

ganges – wie bei Trimethylsilylstyrolen – mit einer Vergrößerung des π -Systems in (2) erklärbar; bei den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen können sie mit Vorbehalt aufgrund eines durch Winkelauflaufung vergrößerten p-Anteils des freien Elektronenpaares und des dadurch verschärften Übergangsverbotes in der Silylverbindung gedeutet werden.

[14] O. Exner u. J. Jonas, Collect. czechoslov. chem. Commun. 27, 2296 (1962).

[15] Meßergebnisse an silyl- und alkyl-substituierten Aldimin-Derivaten $RHC=N-X$, deren $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien (Tabelle 1) sich auch um mehr als 0.8 eV unterscheiden, belegen ebenfalls, daß zwischen dem $n\pi$ -Elektronenpaar und unbesetzten Atomorbitalen des α -ständigen Siliciumatoms zusätzlich eine $Si \leftarrow n\pi$ -Wechselwirkung auftritt [4].

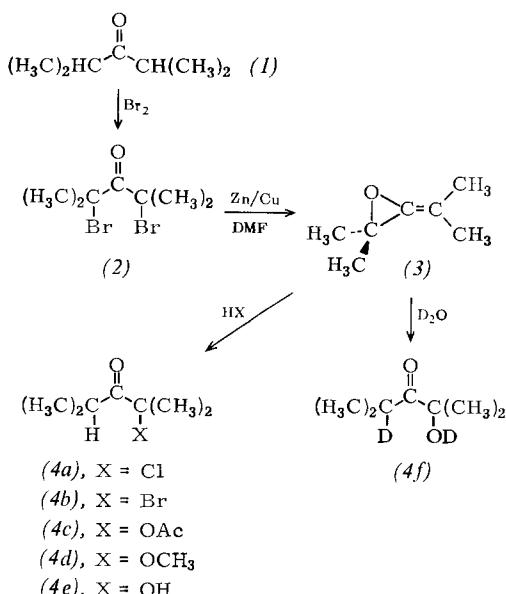
[16] Vgl. die ESR-Daten des Radikalions von N,N' -Bis(trimethylsilyl)benzochinonidium [F. Gerson, U. Krynicz u. H. Bock, Helv. chim. Acta 52, im Druck].

[17] Anmerkung bei der Korrektur (5. Dez. 1969): Die n_a/n_s -Aufspaltung in Azomethan wurde von E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Horning photoelektronenspektroskopisch zu 3.3 ± 0.2 eV bestimmt [Angew. Chem. 81, 897 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 878 (1969)].

3-Isopropyliden-2,2-dimethyloxiran (Tetramethylallenoxid)^[1,2]

Von H. M. R. Hoffmann und R. H. Smithers^[*]

Allenoide treten bei zahlreichen Reaktionen als vielseitige Zwischenstufen auf, z.B. bei (4+3)-Cycloadditionen als Vorstufen allylischer Kationen^[3]. Wie erhielten 3-Isopropyliden-2,2-dimethyloxiran (Tetramethylallenoxid) (3) in zwei einfachen Stufen ausgehend vom leicht erhältlichen Diisopropylketon (1), das durch PBr_3 -katalysierte Bromierung in das 1,3-Dibromketon (2)^[4] überführt wurde. Die Debromierung von (2) mit einem Zink-Kupfer-Paar in Dimethylformamid lieferte eine ca. 5-proz. Lösung der Verbindung (3)^[5]. Überraschenderweise entstand dabei kein Tetramethylcyclopropanon^[7]. Die Lösung von (3) in Dimethylformamid ist bei $-78^\circ C$ beständig; bei $35^\circ C$ hält sie sich eine Stunde lang unzersetzt, vorausgesetzt, daß $ZnBr_2$ abwesend ist.



(3) reagiert mit zahlreichen Verbindungen, die aciden Wasserstoff enthalten, unter Ringöffnung zu den Oxo-Derivaten (4). So bildet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von (3) sofort (4a)^[8], während Bromwasserstoff (4b)^[9] liefert. Mit Essigsäure erhält man aus der Lösung von (3) das Acetat (4c)^[6a]. (3) und Methanol ergeben (4d)^[9], das sich interessanterweise auch durch Debromierung von (2) mit einem Zink-Kupfer-Paar in Methanol gewinnen läßt. (3) und Wasser bilden (4e)^[9], das man ebenfalls in hoher

Ausbeute direkt aus (2) durch Behandlung mit einem Zink-Kupfer-Paar in Tetrahydrofuran-Wasser (4 : 1 v/v) bei Zimmertemperatur darstellen kann. (3) und D_2O führen zur Bildung von (4f); 1H -NMR in Dimethylformamid: $\tau = 8.95$ (6H;br. s), $\tau = 8.7$ (6H/s). Allgemein wird die Ringöffnung von (3) durch $ZnBr_2$ stark beschleunigt. Die Verbindungen (4) wurden NMR-spektroskopisch und, soweit bekannt, durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

3-Isopropyliden-2,2-dimethyloxiran (3)

Eine Lösung von 5 g 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon (2)^[4] in 7 ml DMF wird unter Rühren in eine Suspension von 3.6 g eines Zink-Kupfer-Paars in 20 ml DMF bei $-10^\circ C$ (unter Stickstoff) getropft. Die Debromierung setzt augenblicklich ein; der Ansatz erwärmt sich dabei auf ca. $-5^\circ C$. Nach vollständiger Zugabe von (2) wird die Reaktionsmischung weitere 30 min gerührt und das überschüssige Metall schnell unter Stickstoff abfiltriert. Das Filtrat (ca. 25 ml) wird zur Entfernung von $ZnBr_2$ mit 25 ml Formamid verdünnt und destilliert ($-10^\circ C/0.002$ Torr), wobei eine ca. 5-proz. Lösung von (3) in DMF übergeht. (Formamid hinterbleibt zusammen mit $ZnBr_2$). 1H -NMR (in DMF): $\tau = 8.44$ (6H/s), $\tau = 8.55$ (3H/s), $\tau = 8.65$ (3H/s). IR (in DMF): 1145 cm^{-1} ; das übrige Spektrum wird durch DMF-Banden gestört. Massenspektrum: $m/e = 112$ sowie Bruchstückspitzen, die sich mit teilweiser Umlagerung von (3) in Tetramethylcyclopropanon vereinbaren lassen (s. auch^[6b,9]).

Eingegangen am 29. September 1969 [Z 109]

[*] Dr. H. M. R. Hoffmann und R. H. Smithers
William Ramsay and Ralph Forster Laboratories
University College
Gower Street, London W. C. 1 (England)

[1] Allenoxide, 1. Mitteilung.

[2] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council (London) und von dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund unterstützt.

[3] H. M. R. Hoffmann, Brit. Pat. 1155535 (26. Febr. 1968); Franz. Pat. 1555424 (11. März 1968); Dtsch. Pat.-Anm. D 55520 IVb/12 o (8. März 1968); s. auch H. M. R. Hoffmann, D. R. Joy u. A. K. Suter, J. chem. Soc. (London) B 1968, 57; H. M. R. Hoffmann u. D. R. Joy, ibid. B 1968, 1182; H. M. R. Hoffmann u. N. F. Janes, ibid. C 1969, 1456.

[4] R. G. Doerr u. P. S. Skell, J. Amer. chem. Soc. 89, 4684 (1967).

[5] (3) tritt wahrscheinlich auch bei der Epoxidation von Tetramethylallen mit Peressigsäure als Zwischenprodukt auf, war aber unter diesen Bedingungen für die Gewinnung einer Lösung zu instabil [6a]; bei der Epoxidation von 1,3-Di-tert.-butylallen erhält man das bemerkenswert stabile 1,3-Di-tert.-butylallenoxid [6b, 9]. Dies ist außer (3) das einzige bekannte Allenoxid.

[6] a) J. K. Crandall u. W. H. Machleder, J. Amer. chem. Soc. 90, 7292, s. auch 7347 (1968); J. K. Crandall, W. H. Machleder u. M. J. Thomas, ibid. 90, 7346 (1968); b) R. L. Camp u. F. D. Greene, ibid. 90, 7349 (1968); s. auch R. C. Cookson u. M. J. Nye, J. chem. Soc. (London) 1965, 2009.

[7] Siehe N. J. Turro u. W. B. Hammond, Tetrahedron 24, 6017 (1968).

[8] D. P. Wyman u. P. R. Kaufman, J. org. Chemistry 29, 1956 (1964); das von diesen Autoren bei $\tau = 8.34$ beobachtete Dublett für (4a) erschien in unseren Versuchen bei $\tau = 8.94$.

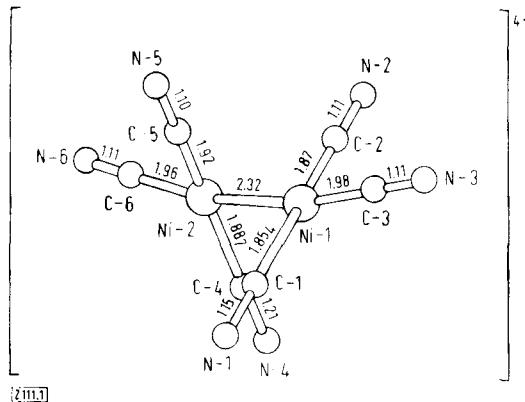
[9] H. O. House u. G. A. Frank, J. org. Chemistry 30, 2948 (1965).

