unbekannte Struktur des grünen $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$. Da dessen Chlorierung als einfache Elektronenübertragungsreaktion ohne Veränderung der Atomanordnung ablaufen sollte, lässt die Struktur von $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]^{2+}$ den Schluß zu, daß auch $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$ ein *cis*-oktaedrischer Komplex ist. Dies konnte inzwischen durch Röntgen-Strukturanalyse des grünen $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$ bestätigt werden^[5].

Bemerkenswert ist die solvolytische Stabilität des Kations von (1), in die auch die SiCl-Gruppen eingeschlossen sind. Lösungen in Methanol sind bei 25°C über Wochen beständig. Erst innerhalb von Monaten entsteht $[\text{Si}(\text{OMe})_2\text{bipy}_2]^{2+}$ (vgl. ^[2]). Temperaturerhöhung beschleunigt den Vorgang.

In wässriger Lösung bildet sich erst innerhalb einiger Stunden merkbar $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{bipy}_2]^{2+}$ ^[2]; die vollständige Umsetzung erfordert mehrere Tage.

In saurer Lösung verhält sich (1) ebenso, während OH^- -Ionen im Überschuss (> 2 Äquivalente) sofort bipy freisetzen. Mit äquivalenten Mengen Base, z. B. NaOCH_3 , lässt sich eine Substitution der SiCl-Gruppen unter Erhaltung des Komplexations erreichen.

Arbeitsvorschrift:

Zur Aufschämmung von 1.54 g (3.74 mmol) grünem $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$ (aus $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + 3$ bipy^[6]) in CH_2Cl_2 werden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit 0.5 g (6.6 mmol) Chlor kondensiert. Beim Auftauen unter Röhren tritt langsam Entfärbung unter Bildung eines gelblichen Produktes ein. Nach mehrstündigem Röhren wird das CH_2Cl_2 abgezogen, das Reaktionsprodukt ($[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]\text{Cl}_2$) in Methanol gelöst und auf eine Perchlorat-Ionenaustrauschersäule (Merck Lewatit MP 5080) gegeben. Anschließend werden aus der Methanol-Lösung mit Äther feine farblose Kristalle von (1) gefällt. Zersetzungspunkt 184°C . Löslichkeit in Methanol ca. 3 g/l.

Eingegangen am 14. Mai 1975 [Z 258]

CAS-Registry-Nummern:
 $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]$: 55853-11-7 / $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]\text{Cl}_2$: 55923-77-8 /
 $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2](\text{ClO}_4)_2$: 55925-19-4 / $[\text{Si}(\text{OMe})_2\text{bipy}_2]^{2+}$: 55853-12-8 /
 $[\text{Si}(\text{OH})_2\text{bipy}_2]^{2+}$: 55853-13-9.

- [1] 6. Mitteilung zur Chemie der Halogensilan-Addukte. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: D. Kummer u. H. Köster, Z. Anorg. Allg. Chem. 402, 297 (1973).
- [2] D. Kummer u. H. Köster, Z. Anorg. Allg. Chem. 398, 279 (1973).
- [3] S. Herzog u. F. Krebs, Z. Chem. 8, 149 (1968).
- [4] M_r (in H_2O): gef. 221, ber. 610.27; $\Lambda_e = 117.8 \text{ cm}^2/\Omega \cdot \text{mol}$ (20°C), $c = 2.93 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ in Methanol.
- [5] A. G. MacDiarmid, persönliche Mitteilung.
- [6] D. Kummer u. H. Köster, Angew. Chem. 81, 897 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 878 (1969).

Bildung und Auffangen von 4,5-Didehydrotropon

Von Tomoo Nakazawa und Ichiro Murata^[*]

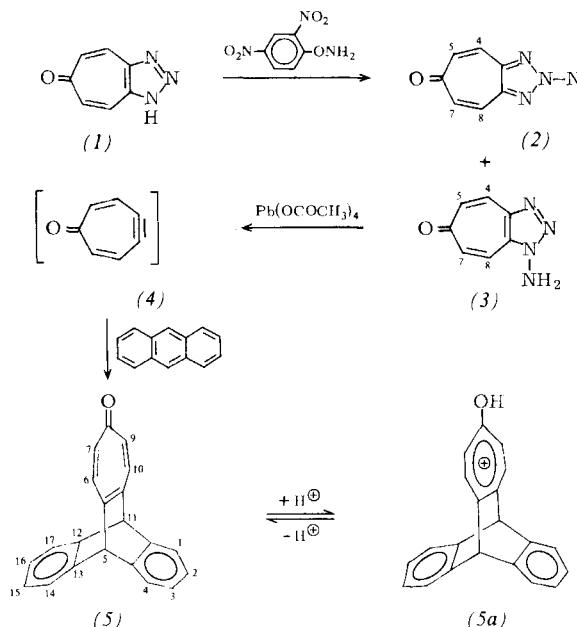
Arinen wie Dehydrobenzol kommt als wichtigen synthetischen Zwischenstufen besonderes Interesse zu^[1]. An Dehydrodrotropon-Derivaten sind bisher Didehydrotropolon^[2] und Didehydrodibenzotropon^[3] bekannt. Wir berichten nun über das

