

$N(CH_3)_2]$ oder $LiSi(C_6H_5)_3$ synthetisiert wurden. Wir berichten nun über die ersten Metallkomplexe, die einen Silanid-Donatorliganden, $:SiY_3^-$, an einem Übergangsmetallatom koordinativ gebunden enthalten.

Von den zahlreichen möglichen Kombinationen wurde zunächst das Triphenylsilanid auf seine Brauchbarkeit als σ -Donator geprüft. Das $Si(C_6H_5)_3^-$ -Ion ist nicht nur isoelektronisch mit dem als Komplexligand häufig gebrauchten Triphenylphosphin, sondern es enthält auch am Zentralatom freie 3d-Bahnen, die eine Metall \rightarrow Silicium-Rückbindung ermöglichen. Aufgrund seiner negativen Ladung sollte es den Phosphinliganden im Donatorvermögen sogar überreffen, weshalb uns für die Stabilität der M-Si-Bindung die gleichzeitige Anwesenheit von π -Akzeptoren am Metall erforderlich schien.

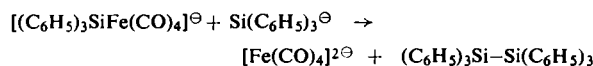
Wir setzten daher $LiSi(C_6H_5)_3$, das man leicht durch Reduktion von Hexaphenyldisilan mit Lithium erhält, mit Tetracarbonylnickel⁽³⁾ (Molverhältnis 1:3) in Tetrahydrofuran (THF) um. Ab etwa $-20^\circ C$ bildet sich zunächst eine noch nicht näher untersuchte, tiefgrüne und lösliche Zwischenverbindung, die ab ca. $0^\circ C$ in wenigen Minuten unter heftiger CO-Entwicklung in das monosubstituierte Carbonylanion, das Triphenylsilanido-tricarbonyl-nickolat(0)⁽⁴⁾, übergeht:



Das Lithiumsalz $Li[(C_6H_5)_3SiNi(CO)_3] \cdot 2 THF$ läßt sich mit Hexan aus der orangefarbenen Lösung ausfällen. Es kristallisiert in hellgelben, luftempfindlichen Nadeln, die bei 99 bis $101^\circ C$ schmelzen und sich ab ca. $110^\circ C$ unter Dunkelfärbung zersetzen. Es löst sich sehr gut in Wasser und in polaren organischen Solventien, weniger gut in Benzol und nicht in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. In Wasser ist das Anion erstaunlich beständig, so daß mit großvolumigen, einwertigen Kationen Fällungsreaktionen durchgeführt werden können. Das hellgelbe $[N(CH_3)_4][[(C_6H_5)_3SiNi(CO)_3]]$ erhält man in glänzenden Kristallblättchen, die bei $200^\circ C$ unter Zersetzung sintern.

Durch diese Fällungsreaktionen, durch Leitfähigkeitsmessungen und aufgrund des diamagnetischen Verhaltens wird die ionische Konstitution der genannten Substanzen bestätigt. Das Anion besitzt aufgrund seines IR-Spektrums [$\nu_{CO} = 2003$ (A_1) und 1936 cm^{-1} (E)], fest in KBr] die erwartete verzerrt tetraedrische Struktur (C_{3v} -Symmetrie).

Erstaunlich ist die im Vergleich zum Triphenylphosphin weitaus größere Reaktivität des Triphenylsilanids. Sie zeigt sich auch in der bereits bei $25-30^\circ C$ stattfindenden Substitution von Pentacarbonylisen, wenn dieses mit $LiSi(C_6H_5)_3$ (Molverhältnis 3:1) in THF analog umgesetzt wird. Auch hier führt die Reaktion glatt zum hellgelben Lithiumsalz des monosubstituierten Anions $[(C_6H_5)_3SiFe(CO)_4]^-$, dem nach dem IR-Spektrum [$\nu_{CO} = 2007$ (A_1), 1906 (A_1) und 1880 cm^{-1} (E)], Lösung in THF, oder 2002 , 1925 , 1891 und 1825 cm^{-1} , fest in KBr] eindeutig eine trigonal-bipyramidale Struktur mit C_{3v} -Symmetrie zukommt. Das Triphenylsilanido-tetracarbonyl-ferrat(0) ist zumindest bei Raumtemperatur in Gegenwart eines $LiSi(C_6H_5)_3$ -Überschusses instabil; es zerfällt unter Abspaltung eines $Si(C_6H_5)_3^-$ -Ions:



Die starke langwellige Verschiebung der C-O-Valenzfrequenzen der Silanid-Komplexe gegenüber denen der isosteren Verbindungen $Ni(CO)_3P(C_6H_5)_3$ ($\nu_{CO} = 2070$ und 2000 cm^{-1} ⁽⁵⁾) und $Fe(CO)_4P(C_6H_5)_3$ ($\nu_{CO} = 2051$, 1978 und 1945 cm^{-1} ⁽⁶⁾) steht im Einklang mit dem anionischen Charakter

des neuartigen Liganden, der eine hohe negative Beladung des Metalls und damit eine beträchtliche $M \rightarrow CO$ -Rückbindung bewirkt.

Eingegangen am 2. Januar 1968 [Z 699]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[1] Metallkomplexe mit anionischen Siliciumverbindungen, 1. Mitteilung.

[2] Vgl. z.B.: R. N. Haszeldine, R. V. Parish u. D. J. Parry, J. organometallic Chem. 9, P 13 (1967); J. Chatt, C. Eaborn, S. Ihekwa u. P. N. Kupoor, Chem. Commun. 1967, 869; D. J. Cardin, S. A. Keppie, B. M. Kingston u. M. F. Lappert, *ibid.* 1967, 1035 und dort zitierte Literatur.

[3] Für Ausgangssubstanzen danken wir der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, und den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

[4] Das Anion kann formal auch als Triphenylsilylo-tricarbonyl-nickolat(-I) aufgefaßt werden.

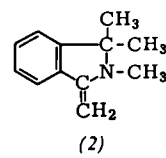
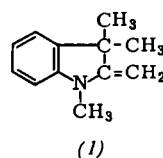
[5] L. S. Meriwether u. M. L. Fiene, J. Amer. chem. Soc. 81, 4200 (1959).

[6] A. Reckziegel u. M. Bigorgne, C. R. Acad. Sci. Paris 1964, 4065.

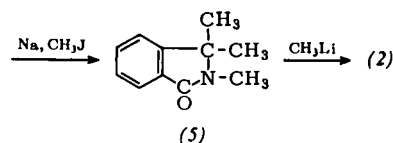
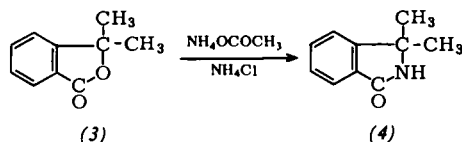
1,1,2-Trimethyl-3-methylenisindolin

Von A. Fabrycy und A. Kosmider^[*]

1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (1), als Fischersche Base bezeichnet, ist seit langem bekannt.



Uns gelang jetzt die Synthese des mit (1) isomeren 1,1,2-Trimethyl-3-methylenisindolins (2).



Das Phthalimidin (4)⁽¹⁾ haben wir durch Einwirkung einer Ammoniumacetat-Ammoniumchlorid-Mischung auf Dimethylphthalid (3) (Autoklav, 24 Std., $400^\circ C$, 130 atm) mit einer Ausbeute von 65 % erhalten. Unter milderen Bedingungen tauscht (3) im Gegensatz zu anderen Phthaliden⁽²⁾ O nicht gegen N aus.

1,1,2-Trimethyl-3-methylenisindolin (2) ist eine basische, an der Luft dunkel werdende Flüssigkeit vom $K_p = 84$ bis $86^\circ C/3$ Torr, $n_D^{20} = 1,5719$. Sein Perchlorat bildet farblose Kristalle und schmilzt bei $197-198^\circ C$. Die Struktur von (2) wurde durch Elementaranalyse sowie IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Mit *p*-Dialkylaminobenzaldehyden bildet (2) rote Farbstoffe, die auf Polyacrylnitril-Fasern gute Licht- und Waschechtheit zeigen.

Arbeitsvorschrift:

200 g Dimethylphthalid (3), 300 g Ammoniumacetat und 150 g Ammoniumchlorid werden im 1-Liter-Autoklav 24 Std. auf $380^\circ C$ erhitzt. Dabei steigt der Druck auf 120–130 atm.

[*] Prof. Dr. Th. Kruck, cand. chem. E. Job und cand. rer. nat. U. Klose
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47

Nach dem Erkalten wird die halbfeste braunschwarze Masse dreimal mit insgesamt 800 ml warmem Äthylmethylketon verrieben und der Extrakt vom Unlöslichen abfiltriert. Die Lösung wird mit 200 ml Wasser gewaschen, mit Aktivkohle behandelt, über Na_2SO_4 getrocknet und auf 250 ml eingeeengt. Nach dem Abkühlen auf -20°C wird kristallin ausgeschiedenes 3,3-Dimethylphthalimidin (4) abfiltriert und mit wenig Äthylmethylketon gewaschen. Aus dem Filtrat kann nach dem Einengen auf das halbe Volumen weiteres Phthalimidin gewonnen werden. Umkristallisieren aus Benzol, Fp = 161°C , Ausbeute 98 g (65 %).

80,5 g (0,5 mol) Dimethylphthalimidin (4), 12,5 g fein geschnittenes Natrium und 1,3 Liter wasserfreies Benzol werden unter Rückfluß und Rühren 3–7 Std. zum Sieden erhitzt (die Zeit hängt von der Korngröße des Natriums ab). Nach dem Erkalten wird abfiltriert (aus dem Filtrat kann nicht umgesetztes (4) zurückgewonnen werden) und die feste Masse in 500 ml wasserfreiem Benzol aufgeschwemmt. Unter Rühren und Erwärmen (Rückflußkühler) wird während 8 Std. 150 g Methyljodid in 200 ml Benzol zutropft. Danach erhitzt man noch 2 Std., kühlt ab, filtriert und destilliert überschüssiges Methyljodid sowie Lösungsmittel ab (Wasserbad). Die zurückbleibende gelbe, dicke Flüssigkeit wird im Vakuum destilliert. 2,3,3-Trimethylphthalimidin (5) geht bei 135 bis $136^\circ\text{C}/3$ Torr über. Fp = $35\text{--}36^\circ\text{C}$. Ausbeute 61 g (70 %).

Zu einer Lösung von Methylolithium (aus 3,5 g = 0,5 mol Li) in Äther tropft man bei 15°C 17,5 g (0,1 mol) Trimethylphthalimidin (5) in 100 ml Äther und erhitzt 1 Std. zum Sieden. Nach dem Erkalten wird mit 100 ml Wasser zersetzt, die Ätherschicht mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Bei anschließender Vakuumdestillation geht (2) bei $84\text{--}86^\circ\text{C}/3$ Torr über. Das Perchlorat schmilzt bei $197\text{--}198^\circ\text{C}$. Ausbeute 14,7 g (85 %).

Eingegangen am 8. September 1967 und 10. Januar 1968 [Z 719]

[*] Doz. Dr. habil. A. Fabrycy und Dipl.-Ing. A. Kosmider Politechnika Szczecińska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Organicznej Szczecin, Ul. Pułaskiego 10 (Polen)

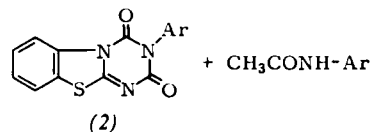
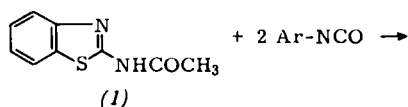
[1] G. A. Rowe, F. G. Rundall, R. P. Linstead u. A. P. Tuey, J. chem. Soc. (London) 1940, 1070.

[2] W. Theilacker u. H. Kalunda, Liebigs Ann. Chem. 584, 87 (1953).

Synthese anellierter 1,3,5-Triazin-2,4-dione

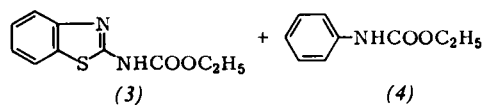
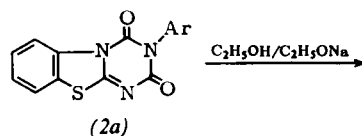
Von U. v. Gizycki und G. Oertel[*]

2-Acetylaminobenzthiazol (1) reagiert mit Arylisocyanaten in Gegenwart von Pyridin (3 Std., 140°C) zu den 2-Arylbenthiazolo[3,2-a][1,3,5]triazin-1,3-dionen (2).

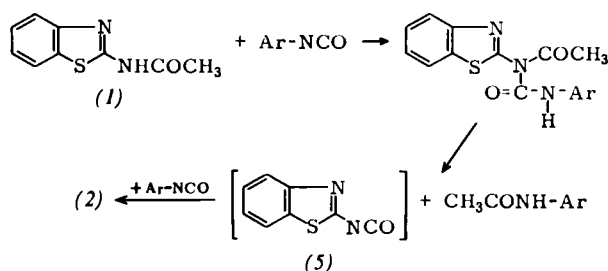


	Ar	Ausb. (%)	Fp ($^\circ\text{C}$)
(2a)	C_6H_5	75	272–274
(2b)	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	90	289–293 (Zers.)
(2c)	$m\text{-ClC}_6\text{H}_4$	87	265–269 (Zers.)
(2d)	$m\text{-, } p\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	92	279–282
(2e)	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	87	281–283

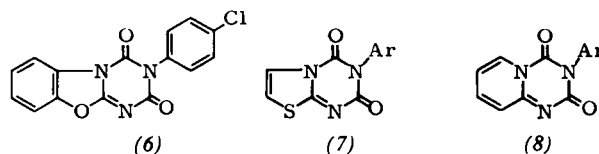
Die Struktur der Produkte ist durch Elementaranalyse, massenspektroskopisch ermittelte Molekulargewichte, die Lage der Carbonylbanden im IR-Spektrum (Doppelbande bei 1680 und 1740 cm^{-1}) und durch die Umsetzung von z. B. (2a) mit Alkohol zu den Urethanen (3) und (4) gesichert.



Die Bildung von (2a)–(2e) kann als eine 1,4-dipolare Cycloaddition des intermediär entstehenden 2-Isocyanatobenzthiazols (5) an überschüssiges Arylisocyanat verstanden werden.



Analog zu (1) reagieren 2-Acetylaminobenzoxazol, 2-Acetylaminothiazol und α -Acetylaminopyridin, wobei 2-(4-Chlorphenyl)benzoxazolo[3,2-a][1,3,5]triazin-1,3-dion (6), 2-Arylthiazolo[3,2-a][1,3,5]triazin-1,3-dione (7) bzw. 2-Arylpyrido[1,2-a][1,3,5]triazin-1,3-dione (8) erhalten werden.



	Ar	Ausb. (%)	Fp ($^\circ\text{C}$)
(6)	C_6H_5	50	300–305 (Zers.)
(7a)	C_6H_5	53	259–263 (Zers.)
(7b)	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	84,5	257–263 (Zers.)
(7c)	$m\text{-, } p\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	63	238–241 (Zers.)
(8a)	C_6H_5	63	ab 210 (Zers.) [a]
(8b)	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4$	74	234 (Zers.)

[a] Im zugeschmolzenen Rohr.

Statt der 2-Acetylamin-Verbindungen (1) lassen sich die freien 2-Amino-Heterocyklen verwenden, wobei jedoch mindestens 3 mol Arylisocyanat benötigt werden und statt der Arylacetamide die Diarylharnstoffe als Nebenprodukte entstehen.

Die beschriebene Synthese von 3-Aryl-s-triazin-2,4-dionen dürfte wegen der großen Variabilität beider Ausgangskomponenten breiter Anwendung fähig sein.

Arbeitsvorschrift für die Synthese von (2):

Man erhitzt eine Mischung von einem mol 2-Acetylaminobenzthiazol (1), 2,5 mol Arylisocyanat und 2,5 mol wasserfreiem Pyridin 3–4 Std. auf 135°C , nimmt anschließend in wasserfreiem Äther auf (500 ml bei 0,1 molarem Ansatz) und