

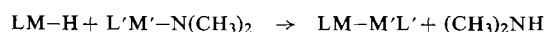
trägt 1 kcal/mol. Das Dipolmoment ließ sich zu 4.07 D berechnen, die Barriere für die innere Rotation zu 20.1 kcal/mol. Für χ_a , χ_b und χ_c resultiert (unter Annahme eines Kernquadrupolmoments für den Stickstoff von $1.60 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$) 1.98, 1.94 bzw. -3.92 MHz . Beim Verdrehen um 90° verlängert sich die C—N-Bindung um 0.05 Å.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 5. Mai 1970] [VB 257]

Zweikernige Organometallverbindungen

Von Michael F. Lappert[*]

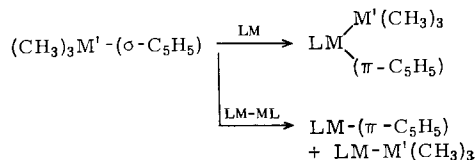
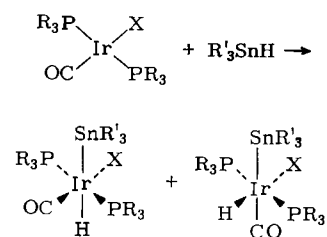
Zweikernige Organometallverbindungen mit einer Bindung zwischen einem Übergangsmetall (M) und einem Hauptgruppenmetall (M') werden vorzugsweise durch Amin-Eliminierung dargestellt:



Als Übergangsmetall M wurden besonders Chrom, Molybdän und Wolfram sowie Titan, Zirkonium und Hafnium in Betracht gezogen, aber auch Kobalt, Rhodium und Platin. Die Hauptgruppenmetalle M' waren Silicium, Germanium und Zinn.

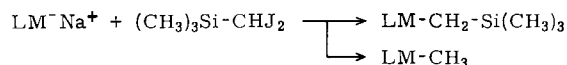
In einigen Fällen ergeben sich bei der Synthese Komplikationen; ein Beispiel ist die Dehydrochlorierung, die eintreten kann, wenn die Hydride chlorhaltige Liganden haben.

Beispiele für Redox-Reaktionen zur Knüpfung von M—M'-Bindungen sind in den folgenden Gleichungen angegeben:



Die physikalischen Eigenschaften dieser Komplexe wurden besonders unter dem Gesichtspunkt der Stärke der M'—M-Bindung geprüft. Bei der Verbindungsklasse $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_3\text{-M}'(\text{CH}_3)_3$ nimmt die Dissoziationsenergie der M—M'-Bindung (massenspektroskopisch bestimmt) in der Reihenfolge $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$ und $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$ zu. Die Schwingungsspektren (IR und Raman) gestatten die Identifizierung von $\nu(\text{M-M}')$. Bei den Bindungen M—Si fällt besonders die außergewöhnliche Länge der Zr—Si-Bindung in $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}(\text{SiPh}_3)$ von 2.81 Å auf; dieser Abstand ist mithin mindestens 0.3 Å größer als andere M—Si-Abstände. Dies läßt sich vielleicht damit deuten, daß in einem d^0 -Komplex keine π -Bindung möglich ist.

Eine neue Verbindungsreihe, in der M und M' nicht direkt, sondern über ein Kohlenstoffatom verbunden sind, wird durch den Typ $\text{LM-CH}_2\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ repräsentiert. Als besonders unerwartetes Charakteristikum erscheint die folgende Reaktion:



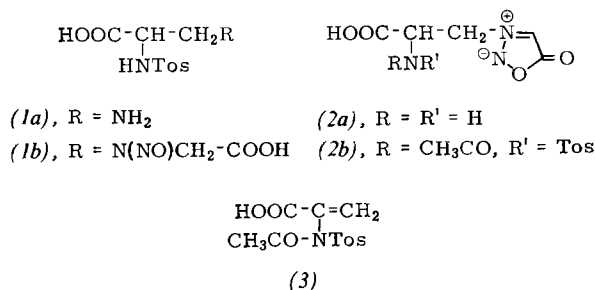
Ein Deuterium-Markierungsexperiment mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si-CHDJ}$ führte zum Postulat, daß ein Übergangsmetall-Carbenkomplex $[\text{LM=CH}_2]^-$ als Zwischenstufe auftritt.