[*] Doz. Dr. T. Nakazawa und Prof. Dr. I. Murata
 Department of Chemistry, Faculty of Science
 Osaka University, Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

[*] Prof. Dr. D. Kummer und Dr. T. Seshadri
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 75 Karlsruhe 1, Englerstraße 11

intermediäre Auftreten und Abspalten von 4,5-Didehydrotropo-*n* (4).

Durch Umsetzung des ausgehenden von Tropolon über mehrere Stufen zugänglichen 1*H*-Cycloheptatriazol-6-ons (1)^[4] mit *O*-(2,4-Dinitrophenyl)hydroxylamin^[5] gewinnt man 1-Amino-1*H*-cycloheptatriazol-6-on (3)^[6], schwach gelbe Nadeln vom *Fp*=220°C, und das 2-Amino-2*H*-Isomer (2)^[6], schwach gelbe Nadeln vom *Fp*=198–200°C (Zers.) im Verhältnis 1.7:1 in 75% Ausbeute.



In Analogie zur Bildung von Dehydrobenzol aus Benzotriazol^[7] wurde (3) mit Bleitetraacetat oxidiert. Da die Schwerlöslichkeit von (2) und (3) deren quantitative Trennung nicht erlaubte, versetzte man das Gemisch mit Bleitetraacetat in wasserfreiem Dichlormethan bei Raumtemperatur in Gegenwart von überschüssigem Anthracen als Abspangreagens, wobei sich Stickstoff entwickelte. Das Produktgemisch, das nach dem Auskristallisieren des Anthracens hinterbleibt, wird an basischem, mit 7.5% Wasser deaktiviertem Aluminiumoxid mit Dichlormethan chromatographiert. Dabei läßt sich das Abspangprodukt, 5,11-Dihydro-5,11-*o*-benzene-cyclohepta[b]-naphthalin-8-on (5)^[6], in ca. 12% Ausbeute als schwach gelbe Nadeln (aus Benzol) vom *Fp*=260°C (Zers.) isolieren.

Das 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) beweist die Struktur: δ =5.34 (s, H-5, H-11); AX-System bei δ =6.90 (d, H-7, H-9; J_{6,7}=J_{9,10}=11.6 Hz) und 7.39 (d, H-6, H-10); AA'XX'-Systeme bei δ =7.39 (m, H-1, -4, -14, -17) und 7.03 (m, H-2, -3, -15, -16). Das IR-Spektrum (KBr) enthält die charakteristischen ν_{C=C}- und ν_{C=O}-Banden der Troponreihe bei 1614 und 1563 cm⁻¹. Im UV-Spektrum beobachtet man ebenfalls die typischen Absorptionen von Tropon-Derivaten; λ_{max} (Cyclohexan)=230 nm (Sch, log ε=4.32), 243 (4.26), 280 (3.61), 314 (3.96) und 327 (3.93). Das Addukt (5) hat in Trifluoressigsäure die Hydroxytropylium-Form (5a)^[8]; die Protonierung ist reversibel. – Unter den angewandten Bedingungen läßt sich das denkbare Produkt, das aus (2) entsteht, nicht erhalten^[7, 9].

Eingegangen am 14. Juli 1975 [Z 292]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 56598-78-8 / (2): 56598-79-9 / (3): 56598-81-3 /
(5): 56598-82-4 / (5a): 56598-80-2 /
O-(2,4-Dinitrophenyl)hydroxylamin: 17508-17-7.

[1] R. W. Hoffmann: Dehydrobenzene and Cycloalkynes. Academic Press, New York/Verlag Chemie, Weinheim 1967.

[2] T. Yamatani, M. Yasunami u. K. Takase, Tetrahedron Lett. 1970, 1725, und dort zit. Lit.

[3] W. Tochtermann, K. Oppenländer u. U. Walter, Chem. Ber. 97, 1318 (1964).

