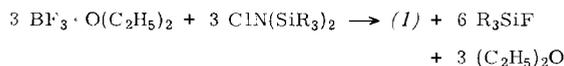


Durch tropfenweise Vereinigung von $\text{ClN}(\text{SiR}_3)_2$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ im Molverhältnis 1:1 bei -10°C , Abziehen der leichter flüchtigen Umsetzungsprodukte und Sublimation des Rückstandes bei $70^\circ\text{C}/50$ Torr erhält man 1,3,5-Trichlor-2,4,6-trifluorborazin (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 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(¹¹B, ¹⁹F, 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

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

$[\text{SiCl}_2\text{bipy}_2]^{2+}$ -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 Aufschlammung von 1.54 g (3.74 mmol) grünem $\text{SiCl}_2\text{bipy}_2$ (aus $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + 3 \text{bipy}$ ^[6]) in CH_2Cl_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 CH_2Cl_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°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; $\Lambda_c = 117.8 \text{ cm}^2/\Omega \cdot \text{mol}$ (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 Abfangen von 4,5-Didehydrotropon

Von Tomoo Nakazawa und Ichiro Murata^[*]

Arinen wie Dehydrobenzol kommt als wichtigen synthetischen Zwischenstufen besonderes Interesse zu^[1]. An Dehydrotropon-Derivaten sind bisher Didehydrotropolon^[2] und Didehydrodibenzotropion^[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)