

stabile Spiro-norcaradiene [(3a) und (5)] synthetisiert worden^[3,4]. In dieser Arbeit wird die Synthese des stabilen Spiro-norcaradiens (3c) beschrieben, das im Gleichgewicht mit dem valenzisomeren Spiro-cycloheptatrien (4c) vorliegt. Das weniger stabile (3b) \rightleftharpoons (4b) konnte ebenfalls hergestellt werden.

(3) \rightleftharpoons (4)	Ausb. (%)	$\Delta H_{(3)}^0 - \Delta H_{(4)}^0$ (kcal/mol)	$\Delta S_{(3)}^0 - \Delta S_{(4)}^0$ (cal grad ⁻¹ mol ⁻¹)
(a), R = H	30–40 [4]	–	–
(b), R = Cl	30	+ 0.994	+ 4
(c), Benzo-annellend	8–10	+ 0.450	+ 2

Die Valenztautomeren (3) \rightleftharpoons (4) lassen sich leicht durch Photolyse der Diazo-cyclopentadiene (1) in Benzol (2) mit einer Hg-Hochdrucklampe bei 17–20°C darstellen.

(3c) \rightleftharpoons (4c) ist so stabil, daß es bei Raumtemperatur durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid gereinigt werden kann (vgl. ^[1,2]). Reines (3c) \rightleftharpoons (4c) kann – weitgehend ohne Zersetzung – in C₆D₆ 10 Std. auf 100°C erhitzt werden. (3a) \rightleftharpoons (4a) geht bei Raumtemperatur in 24 Std. in Isomere über^[1,2]. Die vollständige Umwandlung von (3b) \rightleftharpoons (4b) in Isomere dauert bei 37°C ca. 15 Std.

Der Strukturbeweis gründet sich neben der Elementaranalyse^[1,2] vor allem auf spektroskopische Daten. Eindeutig bewiesen wird das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen den Valenzisomeren (3) und (4) durch die temperaturabhängigen NMR-Spektren. Das Spektrum von (3c) \rightleftharpoons (4c) in CS₂ weist bei 40°C folgende Signale auf: τ = 5.26 (2 H/d), J = 9.2 Hz; 3.84 (4 H/m); 2.68 ppm (8 H/m). Bei –60°C verbreitert sich das Dublett allmählich und geht bei –80°C in ein sehr breites Signal über. Bei –90°C treten neue Signale bei τ = 4.8 und 3.0 ppm auf, die sich bei –100°C in ein breites Singulett bei τ = 6.98 bzw. ein Dublett bei 4.77 ppm (J = 9.5 Hz) umwandeln. Diese Signale sind den H_a-Protonen^[5] von (3c) bzw. (4c) zuzuordnen. Beim Erwärmen beobachtet man wieder das ursprüngliche Spektrum. Analog verhält sich (3b) \rightleftharpoons (4b). Bei den bekannten Norcaradienen (3a) und (5) darf man aufgrund der chemischen Verschiebungen der H_a-Protonen auf ein im Sinn der NMR-Skala schnell sich einstellendes Gleichgewicht schließen^[3–5]. Somit ist eindeutig nachgewiesen^[5], daß die Spiro-Verbindungen (3) \rightleftharpoons (4) einer schnellen reversiblen Valenzisomerisierung unterliegen. Die Auswertung der temperaturabhängigen NMR-Spektren^[5] erlaubt die Berechnung der Enthalpie- und Entropie-Differenz der Valenztautomeren (3) \rightleftharpoons (4) (siehe Tabelle).

