

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-allen (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 Tetracyanäthylen. 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) methanolisiert^[11], wie die NMR-Spektren der Lösung nach Versetzen mit CH_3OH [s bei $\tau = 4.83, 6.11, 6.13$ und 6.67 , ($1:3:3:9$)] oder CD_3OD [s 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 ($\tau = 5.75$, 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. Huisingen, 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.

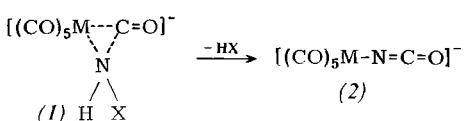
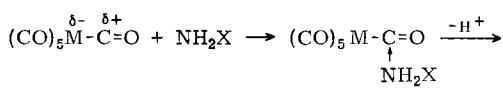
[4] Aus (1) und Fluorschwefelsäure in Chloroform erzeugt.

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



$\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}$

Die Zwischenstufen (1), die als Hydroxamsäure $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{NHOH}$ bzw. N -Halogensäureamid $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{NHCl}$ ($\text{R} = \text{M}(\text{CO})_5$) 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 solvolysebeständig. Bei längerer Reaktionsdauer wirkt Hydroxylamin sowie Chloramin oxidierend auf die Hexacarbonyle 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. Maasböhl, *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).

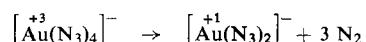
[5] R. J. Angelici u. L. Busetto, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 3197 (1969).

[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).

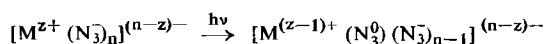
Azido-Metall-Komplexe als N_3^- -Quelle

Von Wolfgang Beck und Karl Schorpp^[*]

Die tiefroten Lösungen von Tetraphenylarsonium-Salzen mit den Komplexanionen $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$ und $[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ ^[11] 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^[11]. Der Bildung von Stickstoff geht folgender Primärprozeß^[2] voraus:



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