



	Temp. [°C]	J ₁₄ [Hz]	Δv ₁ [Hz] [a]	Δv ₂ [Hz]	Δv ₃ [Hz]	p _A	p _B = p _{B'}
(1)	+37	7,82	+8,29	+0,40	-1,97	0,53	0,23
	-40	8,50				0,61	0,20
(2)	+37	8,17	+7,71	-0,31	-2,23	0,58	0,21
	-40	9,03				0,67	0,16

[a] Die ¹H-NMR-Spektren wurden in CS₂ (20 Vol-%) mit einem Varian-A-60-Spektrometer bei 60 MHz aufgenommen. p_i = Molbruch der Rotameren (siehe Text). Positives Δv_i bedeutet eine Verschiebung nach hohem Feld.

Nach Ergebnissen beim Dicyclopropyl^[3] hat man bei (1) und (2) bezüglich der Orientierung der Vinylgruppe relativ zum Dreiring mit einem Gleichgewicht zwischen einer s-trans-Form (A, Θ ≈ 180°)^[4] und zwei energiegleichen (p_B = p_{B'}) gauche-Formen (B, Θ ≈ 40°; B', Θ ≈ 320°) zu rechnen. Da der Übergang zwischen den Rotameren A, B und B' im untersuchten Temperaturbereich schnell ist, beobachtet man für die Kopplungskonstante J₁₄ nur einen Mittelwert:

$$J_{14} = p_A J_{14}^{\text{trans}} + 2 p_B J_{14}^{\text{gauche}} \quad (a)$$

wobei $J_{14}^{\text{trans}} \gg J_{14}^{\text{gauche}}$ ist. Haben alle Rotameren gleiche Energie (Gl. (b)),

$$p_A = p_B = p_{B'} = 1/3; J_{14} = 1/3 J_{14}^{\text{trans}} + 2/3 J_{14}^{\text{gauche}} \quad (b)$$

so beträgt der Wert für J₁₄ ca. 6 Hz^[5]. Die gemessenen Kopplungskonstanten zeigen danach für (1) und (2) eine Bevorzugung der s-trans-Form an, die beim Übergang von +37 °C auf -40 °C zunimmt. Die Änderungen Δv_i der chemischen Verschiebungen mit abnehmender Temperatur sind damit vereinbar und dürften ihre Ursache in der diamagnetischen Anisotropie des Cyclopropanringes haben.

Mit einem Wert von 12 Hz für J₁₄^{trans}^[6] lassen sich J₁₄^{gauche} nach der Beziehung (b) und die Gleichgewichtskonzentrationen der Rotameren nach der Beziehung (a) abschätzen. Mit K = p_A/p_B für die Gleichgewichtskonstante erhält man aus deren Temperaturabhängigkeit die Energiedifferenz ΔH zwischen gauche- und s-trans-Form. Für (1) beträgt sie ca. 0,6 kcal/Mol und für (2) ca. 0,7 kcal/Mol.

Eingegangen am 3. Dezember 1965 [Z 133]

[1] H. S. Gutowsky, Pure appl. Chem. 7, 93 (1963); A. A. Bothner-By, S. Castellano u. H. Günther, J. Amer. chem. Soc. 87, 2439 (1965); A. A. Bothner-By u. R. K. Harris, ibid. 87, 3445, 3451 (1965).

[2] E. Vogel, R. Erb, G. Lenz u. A. A. Bothner-By, Liebigs Ann. Chem. 682, 1 (1965).

[3] O. Bastiansen u. A. de Meijere, Angew. Chem. 78, 142 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 124 (1966).

[4] Θ ist der Torsionswinkel.

[5] H. Günther u. H. Klose, unveröffentlichte Messungen an methyl-substituierten Cyclopropanen.

[6] A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin u. H. Günther, J. Amer. chem. Soc. 84, 2748 (1962).

Neue Azido-Metall-Komplexe^[1]

Von Priv.-Doz. Dr. W. Beck, Dr. E. Schuierer und Dipl.-Chem. K. Feldt

Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

In Fortführung früherer Untersuchungen^[2] konnten wir die folgenden komplexen Azide von Platin(II), Platin(IV) und Gold(III) in wäßriger Lösung durch Umsetzung der entsprechenden Chlorokomplexe mit Natriumazid und Fällern der

Azidometallat-Anionen mit Tetraphenylarsoniumchlorid darstellen:

Orangerotes Tetraphenylarsonium - tetraazidoplatinat(II), [(C₆H₅)₄As]₂[Pt(N₃)₄]·H₂O, Zers.-P. = 185 °C, aus einer Lösung (80 °C) von K₂[PtCl₄] und NaN₃ (Molverhältnis 1:100). Orangegelbes Tetraphenylarsonium-hexaazidoplatinat(IV), [(C₆H₅)₄As]₂[Pt(N₃)₆], Zers.-P. = 205 °C, aus Hexachloroplatin(IV)-säure und NaN₃. Braunrotes [(C₆H₅)₄As][Au(N₃)₄], Zers.-P. = 145 °C, aus K[AuCl₄] und NaN₃ (Molverhältnis 1:40).