Spiro[fluoren-9,7'-norcaradien] \rightleftharpoons Spiro[2,4,6-cycloheptatrien-1,9'-fluoren] (3c) \rightleftharpoons (4c)

10.0 g Diazofluoren (1c) wurden in 350 ml destilliertem Benzol bei Raumtemperatur 4 Std. (80% Umsatz gemessen an der N₂-Entwicklung) bei 17–20°C mit einer Philips-HPK-125-W-Lampe (Pyrex-Filter) belichtet. Dann wurde das Benzol im Vakuum abgezogen und der Rückstand dreimal mit Petroläther (Kp = 40–80°C) extrahiert. Nach Abziehen des Petroläthers wurde an 250 g basischem Al₂O₃ chromatographiert. Mit Petroläther (Kp = 40–80°C) wurde als erstes Produkt 800 mg (8%) [bezogen auf umgesetztes (1c)] an (3c) \rightleftharpoons (4c) eluiert, farblose Kristalle vom Fp = 98–99°C (aus Äther/Petroläther; DC-rein); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1476 (sch), 1454 (s), 1092 (m), 1042 (sch),

1038 (sch), 804 (s), 791 (s), 743 (s), 728 (s) cm⁻¹; UV (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 302 (4230), 287 (6870), 262 (11990); Raman-Spektrum (fest): 1554 cm⁻¹ (Norcaradien-Bande).

Eingegangen am 10. März 1971 [Z 380]

[1] H. Dürr u. G. Scheppers, Angew. Chem. 80, 359 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 371 (1968).

[2] H. Dürr u. G. Scheppers, Tetrahedron Lett. 1968, 6059.

[3] M. Jones jr., A. M. Harrison u. K. R. Rettig, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7462 (1969).

[4] D. Schönleber, Chem. Ber. 102, 1789 (1969).

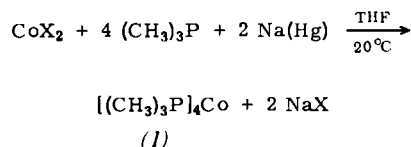
[5] H. Günther u. H. Görlitz, Tetrahedron 25, 4467 (1969); s. dort weitere Details.

Tetrakis(trimethylphosphan)kobalt(0) – Darstellung und Reaktionen

Von Hans-Friedrich Klein^[*]

Komplexe des nullwertigen Kobalts mit Phosphanliganden sind bisher nur vereinzelt beschrieben worden^[1,2]. Häufig bildeten sich an ihrer Stelle phosphansubstituierte Kobalt-hydride des Typs (R₃P)₄CoH^[3]. Da bei diesen Verbindungen die CoH-Valenzschwingung je nach Art des Phosphanliganden stärker oder schwächer absorbiert und in manchen Fällen gar nicht beobachtet wird, ist in jüngster Zeit die Existenz von phosphansubstituierten Kobalt(0)-Komplexen überhaupt angezweifelt worden^[3].

Durch Reduktion von wasserfreien Kobalt(II)-halogeniden mit Natriumamalgam in Tetrahydrofuran und in Gegenwart von Trimethylphosphan konnte jetzt erstmals paramagnetisches Tetrakis(trimethylphosphan)kobalt(0) (1) erhalten werden.



Die Verbindung (1) wird nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile mit Hexan extrahiert und bei –50°C kristallisiert oder bei 80°C/1 Torr sublimiert. Die schwarzbraunen Nadeln zersetzen sich in Stickstoffatmosphäre erst bei 180 bis 185°C und sind in Kohlenwasserstoffen, Äthern und anderen unpolaren Lösungsmitteln sehr gut löslich. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergeben einfaches Formelgewicht. Demnach zeigt (1) in Lösung keine Tendenz zur Dimerisierung, wie sie etwa beim Co(CO)₄^[4] oder beim Co(PF₃)₄^[5] beobachtet wird. In Übereinstimmung damit ergibt die NMR-spektroskopische Bestimmung der paramagnetischen Suszeptibilität^[6] (5% Cyclohexan in Benzol bei 30°C) das magnetische Moment μ = 1.70 B.M., wie es für d⁹-Konfiguration bei tetraedrischem Ligandenfeld erwartet wird.