Struktur des Anions im festen $K_4[Ni_2(CN)_6]$

Von O. Jarchow^[*], H. Schulz und R. Nasl^[**]

Die Aufklärung der Struktur des „Belluccialzes“ $K_4[Ni_2(CN)_6]$ war bereits Ziel einer vorläufigen Röntgenstrukturanalyse^[1, 2] und mehrerer IR- und raman-spektroskopischer Arbeiten^[3–6], deren Ergebnisse die oft diskutierte Frage nach der Struktur des $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ -Ions jedoch nicht eindeutig beantworten konnten. Eine neuerliche röntgenographische Untersuchung der Verbindung^[7] hat nun den in der Abbildung gezeigten Bau des Hexacyanodinitrat(I)-Ions ergeben. Da-

nach enthält das zweikernige Anion zwei nahezu planare Tricyanoniccolat(I)-Einheiten, die über eine Ni–Ni-Bindung miteinander verknüpft und um diese um 82° gegeneinander verdreht sind. Die mittlere Abweichung der Cyano-Liganden von der jeweiligen $\text{Ni}(\text{CN})_3$ -Ebene ist mit 0.04 \AA nahe der Fehlergrenze. Die stärkere Abweichung der Ni-Atome von diesen Ebenen – 0.18 \AA für Ni-1 und 0.16 \AA für Ni-2 – wird als sterischer Einfluß der in der Abbildung nicht dargestellten Kalium-Ionen gedeutet.



Die Ni–Ni-Bindung ist mit 2.32 \AA bemerkenswert kurz; der ihr entsprechende Ni^I-Radius (1.16 \AA) ist von gleicher Größenordnung wie der von Pauling angeführte Ni-Radius in rein metallischen Bindungen. Der mittlere Abstand für die Ni–C-Bindung beträgt $1.91 \pm 0.02 \text{ \AA}$, für C–N $1.13 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Die nicht eingezeichneten Winkel Ni-2–Ni-1–C-3 und Ni-1–Ni-2–C-6 weichen deutlich von 180° ab und betragen jeweils 169° .

Eine zusätzliche Verknüpfung der Ni-Atome über Cyanobrücken^[1, 3, 5] kann nunmehr ausgeschlossen werden, da hierfür die Abstände Ni-2–C-1 (2.90 \AA) und Ni-1–C-4 (2.96 \AA) wesentlich zu groß sind.

Die Eigensymmetrie des komplexen Anions im Kristall ist annähernd 2 (C_2); die geringfügigen Abweichungen werden auf die niedrige Gesamtsymmetrie P1 der Struktur zurückgeführt. Die zweizählige Achse liegt vertikal in der Zeichenebene und geht durch den Schwerpunkt der Ni–Ni-Hantel.

Eingegangen am 8. Oktober 1969 [Z 111]

[*] Priv.-Doz. Dr. O. Jarchow
Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität
2 Hamburg 13, Grindelallee 48

[**] Dr. H. Schulz und Prof. Dr. R. Nast
Institut für Anorganische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

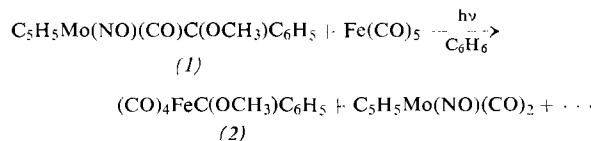
- [1] R. Nast u. W. Pfab, Naturwissenschaften 39, 300 (1952).
- [2] W. Pfab u. R. Nast, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 111, 259 (1959).
- [3] M. A. El-Sayed u. R. K. Sheline, J. Amer. chem. Soc. 78, 702 (1956).
- [4] W. P. Griffith u. G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. 7, 295 (1958).
- [5] J. R. Miller, Advances inorg. Chem. Radiochem. 4, 133 (1962).
- [6] W. P. Griffith u. A. J. Wickham, J. chem. Soc. (London) A 1969, 834.
- [7] O. Jarchow, noch unveröffentlicht.

Übertragung des Methoxyphenylcarben-Liganden von Molybdän auf Eisen und Nickel^[1]

Von E. O. Fischer und H.-J. Beck^[*]

Frühere Versuche hatten ergeben, daß bei der thermischen Zersetzung von Methoxyphenylcarben-pentacarbonylchrom(0)^[2] der Ligand :C(OCH₃)C₆H₅ unter Dimerisierung *cis*- und *trans*- α, α' -Dimethoxystilben bildet^[3]. Inzwischen

gelangen uns mit ihm erstmals auch Übertragungen eines Carbenliganden von Metall zu Metall. Methoxyphenylcarben-carbonyl-cyclopentadienyl-nitrosomolybdän(I) (1)^[4] reagiert in Benzol mit Pentacarbonyleisen unter UV-Bestrahlung zu Methoxyphenylcarben-tetracarbonyleisen(0) (2), das auf herkömmliche Art^[2, 5] nicht dargestellt^[6] werden konnte.



Der rotbraune, luftempfindliche, leicht flüchtige, diamagnetische Eisenkomplex (2) ist aufgrund der Darstellungsweise, der Totalanalyse sowie der spektroskopischen Befunde eindeutig charakterisiert.

Das ¹H-NMR-Spektrum von (2) in Deuteroacetan zeigt zwei Singulets der relativen Intensität 5 : 3 bei $\tau_{\text{C}_6\text{H}_5} = 2.54$ und $\tau_{\text{OCH}_3} = 5.15$. Im IR-Spektrum (n-Hexan; LiF-Optik) erscheinen vier ν_{CO}-Banden bei 2055 m (A₁), 1990 m (A₁), 1964 st und 1947 cm⁻¹ st (beide aus E hervorgegangen), die bei Molekül-Symmetrie C_{3v} für eine axiale Position eines asymmetrischen Liganden, wie das bei :C(OCH₃)C₆H₅ der Fall ist, zu erwarten sind^[7, 8].

Das unabhängig die Zusammensetzung von (2) sichernde Massenspektrum^[9] (50 eV) zeigt das Molekülion bei m/e = 288, das für den (CO)₄Fe-Rest erwartete Fragmentierungsmuster [(CO)_nFeL]⁺, n = 4, 3, ..., 0, sowie die typische Massenlinie m/e = 240 für den dimerisierten Carbenliganden. Eine Dipolmomentmessung in Cyclohexan bei 20 °C ergab den Wert von $\mu = 3.19 \pm 0.1 \text{ D}$.

Bisher kann die Frage nach dem Ablauf der Übertragungsreaktion – ob z.B. ein intermediär gebildetes Phenylmethoxycarben übertragen wird, oder ob (2) etwa durch direkte Reaktion von Molekülen (1) mit Fe(CO)₄-Fragmenten entsteht – noch nicht beantwortet werden.

Erwähnt sei auch eine ähnliche Übertragungsreaktion, wobei Tetracarbonylnickel mit (1) schon beim Rühren in Tetrahydrofuran ohne UV-Bestrahlung ein violettes, diamagnetisches, sehr luftempfindliches Produkt ergibt. Aufgrund vorläufiger spektroskopischer Befunde (IR, ¹H-NMR), einer Totalanalyse sowie einem massenspektroskopisch bestimmten Molekulargewicht m/e = 620 erwarten wir dafür eine trimere Struktur der Summenformel [Ni(CO)C(OCH₃)C₆H₅]₃ mit endständigen CO-Liganden und C(OCH₃)C₆H₅-Gruppierungen.

Arbeitsvorschrift:

Alle Operationen müssen unter Schutzgas und wegen der Giftigkeit der Metallcarbonyle im Abzug ausgeführt werden! 1.65 ml (4.8 mmol) (1) und 6.47 ml (48 mmol) Fe(CO)₅ werden in 100 ml Benzol unter intensivem Rühren 5 Std. mit UV-Licht (wassergekühlter Hochdruckbrenner Q81, Quarzlampe GmbH, Hanau) bestrahlt. Anschließend filtriert man über eine G4-Fritte, entfernt das Lösungsmittel bei verminderter Druck, nimmt den braungelben Rückstand mit 5 ml Hexan/Benzol-Gemisch auf und reinigt ihn durch Säulen-chromatographie (Kieselgel, Fa. Merck) mit Hexan und Benzol. Die erste, dunkelrote Zone enthält (2) als rotbraunes, analysenreines Öl (Ausbeute ca. 20% bez. auf (1)), das sich in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut löst.

Eingegangen am 15. Oktober 1969 [Z 112]

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. H.-J. Beck
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

- [1] 17. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carben-Komplexe. – 16. Mitteilung: C. G. Kreiter u. E. O. Fischer, Angew. Chem. 81, 780 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 761 (1969).
- [2] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).
- [3] E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller u. H. Werner, J. organometallic Chem. 16, P29 (1969).
- [4] H.-J. Beck, Dissertation, Technische Hochschule München, in Vorbereitung.