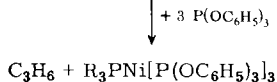
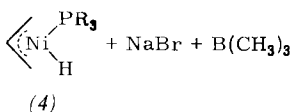
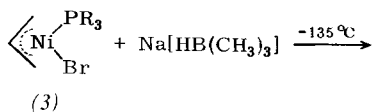


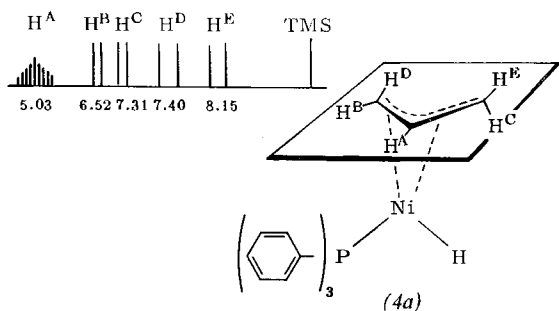
schoß unter Übertragung des am Nickel gebundenen Wasserstoffs auf die π -Allylgruppe und Abspaltung von Propen reagieren.



(3a), (4a), R = C₆H₅

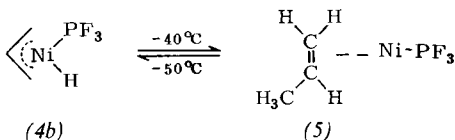
(3b), (4b), R = F

Die Triphenylphosphin-Additionsverbindung (4a) ist bis -30°C stabil. Im ^1H -NMR-Spektrum^[5] erkennt man, daß die *syn*- und *anti*-Protonen nicht paarweise äquivalent sind, was für eine tetragonal-planare Anordnung der Liganden spricht. Das am Nickel gebundene H-Atom ergibt im Meßbereich bis $\tau = 15$ kein Resonanzsignal.



Das ^1H -NMR-Spektrum^[5] des Trifluorophosphin-Addukts (4b) zeigt eine bemerkenswerte Temperaturabhängigkeit. Bei -75°C erscheinen die charakteristischen Signale einer symmetrisch angeordneten π -Allylgruppe bei $\tau = 5.30$ (*meso*), 7.27 (*syn*) und 8.50 (*anti*). Erwärmt man die Probe einige Stunden auf -40°C , so treten im Spektrum drei weitere Signale (Multiplett, $\tau = 4.15$; Doppel-Dublett, zentriert bei $\tau = 4.85$; Dublett, $\tau = 8.43$) im Intensitätsverhältnis 1:2:3 auf, die einem komplexgebundenen Propen zugeordnet werden können. Beim erneuten Abkühlen auf -50°C erweist sich dieser Vorgang als reversibel.

Demnach liegt ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen der π -Allylhydridonickel-Verbindung (4b) und einem Propen-Ni⁰-Komplex (5) vor.



Dieser Befund ist ein erster direkter Nachweis für den sogenannten „ π -Allyl-Mechanismus“ der Olefinisomerisierung an einem Übergangsmetall^[6], der unter 1,3-Wasserstoffverschiebung ablaufen soll: Bei -40°C geht das am Nickel gebundene Wasserstoffatom auf die π -Allylgruppe über, während bei tieferer Temperatur allylständige C—H-Bindungen des Olefins vom Nickel-Ligand-System unter Zurückbildung der π -Allylgruppe gespalten werden. Ersetzt man (4b) durch die entsprechende π -Allyldeuteridonickel-Verbindung, so läßt sich

^1H -NMR-spektroskopisch nachweisen, daß ausschließlich die C-1- bzw. C-3-Atome des Propens in (5) deuteriert werden.

Eingegangen am 8. Juni 1970 [Z 244]

[*] Dr. H. Bönemann

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] Vorgetragen auf dem „Symposium on Structure and Reactivity of Complexes of Transition Metals in Low Valence States“ in Sheffield, August 1969.

[2] B. Bogdanović, H. Bönemann u. G. Wilke, Angew. Chem. 78, 591 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 582 (1966).

