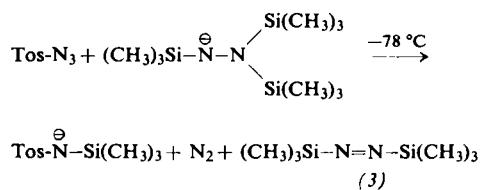


pierung (2) trotz gezielter Darstellungsversuche^[2,3] bisher nicht synthetisiert werden^[4].

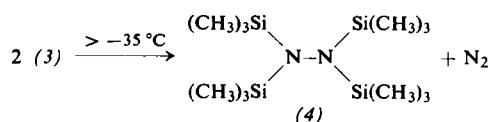


Wir fanden nun in der Umsetzung von Tosylazid^[5] mit Tris(trimethylsilyl)hydrazid einen Zugang zur Verbindungs-klasse der Bis(silyl)diimine:

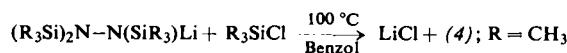


Daß es sich bei dem hydrolyseempfindlichen, hellblauen, bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ im Hochvakuum flüchtigen Produkt ($\lambda_{\text{max}} = 786\text{ nm}$ (Äther)) um Bis(trimethylsilyl)diimin (Hexamethyl-azosilan) (3) handelt, folgt aus der Elementaranalyse, dem Massenspektrum (Basisspitze für das Molekülion bei $m/e = 174$), dem ¹H-NMR-Spektrum (ein einziges Signal bei $\delta = -12,5\text{ Hz}$ gegen TMS als internen Standard, aufgenommen in Äther bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$) und dem thermolytischen Abbau.

(3) zerfällt sich etwa ab $-35\text{ }^\circ\text{C}$ quantitativ nach



in das sterisch gehinderte, noch unbekannte Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin (4) und molekularen Stickstoff. (4), $\text{Fp} = 271\text{ }^\circ\text{C}$, wurde durch Analysen, Massenspektrum, ¹H-NMR-Spektrum (nur ein Protonensignal bei $\delta = -13,0\text{ Hz}$ gegen TMS als internen Standard, aufgenommen in Benzol) und unabhängige Synthese nach



strukturell gesichert.

Arbeitsvorschrift:

Darstellung von (3): auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Suspensionen von 12,0 mmol Tosylazid und 12,0 mmol N-Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid in je 25 ml Äther werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff vereinigt. Nach zweistündiger Reaktionszeit bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ während der 12,2 mmol Stickstoff entstehen, wird zunächst der Äther bei $-55\text{ }^\circ\text{C}$, dann reines (3) bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ (Ausbeute: 50–60 %) vom Reaktionsgemisch im Hochvakuum abgetrennt und kondensiert. Als Rückstand verbleibt festes, mit (4) verunreinigtes N-Lithium-N-trimethylsilyl-tosylamid.

Darstellung von (4): gleiche molare Mengen von N-Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid und Trimethylchlorsilan in Benzol werden im Bombenrohr 48 Std. auf $120\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Nach Abtrennen von gebildetem Lithiumchlorid (theoretische Ausbeute) wird zunächst das Benzol von der Reaktionslösung abdestilliert und dann das zurückbleibende (4) durch mehrmalige Hochvakuumsublimation bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ gereinigt.

Eingegangen am 5. April 1968 [Z 824]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Priv.-Doz. Dr. N. Wiberg, Dr. W.-Ch. Joo und
cand. chem. W. Uhlenbrock
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 7. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums. -- 6. Mitteilung: N. Wiberg, F. Raschig u. K. H. Schmid, J. organometallic Chem. 10, 29 (1967).

[2] H. Bock, Z. Naturforsch. 17b, 423 (1962).

[3] U. Wannagat u. C. Krüger, Z. anorg. allg. Chem. 326, 288 (1964).

[4] Azoverbindungen mit der Atomgruppierung $\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{Si}$ sind bekannt [3].

[5] Oder auch Tosylchlorid.

$\sigma, \pi\text{-C}_8\text{H}_8\text{Os}(\text{CO})_3$, ein ungewöhnlicher Cyclooctatetraen-Übergangsmetall-Komplex

Von M. I. Bruce, M. Cooke und M. Green [*]

Bei UV-Bestrahlung von Dodekacarbonyltriostium und Cyclooctatetraen in Benzol (Raumtemperatur, 72 Std.) entsteht ein hellgelber, kristalliner Komplex $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Os}_3$ (Mol.-Gew.: massenspektrometrisch: 380,00792; berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Os}_3^{192}\text{Os}$: 380,00906), $\text{Fp} = 69\text{ }^\circ\text{C}$.