[4] T. Nozoe, S. Ito u. K. Matsui, Proc. Jap. Acad. 30, 313 (1954).

[5] Y. Tamura, J. Minamikawa, K. Sumoto, S. Fujii u. M. Ikeda, J. Org. Chem. 38, 1239 (1973). Herrn Prof. Dr. Y. Tamura, Dr. M. Ikeda und Dr. J. Minamikawa danken wir für Hinweise zur Aminierung von (1).

[6] Alle beschriebenen Substanzen ergaben korrekte Analysendaten.

[7] C. D. Campbell u. C. W. Rees, Proc. Chem. Soc. 1964, 296; J. Chem. Soc. C 1969, 742, 748.

[8] (5a). 100-MHz-¹H-NMR (CF₃COOH): δ =8.17 (d, H-7, H-9; J_{6,7}=J_{9,10}=11.3 Hz); 8.76 (d, H-6, H-10); 7.57 (m, H-1, -4, -14, -17); 7.17 (m, H-2, -3, -15, -16); 5.92 (s, H-5, H-11); UV. λ_{max} (CF₃COOH)=303 nm (log ε=3.95), 343 (3.95).

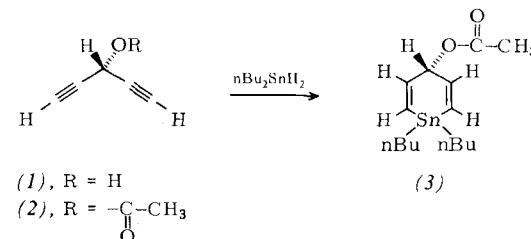
[9] C. D. Campbell u. C. W. Rees, Chem. Commun. 1965, 192.

4-Hydroxyarsabenzol – ein „Arsaphenol“

Von Gottfried Märkl, Horst Baier und Siegfried Heinrich^[*]

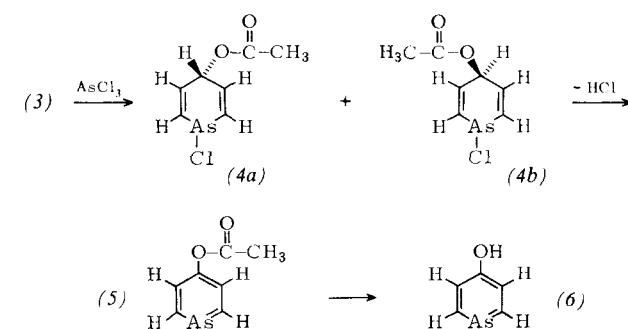
Im Gegensatz zur klassischen Aromatenchemie ist die Einführung funktioneller Gruppen in das Phospha- und Arsabenzolringsystem bisher weder durch elektrophile noch durch nucleophile Substitution möglich. Die Synthese von Arsabenzolen mit funktionellen Gruppen in 4-Stellung (OR, CH(OR)₂, CHO, COOR) gelingt indes durch Sn/As-Austauschreaktionen an entsprechend substituierten 1,4-Dihydrostannabenzolen^[11].

Wir berichten hier über die erstmalige Darstellung von 4-Hydroxyarsabenzol (6) aus 4-Acetoxy-1,1-di-*n*-butyl-1,4-dihydrostannabenzol (3). Das aus Äthynilmagnesiumbromid und Äthylformiat zugängliche 1,4-Pentadiin-3-ol (1)^[2] wird durch Acetanhydrid in Äther über gepulvertem Ätzkali^[3] glatt zu Essigsäure-(1-äthynil-2-propinyl)ester (3-Acetoxy-1,4-pentadiin) (2) acetyliert.



(2), *Kp*=57°C/14 Torr, Ausbeute 82%, reagiert in siedendem, wasserfreiem Methylcyclohexan in Gegenwart von Azobisisobuttersäuredinitril stürmisch mit Di-*n*-butyl-zinndihydrid unter Cycloaddition zum 1,4-Dihydrostannabenzol-Derivat (3). (3) ist ein schwach gelbes Öl vom *Kp*=140°C/0.01 Torr (im Kugelrohr); Ausbeute 40–50%.

Die Sn/As-Austauschreaktion von (3) mit AsCl₃ gelingt in siedendem Tetrahydrofuran (3 h). Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigt, daß unter diesen Bedingungen das 1-Chlor-1,4-dihydroarsabenzol-Derivat (4) z. T. bereits zum 4-Acetoxyarsabenzol (5) dehy-



[*] Prof. Dr. G. Märkl, Dr. H. Baier und S. Heinrich
Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31