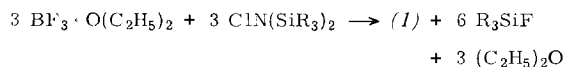


Durch tropfenweise Vereinigung von  $\text{ClN}(\text{SiR}_3)_2$  und  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  im Molverhältnis 1:1 bei  $-10^\circ\text{C}$ , Abziehen der leichter flüchtigen Umsetzungsprodukte und Sublimation des Rückstandes bei  $70^\circ\text{C}/50$  Torr erhält man 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  $\text{BF}_3$  bei Raumtemperatur in eine 25proz. Lösung von  $\text{BrN}(\text{SiR}_3)_2$  in  $\text{CCl}_4$ , 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  $\text{B}_3\text{F}_3\text{N}_3(\text{SiR}_3)_3$ <sup>[4]</sup> 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 ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^1\text{H}$ )-Spektren gesichert. Das IR-Gaspektrum von (1) zeigt die vBN-Hauptbande ( $1466\text{ cm}^{-1}$ ) in dem für *B*-Trifluorborazine üblichen Bereich<sup>[5]</sup>.

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 $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$ <sup>[1]</sup>

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  $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{bipy}_2]\text{Cl}_2$ <sup>[2]</sup>. 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<sup>[3]</sup>) 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<sup>[4]</sup>. In frischen Lösungen ist kein Chlorid, wohl aber Perchlorat in der erwarteten Menge nachweisbar.  $\text{ClO}_4^-$ -Ionen liegen auch in der Festsubstanz vor (IR-Spektrum). Die Verbindung ist daher aus dem

$[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]^{2+}$ -Kation und  $\text{ClO}_4^-$ -Anionen aufgebaut. Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum geht die oktaedrische Struktur des Kations mit *cis*-Konfiguration der beiden Chloratome hervor (vgl. <sup>[2]</sup>).

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<sup>[5]</sup>.

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

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

In saurer Lösung verhält sich (1) ebenso, während  $\text{OH}^-$ -Ionen im Überschuß ( $>2$  Äquivalente) sofort  $\text{bipy}$  freisetzen. Mit äquivalenten Mengen Base, z. B.  $\text{NaOCH}_3$ , läßt sich eine Substitution der  $\text{SiCl}$ -Gruppen unter Erhaltung des Komplexations erreichen.

### Arbeitsvorschrift:

Zur Aufschlammung von 1.54 g (3.74 mmol) grünem  $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$  (aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + 3 \text{bipy}$ <sup>[6]</sup>) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit 0.5 g (6.6 mmol) Chlor kondensiert. Beim Auftauen unter Rühren tritt langsam Entfärbung unter Bildung eines gelblichen Produktes ein. Nach mehrstündigem Rühren wird das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  abgezogen, das Reaktionsprodukt ( $[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]\text{Cl}_2$ ) in Methanol gelöst und auf eine Perchlorat-Ionenaustauschersäule (Merck Lewatit MP 5080) gegeben. Anschließend werden aus der Methanol-Lösung mit Äther feine farblose Kristalle von (1) gefällt. Zersetzungspunkt  $184^\circ\text{C}$ . 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  $\text{H}_2\text{O}$ ): gef. 221, ber. 610.27;  $\Lambda_c = 117.8 \text{ cm}^2/\Omega \cdot \text{mol}$  ( $20^\circ\text{C}$ ),  $c = 2.93 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  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 Abfangen von 4,5-Didehydrotropon

Von Tomoo Nakazawa und Ichiro Murata[\*]

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

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

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