

[2] D. H. R. Barton u. T. Cohen: Festschrift A. Stoll. Birkhäuser, Basel 1956, S. 117.

[3] D. H. R. Barton, G. W. Kirby, J. B. Taylor u. G. M. Thomas, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 254; J. chem. Soc. (London) 1963, 4545; A. R. Battersby, H. M. Fales u. W. C. Wildman, J. Amer. chem. Soc. 83, 4098 (1961).

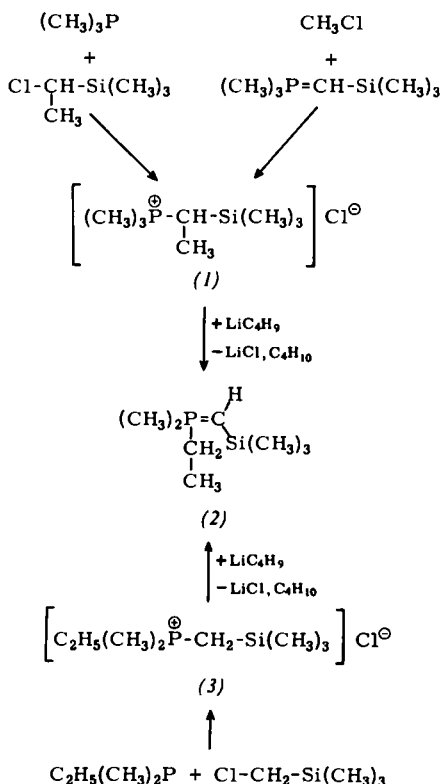
[4] R. A. Abramowitch u. S. Takahashi, Chem. and Ind. 1963, 1039; M. Schiebel, Dissertation, Universität Göttingen, 1965.

Silylverschiebung bei Phosphoryliden

Von H. Schmidbaur und W. Tronich^[*]

Silylreste stabilisieren, Alkylreste destabilisieren die Ylid-Funktion in Trialkyl-alkylen-phosphoranen^[1]. Bei der Überprüfung des gemeinsamen Einflusses von Silyl- und Alkyl-Liganden auf ein Ylid-C-Atom in Alkylen-phosphoranen haben wir einen neuen Typ einer 1,3-Silylverschiebung gefunden.

Aus Trimethylphosphin und 1-Chloräthyl-trimethylsilan kann unter schonenden Bedingungen (8 Tage, <50 °C) ein 1-(Trimethylsilyl)äthyl-trimethylphosphonium-chlorid (1) gewonnen werden. Das gleiche Material ist mit quantitativer Ausbeute auch aus Trimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran^[1] und Methylchlorid zugänglich (1 Tag, -30 °C). Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man (1) als farblose Kristalle vom Zers.-P. 180–185 °C. Die Deprotonierung dieses Phosphoniumsalzes (1) mit n-Butyllithium bei 20 °C in Diäthyläther/n-Hexan-Suspension, Filtration von abgeschiedenem LiCl und Destillation im Vakuum führen überraschenderweise zum Äthyl-dimethyl-trimethylsilylmethylen-phosphoran (2), Kp = 83–84 °C/14 Torr, Fp = -32 bis -30 °C, 65 % Ausbeute. Die Struktur



von (2) wird durch das ¹H-NMR-Spektrum^[1] und eine unabhängige Synthese, ausgehend von Äthyl-dimethylphosphin und Chlormethyl-trimethylsilan, bewiesen. Die Strukturen von (1) und (3) wurden ebenfalls NMR-spektroskopisch gesichert. Die Entstehung von (2) aus (1) bei der Deprotonierung mit n-C₄H₉Li ist als Silylgruppenübertragung von einer phosphorständigen Äthylgruppe auf eine der phosphorständigen

Methylgruppen zu deuten. Dabei tauschen formal ein Proton und ein Trimethylsilyl-Kation ihre Plätze. Experimente mit homologen Verbindungen haben gezeigt, daß die Silylverschiebung verallgemeinerungsfähig ist.

Eingegangen am 2. Januar 1968 [Z 701]

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. W. Tronich
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

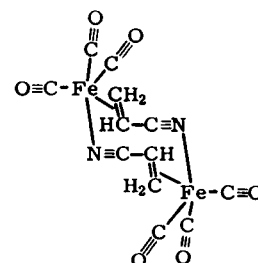
[1] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967); 101, 595, 604 (1968); Angew. Chem. 79, 412 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 448 (1967).

Acrylnitril als harte und weiche Base im Di-μ-acrylnitril-bis(tricarbonylisen)

Von M. L. Ziegler^[*]

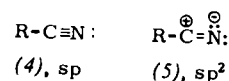
Aus dem System Fe(CO)₅/Acrylnitril(AN) konnten drei Komplexe der Zusammensetzung σ-Fe(CO)₄AN (2), π-Fe(CO)₄AN (3)^[1] und σ,π-[Fe(CO)₃AN]₂ (1)^[2] isoliert werden. In (2) ist die Acrylnitrilmolekel über das Stickstoffatom gebunden, die trigonale Bipyramide des Fe(CO)₅ ist axial substituiert. In (3) koordiniert die olefinische Doppelbindung, die Bipyramide ist äquatorial substituiert.

Acrylnitril ist nach dem HSAB-Konzept^[3] sowohl eine weiche als auch eine harte Base, je nachdem ob die Molekel über die olefinische Doppelbindung oder über das freie Elektronenpaar am Stickstoff reagiert. Man sollte demnach zwischen einer harten und weichen „Position“ am Fe(CO)₅ unterscheiden können, da harte Liganden stets axial^[2] substituieren. Die Röntgenstrukturanalyse von (1) hat nun gezeigt, daß Acrylnitril in diesem Komplex sowohl als harte als auch als weiche Base koordiniert. (1) enthält ein Ring-



system, an dem die beiden Eisenatome und die beiden Acrylnitrilmolekeln beteiligt sind. Die beiden Eisenatome werden jeweils von der einen Acrylnitrilmolekel über das Stickstoffatom und von den anderen über die olefinische Doppelbindung koordiniert. Die Konfiguration an den Eisenatomen ist ein Kompromiß zwischen einer trigonalen Bipyramide und einer tetragonalen Pyramide. Geht man davon aus, daß eine verzerrte trigonale Bipyramide vorliegt, so haben die olefinischen Doppelbindungen eine äquatoriale CO-Gruppe und die Stickstoffatome eine axiale CO-Gruppe substituiert, wie man es entsprechend (2) und (3) erwarten muß.

Nach den vorliegenden Ergebnissen ist die Bindung C≡N → Fe nicht linear. Das ist zu verstehen, wenn man eine sp²-Hybridisierung am Stickstoff annimmt. In freien Nitrilen liegen die Resonanzhybride (4) und (5) mit etwa gleichem



Gewicht vor^[4], so daß man bei (1) eine sp²-Hybridisierung annehmen darf.

Die Verbindung (1) kristallisiert triklin in der Raumgruppe C_i – P_i mit einer Molekel in der Elementarzelle. Die Gitter-