

Entwicklung dieser Forschungsrichtung hat auch vor den Edelmetallen Gold und Platin nicht haltgemacht^[93,94]. Die bisher synthetisierten „Gold-dicarbollide“ enthalten Gold-Kohlenstoff-Bindungen eines ganz neuen Typs und sollen deshalb hier zum Schluß aufgeführt werden.

[87] L. F. Warren u. M. F. Hawthorne, J. Amer. chem. Soc. 89, 470 (1967); dort Angaben über frühere Publikationen aus diesem Arbeitskreis.

[88] M. F. Hawthorne, D. C. Young, T. D. Andrews, D. V. Howe, R. L. Pilling, A. D. Pitts, M. Reintjes, L. F. Warren u. P. A. Wagner, J. Amer. chem. Soc. 90, 879 (1968).

[89] D. E. Hyart, J. L. Little, J. T. Moran, F. R. Scholer u. L. J. Todd, J. Amer. chem. Soc. 89, 3342 (1967).

[90] W. H. Knoth, J. Amer. chem. Soc. 89, 3342 (1967).

[91] H. W. Ruhle u. M. F. Hawthorne, Inorg. Chem. 7, 2279 (1968).

[92] B. G. DeBoer, B. G. Zankin u. D. H. Templeton, Inorg. Chem. 7, 2288 (1968).

[93] L. F. Warren u. M. F. Hawthorne, J. Amer. chem. Soc. 90, 4823 (1968).

[94] a) R. M. Wing, J. Amer. chem. Soc. 90, 4828 (1968); b) 89, 5599 (1967).

Aufgrund der Röntgenstrukturuntersuchung^[94] der isomorphen Kupferverbindung $(C_6H_5)_3PCH_3[Cu(C_2B_9H_{11})_2]$ ist für die analoge Goldverbindung die Konstitution (1) des Anions ($M = Au$; $n = 1$) anzunehmen.

Diese Struktur scheint für d^8 - und d^9 -Komplexe insofern charakteristisch zu sein, als in ihr die beiden Carbollid-Kappen beträchtlich gegeneinander verschoben sind (in d^3 - bis d^7 -Komplexen wird eine symmetrische Anordnung bevorzugt). Wing interpretiert diese Anordnung als Konsequenz einer π -Allyl-Wechselwirkung^[94]. Es sind jedoch auch andere Deutungen möglich^[93].

Das rote $[Au(C_2B_9H_{11})_2]^-$ -Ion mit Au^{III} kann elektrolitisch zum entsprechenden tiefblauen paramagnetischen Au^{II} -Komplex, $[Au(C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$, reduziert werden – der, cum grano salis, bisher einzigen „metallorganischen“ Gold(II)-Verbindung.

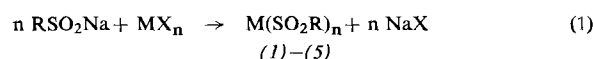
Eingegangen am 20. Januar 1969 [A 743]

ZUSCHRIFTEN

Metall-Ligand-Bindung in Sulfinato-Komplexen von Übergangsmetallen

Von E. Lindner, G. Vitzthum, D. Langner und I.-P. Lorenz^[*]

Bis- und Tris(sulfinato)-Komplexe entstehen bei der Umsetzung von Natrium-sulfinaten mit löslichen Verbindungen von Übergangsmetallen(II bzw. III) in Wasser oder Äthanol:



X = Halogen, Acetat

M	R	$p\text{-CH}_3C_6H_4$	C_6H_5	CH_3
(n = 2) Zn		(1a)	(1b)	(1c)
	Cd	(2a)	(2b)	
	Hg	(3a)	(3b)	(3c)
(n = 3) Cr		(4a)	(4b)	(4c)
	Fe	(5a)	(5b)	(5c)

Die Toluol- und Benzolsulfinato-Komplexe von Zink, Cadmium^[1] und Quecksilber^[2] (1a)–(3b) wurden bereits beschrieben. Uns gelang jetzt auch die Darstellung von Bis-(methansulfinato)-quecksilber (3c) und -zink (1c) als *S*-Typ.

Sieht man von den wasserfreien Quecksilberverbindungen (3a) und (3b)^[2] ab, so wußte man über die Struktur der Komplexe (1a)–(2b) bisher nur, daß die RSO_2^- -Liganden über Sauerstoff an M^{2+} geknüpft sind.

Wir fanden nun, daß der Typ der Bindung der Liganden an das Metallion in (1a)–(3b) entscheidend vom Wassergehalt der Verbindungen abhängig ist.

Die in Wasser bei Raumtemperatur dargestellten Benzol- und Methansulfinato-Komplexe (1b), (2b), (3b) und (3c) erhält man nach 12-stdg. Trocknen im Hochvakuum über P_4O_{10} bei 25 °C wasserfrei. Die *p*-Toluolsulfinato-Komplexe (1a)–(3a) kristallisieren unter gleichen Bedingungen als 1 : 2-Addukte mit Wasser; das „Kristallwasser“ läßt sich durch 60-stdg. Trocknen aus (1a) erst bei 120 °C, aus (2a) und (3a) – entgegen früheren Angaben^[1] – aber schon bei 25 °C entfernen. Werden KBr-Preßlinge an feuchter Luft hergestellt, so sind die IR-Spektren von (1b)–(3b) überraschenderweise denen von (1a)–(3a) analog: alle diese Verbindungen enthalten dann Wasser (Ausnahme: (3c)) und sind entsprechend der geringen Frequenzdifferenz^[3] von $\nu_s(SO_2)$ und $\nu_{as}(SO_2)$ (vgl. Tabelle 1) als verzerrt oktaedrisch konfigurierte Bis-(sulfinato-*O,O'*)-diaqua-Komplexe zu formulieren. Inter- oder intramolekulare Anordnung der RSO_2^- -Gruppen lassen sich nicht unterscheiden.

Die große Frequenzdifferenz und die kurzweilige Lage von $\nu_s(SO_2)$ und $\nu_{as}(SO_2)$ sind ein Kriterium dafür, daß die wasserfreien Hg-Komplexe (3a)–(3c) *S*-gebunden sind.

Tabelle 1. SO_2 -Valenzschwingungen (cm^{-1}) von Sulfinato-Komplexen des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers.

	(a)	(b)	(c)	Zuordnung	Bindungstyp
(1) mit H ₂ O	992 st; 966 sch 943 sst	989 sst; 958 sch 942 sst		$\nu_{as}(SO_2)$; $\nu_s(SO_2)$	Sulfinato- <i>O,O'</i>
	ohne H ₂ O	1050 m, 1020 sch 971 sst, 963 sst	1051 m, 1024 s 1003 m, 985 sst 962 sst	1025 sch, m; 960 st 930 st [4]	Sulfinato- <i>O</i> , vorwiegend Sulfinato- <i>O,O'</i>
(2) ohne H ₂ O	1031 st; 924 m 1015 st; 904 m	1030 st; 919 m 1024 st; 903 m		$\nu(SO)$; $\nu_{as}(SOM)$	Sulfinato- <i>O</i>
	mit H ₂ O	990 sst; 965 sch 947 sst	988 sst; 965 sch 946 sst		Sulfinato- <i>O,O'</i>
(3) mit H ₂ O	1037 sst; 980 st	1022 sst; 980 st		$\nu_{as}(SO_2)$; $\nu_s(SO_2)$	
	ohne H ₂ O	1229 m; 1040 sst 1203 sst	1194 sst; 1037 sst	1177 sst; 1061 sst	Sulfinato- <i>S</i>

Beim Übergang der wasserhaltigen in die wasserfreien Cadmiumverbindungen (2a) und (2b) findet eine reversible Umorientierung der Bindung der RSO_2^- -Liganden an Cd^{2+} statt; die IR-Spektren der wasserfreien Komplexe deuten auf Sulfinato-O-Bindung (große Frequenzdifferenz, langwellige $\nu_{\text{as}}(\text{SOM})$ -Bande^{[3])} hin.

Die Interpretation der Spektren von wasserfreiem (1a) und (1b) ist schwierig, da neben Banden mittlerer Intensität (für Sulfinato-O-Komplex) auch sehr intensive Absorptionen auftreten, die wegen ihrer Lage und Frequenzdifferenz charakteristisch für einen Sulfinato-O,O'-Komplex sind: sehr wahrscheinlich liegt hier neben dem O- überwiegend der O,O'- Bindungstyp vor. Im Gegensatz zu Carey und Clark^[4] finden wir, daß das durch „ SO_2 -Einschiebung“ gebildete $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{Zn}$ wie (1a) und (1b) ein Sulfinato-O,O'-Komplex ist (vgl. Tabelle 1). Erstmals konnten wir das Sulfinato-S-Isomer $[\text{H}_3\text{C}(\text{O}_2)\text{Si}_2\text{Zn}]$ ($\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2) = 1190$ sst, $\nu_s(\text{SO}_2) = 1060$ cm^{-1} st) nach Gl. (1) darstellen.

Die grünen bzw. gelben Tris(*p*-Toluol-, Benzol- und Methansulfinato)-Derivate des Chroms (4a)–(4c) und Eisens (5a) bis (5c) sind insbesondere durch die intensiven SO-Valenzschwingungen im Bereich von 900–1000 cm^{-1} charakterisiert (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. SO-Valenzschwingungen (cm^{-1}) von Tris(sulfinato)-Komplexen des Chroms und Eisens.

	(a)	(b)	(c)
(4)	972 sch (A_2) 940 sst (E) 927 sst (E)	967 sch (A_2) 945 sst (E) 925 sst (E)	964 sch (A_2) 947 sst (E) 925 sst (E)
(5)	(A_2) verdeckt 952 sst (E) 942 sst (E)	(A_2) verdeckt 948 sst (E) 938 sst (E)	967 st, sch (A_2) 946 sst (E) 919 sst (E)

In allen Fällen werden drei SO-Banden mit den irreduziblen Darstellungen $\text{A}_2 + 2 \text{ E}$ beobachtet. Wir leiten daraus für die Komplexe (4a)–(5c) eine oktaedrische Konfiguration mit D_3 -Symmetrie her, wofür auch die Elektronenspektren sprechen. Die RSO_2^- -Liganden sind über beide O-Atome an die Zentralionen geknüpft (geringe Frequenzdifferenz: Sulfinato-O,O'-Typ). Auch das Löslichkeitsverhalten — (4c) und (5c) sind sehr gut löslich in Äthanol — ist ein Hinweis auf den monomeren Bau dieser Verbindungen.

Eingegangen am 24. Oktober,
in veränderter Form am 6. Dezember 1969 [Z 129]

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Lindner, Dr. G. Vitzthum,
Dipl.-Chem. D. Langner und cand. chem. I.-P. Lorenz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
8520 Erlangen, Fahrstraße 17

[1] G. B. Deacon u. P. G. Cookson, Inorg. nuclear Chem. Letters 5, 607 (1969).

[2] G. B. Deacon, Austral. J. Chem. 20, 1367 (1967).

[3] E. Lindner u. G. Vitzthum, Chem. Ber. 102, 4053, 4062 (1969); E. Lindner, G. Vitzthum u. H. Weber, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[4] N. A. D. Carey u. H. C. Clark, Canad. J. Chem. 46, 649 (1968).

Oxidative Addition des Azidions an Olefine. Ein einfacher Zugang zu Diaminen^{[1][**]}

Von H. Schäfer^[*]

Organische Anionen lassen sich oxidativ an nicht aktivierte Doppelbindungen addieren^[2]. Wir fanden jetzt, daß sich dieses Reaktionsprinzip auch auf anorganische Anionen, beispielsweise auf das Azidion, ausdehnen läßt.

Bei der Elektrolyse einer 1,2 M Lösung von Natriumazid in Eisessig wird an der Anode eine intensive Gasentwicklung beobachtet, die auf die Bildung von Azidradikalen und deren Zerfall in Stickstoff hinweist^[3,4]. Bei Olefinzusatz zum Elek-

trolyten (Olefin : Eisessig 1 : 3, v/v) geht die anodische Gasentwicklung stark zurück, und man kann Azidoalkane isolieren (s. Tabelle). Diese wurden durch C, H, N-Analyse, IR- und NMR-Spektrum oder durch reduktive Stickstoffabspaltung mit Raney-Ni/Wasserstoff oder LiAlH_4 zu Aminen und deren gaschromatographischen Vergleich mit authentischen Substanzen charakterisiert.