[GDCh-Ortsverband Ruhr, am 19. März 1970 in Mülheim/Ruhr] [VB 252]

[*] Prof. Dr. M. F. Lappert
University of Sussex
The Chemical Laboratory
Falmer, Brighton BN1 9QJ (England)

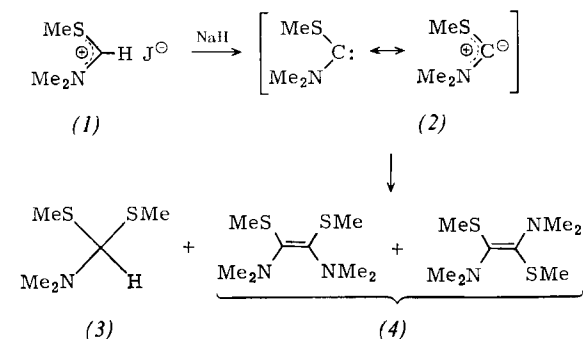
RUNDSCHAU

Die Fragmentierung eines Sydons durch Eliminierung beobachteten L. J. Flidner jr. und I. Moyer Hunsberger. Beim Versuch der Darstellung des sydon-substituierten Alanins (2a) aus (1a), das zunächst in mehreren Stufen in die N-Nitrosoverbindung (1b) umgewandelt wurde, entstanden



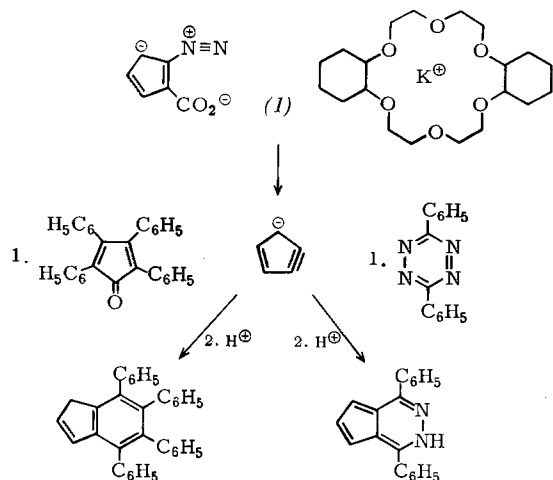
bei der Cyclodehydrierung mit Acetanhydrid statt (2a) die Acetyltylosylverbindung und/oder das Fragmentierungsprodukt (3), in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. (3) konnte auch aus (2b) durch Erhitzen mit Acetanhydrid dargestellt werden. Das Schicksal des abgespaltenen Restes ist noch nicht bekannt. /J. Org. Chemistry 35, 2447 (1970) /—Ee. [Rd 249]

α -Dimethylamino- α -methylthiocarben (2) entsteht nach T. Nakai und M. Okawara bei der Deprotonierung von N,N-Dimethyl-S-methyl-thioformimidsäurejodid (1) mit Natriumhydrid bei 0–5 °C in THF und gibt sich durch Bildung des Thioacetals (3) und der beiden isomeren Olefine



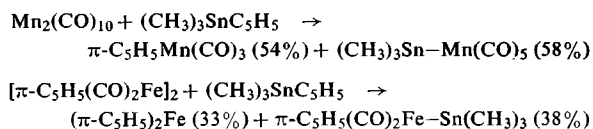
(4) zu erkennen. Bemerkenswert ist die Isomerisierung von Dimethylmaleat durch eine Mischung von (1) und NaH zu Dimethylfumarat. Weder (1) noch NaH sind für sich dazu imstande. Nicht das Carben, sondern das Produkt (4) bewirkt die Isomerisierung, wie Kontrollversuche zeigten. /Chem. Commun. 1970, 907 /—Ee. [Rd 250]

Das Dehydrocyclopentadienyl-Anion, ein neues Arin, erhielten J. C. Martin und D. R. Bloch durch Pyrolyse des Komplexes (1). Zum Abfangen dienten Verbindungen, die unter



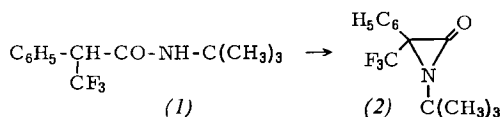
Diels-Alder-Reaktion (1,4-Cycloaddition) mit dem erwarteten Anion reagieren. Bei der Pyrolyse wurden annähernd äquivalente Mengen N_2 und CO_2 gebildet. / 160. Nat. Meeting der Amer. Chem. Soc. 1970, Abstracts ORGN 26 / —Ma. [Rd 257]

Cyclopentadienyl(trifluormethyl)stannan verwendeten E. W. Abel, S. A. Keppie, M. F. Lappert und S. Moorhouse zur oxidativen Spaltung der Metall-Metall-Bindung in zwei- oder mehrkernigen Carbonylmetallkomplexen. Die Spaltung gelingt durch Rückflußerhitzen der Komponenten unter Stickstoff. Die Reaktion verläuft zwar praktisch quantitativ, doch zersetzen sich die Reaktionsprodukte manchmal schon beim Versuch der Isolierung. Beispiele:



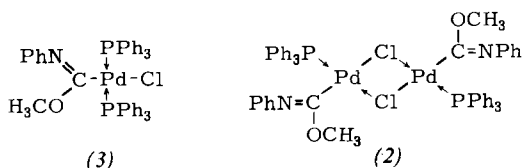
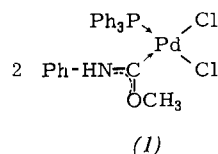
/ J. Organomet. Chem. 22, C 31 (1970) / —Kr. [Rd 256]

1-tert.-Butyl-3-phenyl-3-(trifluormethyl)aziridin-2-on (2), ein ungewöhnlich stabiles trisubstituiertes α -Lactam, untersuchten E. R. Talaty und C. M. Utermoehlen. 3,3,3-Trifluor-2-phenylpropionsäure wurde zunächst in das Amid (1) umgewandelt, das durch Einwirkung von tert.-Butylhypochlorit und Kalium-tert.-butanolat den Ring schließt.



(2) übersteht bei der Reinigung Prozeduren wie Erhitzen im Hochvakuum (<0.05 Torr) bei Badtemperaturen von $105-120^\circ C$. Nach 24 Std. Rückflußerhitzen in wasserfreiem Methanol war noch einiges (2) zu entdecken; die vollständige Zersetzung bei $90^\circ C$ benötigt immerhin 3.5 Std. / Tetrahedron Lett. 1970, 3321 / —Kr. [Rd 253]

Neue Verbindungen mit Palladium(II)-Kohlenstoff- σ -Bindungen lassen sich aus Carbenderivaten erhalten, wie B. Crociani und T. Boschi fanden. So reagiert das Carbenderivat (1) mit der stöchiometrischen Menge äthanolischer Kalilauge bei Raumtemperatur sehr schnell und fast quantitativ; aus der roten Lösung läßt sich die ziegelrote Verbindung (2)



in 92% Ausbeute isolieren. (2) löst sich in 1,2-Dichloräthan unter partieller Dissoziation und reagiert mit der stöchiometrischen Menge Triphenylphosphin quantitativ zum Komplex (3). Die Reaktion (1) \rightarrow (2) wird durch halbstündiges Rückflußerhitzen mit methanolischer Salzsäure umgekehrt. / J. Organomet. Chem. 24, C 1 (1970) / —Kr. [Rd 247]

LITERATUR

Zahlentafeln zur Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Von G. Ege. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1970. 1. Aufl., XXVI, 352 S., 356 Tab., Kunststoffeindr. DM 88.—.

Die Ermittlung von Bruttoformeln aus Elementaranalysen wird durch Eges „Zahlentafeln zur Elementaranalyse“ sehr erleichtert. Fällt eine Analyse aber nicht genau aus, so ergeben sich oft mehrere mögliche Summenformeln; beispielsweise liegen die CH-Analysenwerte von Homologen oft so nahe beisammen, daß eine Entscheidung zugunsten der einen oder anderen Formel nicht gelingt. Eine eindeutige Entscheidung bringt in diesen Fällen die Kenntnis des Molekulargewichtes, das massenspektrometrisch ermittelt werden kann.

Ege hat diesem Umstand nun Rechnung getragen und seine ursprünglichen Tabellen zu den vorliegenden „Zahlentafeln zur Massenspektrometrie und Elementaranalyse“ erweitert.

Um den Umfang der Tabellen in Grenzen zu halten, wurden nur Kohlenstoffverbindungen mit maximal 40 Kohlenstoff-, 6 Stickstoff- und 12 Sauerstoffatomen sowie entsprechend vielen Wasserstoffatomen aufgenommen. Im allgemeinen

wird man damit auskommen. Die Zahlentafeln umfassen derartige Verbindungen vom Molekulargewicht 16 bis 845, nach steigender Masse angeordnet.

Hervorzuheben ist insbesondere die übersichtliche Gruppierung der theoretischen Analysenwerte in Zehnergruppen, wodurch das rasche Auffinden der Bruttoformeln sehr erleichtert wird.

In einer Spalte ist zusätzlich das genaue Molekulargewicht jeder Verbindung angegeben, so daß die Tabellen auch zur Bestimmung von Bruttoformeln mit Hilfe von Hochauflösungsmassenspektren verwendbar sind. In diesen Fällen kann auf Elementaranalysen verzichtet werden. Sehr nützlich sind Angaben über die Doppelbindungsäquivalente, die einer weiteren Spalte entnommen werden können.

Auf die Daten über das Intensitätsverhältnis von M^+ - und $(M+1)^+$ -Spitzen hätte hingegen verzichtet werden können: In der Praxis sind zumindest von Verbindungen höheren Molekulargewichtes die aus den Spektren ermittelbaren Intensitätsverhältnisse von M^+ - und $(M+1)^+$ -Ionen zu ungenau, um daraus Schlüsse ableiten zu können.