[3] H. Bönemann, B. Bogdanović u. G. Wilke, Angew. Chem. 79, 817 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 804 (1967).

[4] P. Binger, G. Benedikt, G. Rotermond u. R. Köster, Liebigs Ann. Chem. 717, 21 (1968). Herrn Dr. Binger danke ich für den Hinweis auf Alkalimetalltrialkylhydridoborate als spezielle Hydridüberträger; vgl. auch: K. Jonas u. G. Wilke, Angew. Chem. 82, 295 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 312 (1970).

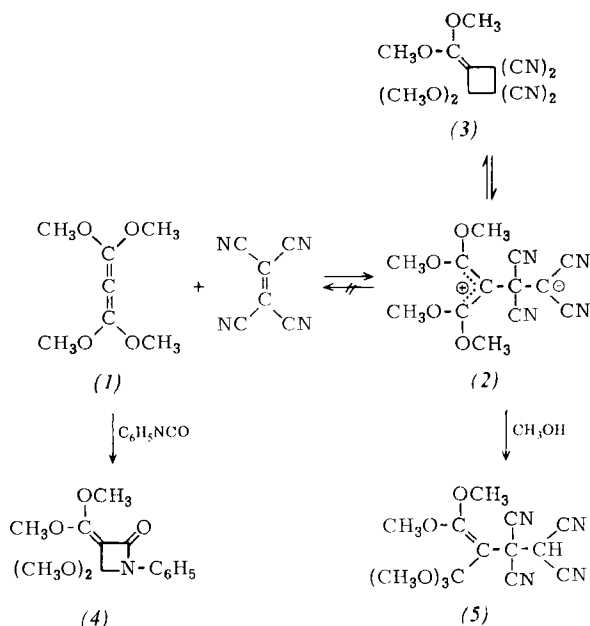
[5] Herrn Dr. E. G. Hoffmann und seinen Mitarbeitern danke ich für die Aufnahme und Interpretation der ^1H -NMR-Spektren.

[6] E. Ochiai, Coord. Chem. Rev. 3, 49 (1968); R. E. Rinehart u. J. S. Lasky, J. Amer. chem. Soc. 86, 2516 (1964); J. K. Nicholson u. B. L. Shaw, Tetrahedron Letters 1965, 3533.

Das Addukt aus Tetramethoxy-allylen und Tetracyan-äthylen

Von R. W. Hoffmann und W. Schäfer^[*]

Wir berichten über eine zweistufige (2 + 2)-Cycloaddition, deren zweiter Schritt bei Raumtemperatur reversibel ist^[1]: Beim Vereinigen toluolischer Lösungen von Tetramethoxy-allylen (1)^[2] und Tetracyan-äthylen verschwand sofort die Farbe des Charge-transfer-Komplexes aus Toluol und Tetracyan-äthylen. Allmählich schieden sich in 93-proz. Ausbeute farblose Kristalle eines zersetzlichen 1:1-Adduktes vom Zers.-P. 105–110 $^\circ\text{C}$ ab, das im NMR-Spektrum (CDCl₃) nur ein Singulett bei $\tau = 6.23$ zeigte. Dies ist prima facie kaum mit der Struktur (3) vereinbar, die z. B. der des (2 + 2)-Cycloadduktes (4) von (1) an Phenylisocyanat entspricht^[3]. Andererseits dürfte ebensowenig der 1,4-Dipol (2) vorliegen, da das Tetramethoxy-allyl-Kation ein Resonanzsignal bei $\tau = 5.75$ aufweist^[4].



Daß es sich hier um ein dynamisches Phänomen handelt, zeigte sich aus den NMR-Spektren beim Abkühlen einer CD₂Cl₂-Lösung: Unterhalb -50°C verbreiterte sich das Si-

gnal bei $\tau = 6.23$, worauf bei tieferer Temperatur die für (3) erwarteten Signale bei $\tau = 5.75, 5.90$ und 6.30 (1:1:2, Halbwertsbreite bei -95°C noch 4 Hz) erkennbar wurden. Demnach unterliegt (3) bereits bei -65°C einem raschen Austauschprozeß ($k > 60\text{ s}^{-1}$) aller Methoxy-Gruppen. Dies beruht nicht auf einer vollständigen Reversibilität der Cycloaddition, denn es ließ sich aus Lösungen von (3) kein Tetramethoxy-allyl (1) abfangen: Nach Versetzen einer Lösung von (3) mit Phenylisocyanat wurde das Addukt (3) unverändert wiedergewonnen, während (1) unter diesen Bedingungen glatt (4) ergibt. Umgekehrt reagierte (4) nicht mit Tetra-cyanäthylen. Ebenso wenig erhielt man nach Versetzen einer Lösung von (3) mit Methanol Orthomalonsäure-hexamethylester^[2], vielmehr wurde dabei der 1,4-Dipol (2) zu (5) methanolysiert^[1], wie die NMR-Spektren der Lösung nach Versetzen mit CH_3OH [τ bei $\tau = 4.83, 6.11, 6.13$ und 6.67 , (1:3:3:9)] oder CD_3OD [τ bei $\tau = 6.11, 6.13$ und 6.67 (3:3:6)] nahelegen. Demnach ist das Gleichgewicht zwischen (3) und (2) bei Raumtemperatur voll eingestellt, während sich ein Zerfall von (2) in die Komponenten nicht nachweisen ließ.

Das Gleichgewicht zwischen (2) und (3) liegt weitgehend auf der Seite von (3). Dies folgt aus einem Vergleich der chemischen Verschiebungen der Methoxy-Signale in CD_2Cl_2 der äquilibrierenden Mischung ($\tau = 6.16$) mit dem Mittelwert der Signale von (3) bei -95°C ($\tau = 6.06$) und der des Tetramethoxy-allyl-Kations ($\tau = 5.75, \text{CHCl}_3$).

Eingegangen am 20. Juli 1970 [Z 237]

[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann
Lehrstuhl III für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7
Dipl.-Ing. W. Schäfer
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] Über völlig reversible zweistufige Cycloadditionen berichten z. B. R. Huisgen, A. Feiler u. P. Otto, Chem. Ber. 102, 3405 (1969).

[2] R. W. Hoffmann u. U. Bressel, Angew. Chem. 79, 823 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 808 (1967).

[3] W. Schäfer, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1970.

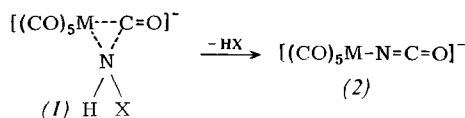
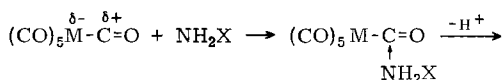
[4] Aus (1) und Fluorschwefelsäure in Chloroform erzeugt.

Hofmann- und Lossen-Umlagerung an Carbonylmetall-Komplexen

Von Wolfgang Beck und Boris Lindenberg^[*]

Die Reaktionen von Carbonylmetall-Komplexen, bei denen im ersten Reaktionsschritt ein Nucleophil am positivierten C-Atom eines CO-Liganden angreift, umfassen die Umsetzungen mit Alkyl- und Aryllithiumverbindungen^[1], Hydroxid- und Alkoxid-Ionen^[2], Ammoniak^[3] und Aminen^[4], Hydrazin^[5] sowie mit dem Azid-Ion^[6]. Letztere Reaktionen der Hexacarbonylderivate von Chrom, Molybdän und Wolfram mit N_3^- oder N_2H_4 führen zu Isocyanato-Komplexen als stabile Endprodukte.

Wie wir nun fanden, bilden sich Isocyanatopentacarbonylmetallate(0) $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{NCO})]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) unter milden Bedingungen (20°C) auch bei der Umsetzung von $\text{M}(\text{CO})_6$ mit Hydroxylamin und Chloramin. Dabei ist folgender Reaktionsmechanismus anzunehmen:



X = OH, Cl

Die Zwischenstufen (1), die als Hydroxamsäure $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{NHOH}$ bzw. N-Halogenensäureamid $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{NHCl}$ ($\text{R} = \text{M}(\text{CO})_5$) aufgefaßt werden können, stabilisieren sich unter H_2O - bzw. HCl -Abspaltung zum Isocyanato-Komplex: Dies entspricht der Umlagerung beim Lossen-Abbau von Hydroxamsäuren bzw. beim Hofmann-Abbau von Carbonsäureamiden, so wie die Reaktion von $\text{M}(\text{CO})_6$ mit N_3^- ^[6] dem Curtius-Abbau von Carbonsäureaziden an die Seite zu stellen ist. Im Gegensatz zu organischen Isocyanaten, die mit Wasser und Alkoholen primäre Amine bzw. Urethane ergeben, sind die Isocyanato-Komplexe solvolysenbeständig.

Bei längerer Reaktionsdauer wirkt Hydroxylamin sowie Chloramin oxidierend auf die Hexacarbonyl unter Bildung von CO_2 und Metalloxiden. Ferner wurde als Nebenprodukt $\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ nachgewiesen; Ammoniak entsteht in diesem Fall durch Reduktion oder Disproportionierung von Hydroxylamin. Auch andere Carbonylmetallverbindungen, z. B. $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, reagieren mit NH_2OH zu Isocyanato-Komplexen.

Arbeitsvorschrift:

Beim Vereinigen der Suspension des Hexacarbonylmetall-Komplexes in Äthanol mit einer äthanolischen Lösung von Hydroxylamin oder Chloramin (Molverhältnis $\text{M}(\text{CO})_6:\text{NH}_2\text{X} = 1:4$) wird das Gemisch sofort gelb. Schon nach einigen Minuten können aus der filtrierten Lösung mit $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cl}$ die Tetraphenylarsoniumsalze von (2)^[6] durch Zugabe von Wasser gefällt werden.

Eingegangen am 25. Mai 1970 [Z 241]

[*] Prof. Dr. W. Beck und Dipl.-Chem. B. Lindenberg
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

[2] Th. Kruck, M. Höfler u. M. Noack, Chem. Ber. 97, 1693 (1964); 99, 1153 (1966).

[3] H. Behrens, E. Ruyter u. H. Wakamatsu, Z. anorg. allg. Chem. 349, 241 (1967); H. Behrens, E. Lindner u. P. Pässler, ibid. 365, 137 (1969).

[4] W. F. Edgell u. B. J. Bulkin, J. Amer. chem. Soc. 88, 4839 (1966); L. Busetto u. R. J. Angelici, Inorg. chim. Acta 2, 391 (1968).

[5] R. J. Angelici u. L. Busetto, J. Amer. chem. Soc. 91, 3197 (1969).

[6] W. Beck u. H. S. Smedal, Angew. Chem. 78, 267 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 253 (1966); W. Beck, H. Werner, H. S. Smedal u. H. Engelmann, Chem. Ber. 101, 2143 (1968); Inorg. chim. Acta 3, 331 (1969).

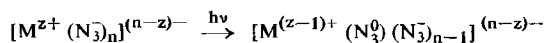
Azido-Metall-Komplexe als N_3 -Quelle

Von Wolfgang Beck und Karl Schorpp^[*]

Die tiefroten Lösungen von Tetraphenylarsonium-Salzen mit den Komplexanionen $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$ und $[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ ^[1] in Tetrahydrofuran (THF) oder Methylenchlorid werden bei Einwirkung von diffusem Tageslicht rasch farblos, wobei das Zentralmetallion unter Bildung von Gold(I)- bzw. Blei(II)-Komplexen reduziert wird und Stickstoff als Oxidationsprodukt des Azid-Liganden entsteht:



Die Farbe dieser Au^{III} - und Pb^{IV} -Komplexe ist durch CT-Übergänge bedingt, die als Elektronenübergänge vom Azid-Liganden zum Metall aufgefaßt werden können^[1]. Der Bildung von Stickstoff geht folgender Primärprozeß^[2] voraus:



An Tetrachloraurat (III) konnte entsprechend diesem Schema eine Einelektronen-Reduktion über Au^{II} nachgewiesen werden^[3].