Im Massenspektrum wird eine sukzessive Fragmentierung des Molekülions unter Verlust von drei CO-Einheiten beobachtet. Im IR-Spektrum erscheint ν_{CO} – charakteristisch für eine $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppe – bei 2079,5 (st), 2008 (st) und 1995,5 (st) cm^{-1} (Cyclohexan); andere Absorptionsbanden liegen bei 1640 (m), 1350 (m), 877 (m), 814 (m), 775 (st) und 708 (m) cm^{-1} (CS_2).

Das ¹H-NMR-Spektrum (100 und 220 MHz^[1]) bleibt zwischen Raumtemperatur und $-140\text{ }^\circ\text{C}$ unverändert und zeigt vier Signale (A,B,C,D; vgl. Tabelle 1).

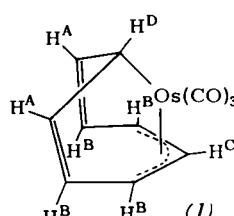
Tabelle 1. ¹H-NMR-Spektrum von (1) bei 100 und 220 MHz.

Resonanz-signal	τ (CCl_4)	Relative Intensität	Multiplizität und Kopplungskonstanten (Hz)
A	4,0	2	doppeltes Dublett; $\text{J}_{\text{AB}} = 6,5$, $\text{J}_{\text{AD}} = 4,5$
B	4,9	4	asymmetrisches Multiplett
C	5,2	1	breites Triplet; $\text{J}_{\text{BC}} = 9,5$
D	7,45	1	Triplet

In Doppelresonanz-Messungen wird durch Spin-Entkopplung bei der Frequenz A das B-Multiplett vereinfacht und D als scharfes Singulett erhalten. Einstrahlen der Frequenz B verändert A zu einem Dublett und C zu einem breiten Singulett. Mit der Frequenz C beeinflußt man nur die Kontur von B, und die Frequenz D bewirkt die Umwandlung von A in ein Dublett sowie ein Schmälerwerden von C.

Diese NMR-Daten unterscheiden sich deutlich von denjenigen der bekannten Komplexe $\pi\text{-C}_8\text{H}_8\text{M}(\text{CO})_3$ (M = Fe, Ru), auch wenn deren Konfiguration bei tiefer Temperatur fixiert wird^[2]. Insbesondere werden Strukturvorstellungen für den neuen Komplex durch die Kopplung von H^A mit H^D sowie H^B mit H^C (die in beiden Fällen einer Kopplung zwischen einem H-Atom und zwei anderen miteinander identischen H-Atomen entspricht) rigoros eingeschränkt.

Wir schlagen deshalb für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Os}_3$ die neuartige Struktur (1) vor, in der der C_8H_8 -Ligand Wannenform hat und an die $\text{Os}(\text{CO})_3$ -Gruppe sowohl über eine Os-C- σ -Bindung als auch durch ein π -Allylsystem gebunden ist. Durch die benachbarten Vinylgruppierungen werden die Atome H^B des π -Allylsystems weniger stark abgeschirmt, so daß im ¹H-NMR-Spektrum H^C bei höherem Feld gefunden wird. Auch die IR-Banden bei 1640 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) und 775 cm^{-1} (*cis*-C=C) sprechen für die Struktur (1).



(1) isomerisiert in Lösung bei gelindem Erwärmen zu einem orangegelben Komplex (2): $F_p \approx 90,5^\circ\text{C}$; IR: ν_{CO} bei 2072 (st), 2001 (st) und 1989 (st) cm^{-1} (Cyclohexan); $^1\text{H-NMR}$: ein einziges Signal bei $\tau = 4,78$ (CDCl_3). Offensichtlich ist (2) den bereits eingehend untersuchten Cyclooctatetraen-Komplexen von Eisen^[3] und Ruthenium^[2] analog. Die leichte Isomerisierbarkeit ist ein zusätzliches Argument dafür, daß das Kohlenstoffgerüst des Kohlenwasserstoff-Liganden in (1) und (2) sehr ähnlich ist.

Wie zu erwarten und wie ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei höherer Temperatur zeigt, ist die 1,2-Beweglichkeit der $M(\text{CO})_3$ -Gruppe in (2) geringer als in den Fe- und Ru-Analoga.

(2) läßt sich weder thermisch noch durch UV-Bestrahlung in (1) zurückführen. Wir nehmen an, daß (1) durch Fragmentierung aus einem zuerst gebildeten Komplex des Cyclooctatetraens mit dem Os_3 -Cluster – wahrscheinlich analog $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Ru}_3(\text{CO})_4$ ^[4] oder $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ ^[5], die beide ein π -Allylsystem enthalten – entsteht.

Eingegangen am 3. Mai 1968 [Z 822]

[*] Dr. M. I. Bruce, M. Cooke und Dr. M. Green
Department of Inorganic Chemistry, the University
Bristol 8 (England)

[1] Wir danken Herrn Dr. J. Becconsall für die Aufnahme der 220 $\text{MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ -Spektren.