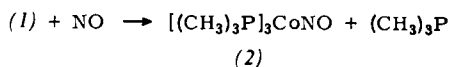
Das intensive EPR-Signal^[7] (bei 77°K, 1-proz. in Toluolmatrix) zeigt eine komplexe Hyperfeinstruktur, hervorgerufen durch die Kobaltkerne mit I = 7/2. Die insgesamt 16 Linien entsprechen den unter diesen Bedingungen erwarteten zwei g-Faktoren und implizieren eine Jahn-Teller-

[*] Dr. H. F. Klein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

Verzerrung des Tetraeders. Diese Details müssen bei noch tieferer Temperatur untersucht werden.

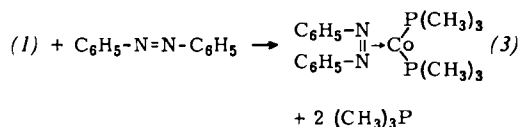
Ohne Katalysator reagiert (1) nicht mit molekularem Wasserstoff. Synthetisiert man (1) aber nach obiger Gleichung in einer H₂-Atmosphäre, so bildet sich neben (1) auch etwas [(CH₃)₃P]₄CoH^[8], das nach achtstündiger Reaktionsdauer zum Hauptprodukt wird.

Lösungen von (1) absorbieren rasch ein Äquivalent Stickstoffmonoxid unter Bildung des diamagnetischen Tris(trimethylphosphan)nitrosylkobalts (2).



Die Verbindung (2) kristallisiert in wenig empfindlichen roten Nadeln (aus Hexan, Fp = 107 bis 108°C) und ist bei 60 bis 65°C/1 Torr unzersezt sublimierbar. Das NMR-Spektrum zeigt Pseudotriplettstruktur für das (A₉X)₃-C_{3v}-System der Phosphanliganden, |J_{AX} + J_{AX'}| = 5.8 Hz^[9]. Im IR-Spektrum ist die NO-Valenzschwingung mit 1605 cm⁻¹ die längstwellige, die bisher in Verbindungen vom Typ L₃Co(NO) beobachtet wurde^[10].

Die Verbindung (1) reagiert mit Azobenzol analog dem Tetrakis(trimethylphosphan)nickel(0)^[11, 12] quantitativ zum Bis(trimethylphosphan)azobenzolkobalt (3), dunkel-violetten Blättchen aus Tetrahydrofuran, Fp = 126 bis 127°C (Zers.).



Das IR-Spektrum von (3) unterscheidet sich von dem des analogen Nickelkomplexes nur geringfügig in Lage und Intensität der Banden. Dieser Befund deutet zusammen mit dem Ergebnis der magnetischen Messungen [$\mu = 2.02$ B.M. für (3)] auf eine ausschließliche Koordination der Azogruppe, ohne eine zusätzliche σ -Bindung zwischen Kobaltatom und einer ortho-Position eines Phenylrings^[13].

Es erweist sich somit, daß paramagnetische Kobalt(0)-Verbindungen mit Phosphanliganden nicht nur überraschend stabil sind, sondern daß sie auch Substitutionsreaktionen unter Beibehaltung ihres paramagnetischen Valenzzustandes zulassen.

Eingegangen am 22. Februar 1971 [Z 381]