Die Verbindungen können aus Aceton/Wasser oder Methylchlorid/Petroläther umkristallisiert werden. Die Azidometallat-Anionen [Pt(N₃)₄]²⁻, [Pt(N₃)₆]²⁻ und [Au(N₃)₄]⁻ sind erwartungsgemäß diamagnetisch (gemessen in Aceton oder Nitrobenzol)^[3]. Eine wäßrige Lösung von [Pt(N₃)₄]²⁻ reagiert wie Azidopalladat(II)^[2] mit Triphenylphosphin zu farblosem Bis(triphenylphosphin)-platin(II)-diazid, [(C₆H₅)₃P]₂Pt(N₃)₂, Zers.-P. = 225 °C.

Nach der Umsetzung von Cadmium(II)-sulfat mit NaN₃ (Molverhältnis 1:15) läßt sich mit Tetraphenylphosphoniumchlorid farbloses [(C₆H₅)₄P][Cd₂(N₃)₅]·H₂O (Zers.-P. = 265 bis 266 °C) ausfällen.

Die kristallinen Komplexsalze mit den großvolumigen Kationen sind thermisch recht stabil und nicht berührungsempfindlich; sie verpuffen jedoch heftig in der Flamme.

In den IR-Spektren der Azidokomplexe von Platin und Gold treten die symmetrischen und asymmetrischen N₃-Valenzschwingungen um 1270 und 2030 cm⁻¹ auf, während bei der Cadmiumverbindung ebenso wie bei [(C₆H₅)₄As]₂[Pd₂(N₃)₆]^[2] weitere ν_{as}N₃-Banden bei größeren Wellenzahlen beobachtet werden, die wahrscheinlich Azidobrücken zuzuordnen sind^[4]. Benzylquecksilberazid, C₆H₅CH₂HgN₃, [aus C₆H₅CH₂HgCl und NaN₃ in wasserfreiem Methanol; Zers.-P. = 120 °C] und Diphenylthalliumazid, (C₆H₅)₂TlN₃, [aus (C₆H₅)₂TlF und NaN₃ in Wasser; Zers.-P. = 321 °C] gleichen in ihren Eigenschaften (Löslichkeit, thermische Stabilität) weitgehend den entsprechenden Fulminaten^[5].

Eingegangen am 16. November und 15. Dezember 1965 [Z 123]

[1] 12. Mitteilung über Pseudohalogen-Metall-Verbindungen. — 11. Mitteilung: W. Beck, W. Hieber u. G. Neumair, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[2] W. Beck, K. Feldt u. E. Schuierer, Angew. Chem. 77, 458 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 439 (1965).

[3] Nach der NMR-Methode, vgl. H. P. Fritz u. K. Schwarzthans, J. organomet. Chemistry 1, 208 (1964).

[4] Für einen Kupfer-Komplex NR₄[Cu₂(N₃)₅], M. Straumanis u. A. Cirulis, Z. anorg. allg. Chem. 252, 9 (1943), wurden bereits früher Azidobrücken angenommen. Grundsätzlich ist beim Vorliegen von Azidobrücken neben der Verknüpfung über das α-Stickstoffatom auch die Struktur M—N—N—N—M zu diskutieren.

[5] W. Beck u. E. Schuierer, J. organomet. Chemistry 3, 55 (1965).

Reaktion des Wolframhexacarbonyls mit dem Azid-Ion^[1]

Von Priv.-Doz. Dr. W. Beck und Dipl.-Chem. H. S. Smedal

Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

Wolframhexacarbonyl reagiert mit Alkali- oder Tetraalkylammonium-halogeniden oder -pseudohalogeniden M¹X (X = Halogen, NCS) unter Eliminierung eines CO-Liganden zu Verbindungen des Typs M¹[W(CO)₅X]^[2]. Aus Tetraäthylammoniumazid^[3] und W(CO)₆ [Molverhältnis 1:1,5; 80 °C in Diäthylenglykoldimethyläther (Diglym)] entsteht jedoch gelbes, diamagnetisches Tetraäthylammonium-isocyanatopentacarbonylwolframat(0), [N(C₂H₅)₄][W(CO)₅NCO]. Das Anion [W(CO)₅NCO]⁻ ist auch direkt aus W(CO)₆ und Kaliumcyanat in Diglym bei 100 °C zugänglich und kann mit Tetraphenylarsoniumchlorid in Äthanol/Wasser als zi-