[2] F. A. L. Anet, H. D. Kaesz, A. Maasbol u. S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 89, 2489 (1967); M. I. Bruce, M. Cooke u. M. Green, J. organometallic Chem. 13, 227 (1968); W. K. Bratton, F. A. Cotton, A. Davison, A. Musco u. J. W. Faller, Proc. nat. Acad. Sci. USA 58, 1324 (1967).

[3] T. A. Manuel u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 82, 366 (1960); M. D. Rausch u. G. N. Schrauzer, Chem. and Ind. 1959, 957; A. Nakamura u. N. Hagihara, Bull. chem. Soc. Japan 32, 880 (1959).

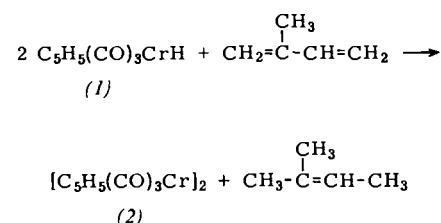
[4] M. J. Bennett, F. A. Cotton u. P. Legzdins, J. Amer. chem. Soc. 89, 6797 (1967).

[5] E. B. Fleischer, A. L. Stone, R. B. K. Dewar, J. D. Wright, C. E. Keller u. R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 88, 3158 (1966).

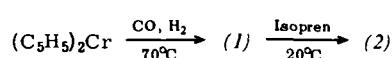
Bis(tricarbonylcyclopentadienylchrom), ein selektiver Hydrierungskatalysator

Von A. Miyake und H. Kondo[*]

Tricarbonylcyclopentadienylhydridochrom (1) wird durch konjugierte Diene bei Raumtemperatur quantitativ in Bis(tricarbonylcyclopentadienylchrom) (2) übergeführt. Die konjugierten Diene werden dabei hydriert, z.B. Isopren zu 2-Methyl-2-butene.



Wir erhielten (2) auch mit ca. 80 % Ausbeute aus Bis(cyclopentadienyl)chrom durch folgende Reaktion, ohne daß dabei (1) isoliert wurde:



Zum Unterschied von Dienen mit konjugierten Doppelbindungen sind Olefine mit isolierten $-\text{C}=\text{C}-$ -Bindungen gegenüber (1) völlig inaktiv. Da durch Wasserstoff (1) aus (2) regeneriert wird^[1], kann man (2) vorteilhaft als selektiven

Hydrierungskatalysator benutzen. Einige Beispiele werden in Tabelle 1 angegeben. Charakteristische Merkmale der durch (2) katalysierten Hydrierung sind folgende:

1. Isolierte Doppelbindungen werden nicht hydriert.
2. Eine Wanderung der Doppelbindungen findet nicht statt.
3. Die Hydrierung verläuft oberhalb 70°C und H_2 -Drücken $> 50 \text{ atm}$ glatt, allerdings läuft sie auch langsam bei Raumtemperatur oder bei Atmosphärendruck ab.
4. Sterisch gehinderte Diene ausgenommen, wird der Wasserstoff bevorzugt an den Enden des konjugierten Systems addiert.

Tabelle 1. Durch (2) katalysierte selektive Hydrierung von Polyenen.

Polyen	Hydrierungsprodukte (Mol-%)		
[a]	(95)	(3)	(2)
		<i>(trans</i> 88, <i>cis</i> 12)	
	(100)		
	(78)	(22)	
	(100)		
	(74)	(26)	
	(66)	(34)	
	(46)	(29)	(25)
	(51)	(29)	(20)

[a] Hydrierungsbedingungen: 2,0 g Isopren und 0,15 g (2) in 10 ml Benzol, $p_{\text{H}_2} = 90 \text{ atm}$, 70°C , 5 Std. Etwa die gleichen Bedingungen wurden auch bei der Hydrierung der anderen Polyene eingehalten.

[b] Gaschromatographisch waren kein Isopren und nur Spuren von 2-Methylbutan zu beobachten.

Arbeitsvorschrift:

Darstellung von (2): Eine Lösung von 5,57 g Bis(cyclopentadienyl)chrom in 50 ml Benzol wird unter Argon in einen 100-ml-Autoklaven gebracht. Unter H_2 ($p_{\text{H}_2} = 50 \text{ atm}$) und CO ($p_{\text{CO}} = 150 \text{ atm}$) wird 20 Std. auf 70°C unter Schütteln erhitzt. Nach Abkühlen werden die überschüssigen Gase abgeblasen. Das Reaktionsgemisch wird bei 20°C mit 5 ml Isopren versetzt. Das anfangs hellgrüne Gemisch färbt sich tiefgrün. Man destilliert das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur.