

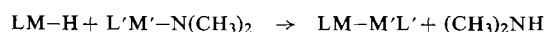
trägt 1 kcal/mol. Das Dipolmoment ließ sich zu 4.07 D berechnen, die Barriere für die innere Rotation zu 20.1 kcal/mol. Für χ_a , χ_b und χ_c resultiert (unter Annahme eines Kernquadrupolmoments für den Stickstoff von $1.60 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$) 1.98, 1.94 bzw. -3.92 MHz . Beim Verdrehen um 90°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

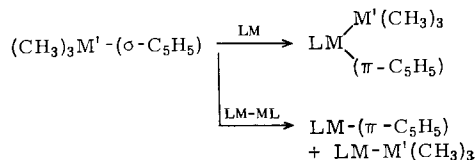
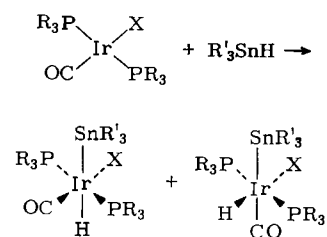
Zweikernige Organometallverbindungen mit einer Bindung zwischen einem Übergangsmetall (M) und einem Hauptgruppenmetall (M') werden vorzugsweise durch Amin-Eliminierung dargestellt:



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.

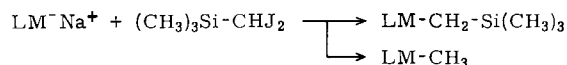
In einigen Fällen ergeben sich bei der Synthese Komplikationen; ein Beispiel ist die Dehydrochlorierung, die eintreten kann, wenn die Hydride chlorhaltige Liganden haben.

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 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M(CO)}_3\text{-M' (CH}_3\text{)}_3$ 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 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl(SiPh}_3\text{)}$ 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 $\text{LM-CH}_2\text{-Si(CH}_3\text{)}_3$ repräsentiert. Als besonders unerwartetes Charakteristikum erscheint die folgende Reaktion:



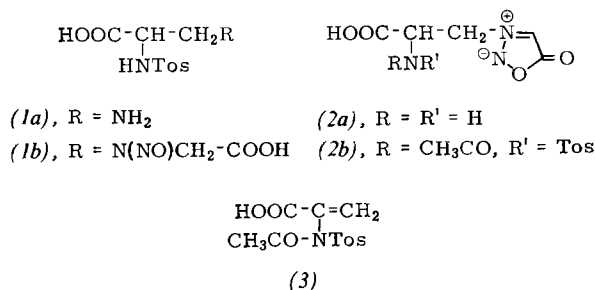
Ein Deuterium-Markierungsexperiment mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si-CHDJ}$ führte zum Postulat, daß ein Übergangsmetall-Carbenkomplex $[\text{LM=CH}_2]^-$ als Zwischenstufe auftritt.

[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)

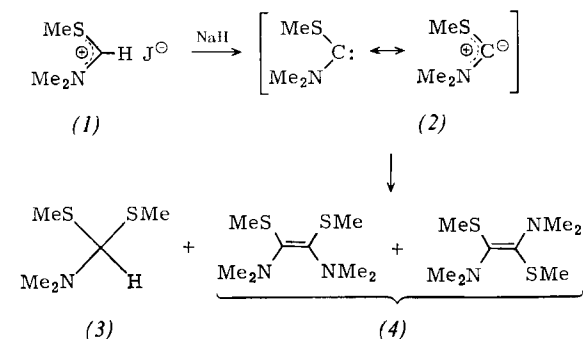
RUNDSCHAU

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 $0-5^\circ\text{C}$ 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]