Olefin	Azidoalkan	Ausb. (%)		
		[a]	[b]	[c]
Styrol	1,4-Diazido-2,3-diphenylbutan	57		55
α -Methylstyrol	1,4-Diazido-2,3-dimethyl-2,3-diphenylbutan	45		43
Cycloocten	1,2-Diazido-cyclooctan	24		
	Azidocyclooctan			15
	3-Azido-1-cycloocten			17
1-Octen	1,2-Diazido-octan	17	18	
	1-Azido-octan			3
	1-Azido-2-octen			3
	3-Azido-1-octen			3
Cyclohexen	1,2-Diazidocyclohexan	18		
	3-Azido-1-cyclohexen			5
	Azidocyclohexan			10
1,1-Diphenyl-äthylen	1,2-Diazido-1,1-diphenyläthan	15		
	Essigsäure-2-azido-1,1-diphenyl-äthylester	33		

[a] Ausbeute an Azid, bezogen auf Stromverbrauch.

[b] Ausbeute an Azid, bezogen auf eingesetztes Olefin.

[c] Ausbeute an Amin, bezogen auf Stromverbrauch, nach reduktiver Stickstoffabspaltung.

Die oxidative Addition des Azidions an Olefine erlaubt somit die einstufige Darstellung von 1,2- und 1,4-Diazidoalkanen, die durch reduktive Stickstoffabspaltung in 1,2- bzw. 1,4-Diamine umgewandelt werden können^[5].

1,4-Diazido- und 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-2,3-diphenylbutan:

Eine Lösung von 12 g Natriumazid und 50 ml (43 g) α -Methylstyrol in 150 ml Eisessig wird bei 40 °C einem potentiostatisch kontrollierten Anodenpotential von +1.6 V (gegen Ag/AgCl) und einer Stromdichte von 30 mA/cm² an Platinelektroden in einer Umlaufapparatur ohne Diaphragma bis zum Verbrauch von 0.150 Faraday elektrolysiert. Die Lösung gießt man in 200 ml Wasser, extrahiert mit Äther, wäscht die Ätherphase bis zur Neutralität mit verd. Natronlauge und trocknet über Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren von Äther und überschüssigem α -Methylstyrol verbleiben 21.0 g Rohprodukt. Von 0.8 g des Rohproduktes lassen sich durch präparative Dünnschichtchromatographie mit Benzol/Petroläther (40–60 °C) (1 : 1 v/v) als Laufmittel 0.41 g (45 % Stromausbeute) des Diazids abtrennen. — 5.6 g des Rohproduktes werden in Methanol mit Raney-Ni/Wasserstoff zu 2.3 g des Diamins hydriert ($K_p = 160$ – 165 °C/0.01 Torr). C, H, N-Analyse, Molekulargewicht, IR-, NMR- und Massenspektrum sind im Einklang mit den Strukturen.

Eingegangen am 30. Oktober 1969 [Z 127]

[*] Dr. H. Schäfer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] Anodische Oxidation organischer Verbindungen, 4. Mitteilung. — 3. Mitteilung: H. Schäfer u. E. Steckhan, Angew. Chem. 81, 532 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 518 (1969).

[2] H. Schäfer u. A. AlAzrak, Angew. Chem. 80, 485 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 474 (1968); H. Schäfer, Chemie-Ing.-Techn. 41, 179 (1969).

[3] G. A. Ward u. C. M. Wright, J. electroanal. Chem. 8, 302 (1964).

[4] Zur Kupplung von Azid- mit Alkylradikalen aus der Kolbe-Elektrolyse s. C. M. Wright u. G. A. Ward, 127. Meeting of the Electrochem. Soc., San Francisco, Mai 1965, Abstract No. 141.

[5] Zum Mechanismus s. H. Schäfer, Angew. Chem. 81, 940 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 921 (1969); Chemie-Ing.-Techn., im Druck.