- [1] J. Chatt, F. A. Hart u. D. T. Rosevear, J. Chem. Soc. 1961, 5504.
 [2] Th. Kruck u. W. Lang, Z. Anorg. Allg. Chem. 343, 181 (1966).
 [3] R. A. Shunn, Inorg. Chem. 9, 2567 (1970), und dort zit. Literatur.
 [4] H. J. Keller u. H. Wawersik, Z. Naturforsch. 20b, 938 (1965).
 [5] Th. Kruck, Angew. Chem. 79, 27 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 53 (1967).
 [6] Methode der direkten Substitution wie beschrieben bei K. D. Bartle, D. W. Jones u. S. Maricic, Croatica Chem. Acta 40, 227 (1968).
 [7] Herrn Priv.-Doz. H. J. Keller und Herrn Dr. D. Nöthe vom Institut für Anorganische Chemie der TU München danke ich für die Aufnahmen der EPR-Spektren.
 [8] H. F. Klein, Angew. Chem. 82, 885 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 903 (1970).
 [9] R. K. Harris, Can. J. Chem. 42, 2275 (1964).
 [10] W. Hieber u. K. Heinicke, Z. Anorg. Allg. Chem. 316, 305 (1962).
 [11] H. F. Klein u. J. F. Nixon, Chem. Commun. 1971, 42.
 [12] H. F. Klein u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 82, 885 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 903 (1970).
 [13] R. F. Heck, J. Amer. Chem. Soc. 90, 313 (1968).

Rotationsbehinderung bei N-silylierten Hydrazinen

Von Otto J. Scherer und Uwe Bültjer^[*]

In Fortführung unserer Untersuchungen über Schwefel^[1], Arsen- und Antimon-Stickstoff-Rotationsbarrieren^[2] bei Verbindungen mit Organoelement(IVb)-Liganden am N-Atom studierten wir N-silylierte Hydrazine des Typs (1).

Zu ihrer Darstellung bedienten wir uns zum einen der doppelten Umsetzung metallierten N,N'-Dimethylhydrazins mit Organosiliciumhalogeniden, zum anderen der Spaltung der Si-N-Bindungen durch (CH₃)₂SiX₂-Verbindungen.

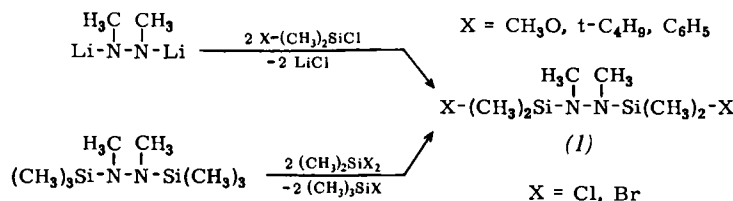


Tabelle. Physikalische Eigenschaften und ¹H-NMR-Daten (60 MHz; 20-proz. Lösung in Toluol) der N-silylierten Hydrazine (1).

(1)	X	Kp(°C/Torr)	$\Delta\nu(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ (Hz)	T _c (°C) [a]	$\Delta G^\ddagger_{\text{r}}$ (kcal/mol)
(a)	CH ₃ O	74–78/5			
(b) [b]	(CH ₃) ₂ N	81–84/3			
(c)	t-C ₄ H ₉	98–100/0.7			
(d)	C ₆ H ₅	120–121/0.07	2.5	7	15.4 ± 0.3 [c]
(e)	Cl	46–47/1 [3]	3.7	47	17.4 ± 0.3
(f)	Br	60–61/0.5	4.2	42	17.1 ± 0.3

[a] ± 2°C.

[b] (1b) wurde aus (1e) und Dimethylamin dargestellt.

[c] Da die Eigenbreite (b_e) der (CH₃)₂Si-Signale 2.0 Hz beträgt, ist nach [6] zu korrigieren: k_c = 3.0, $\Delta G^\ddagger_{\text{r}}$ = 15.7 ± 0.3.

Im Gegensatz zu Hydrazin-Derivaten mit C₆H₅CH₂- oder (CH₃)₂CH-Gruppe^[4] erlauben die Verbindungen (1) erstmals eine systematische Variation des als Sonde für ¹H-NMR-spektroskopische Studien innermolekularer Bewegungsvorgänge dienenden Liganden.

Während in den Spektren von (1a)–(1c) die an das Si-Atom gebundenen CH₃-Gruppen sowohl in verschiedenen Konzentrationen und Lösungsmitteln (Chloroform bis –40°C, Chlorbenzol bis –30°C, Benzol bis 10°C, Äthylchlorid und o-Dichlorbenzol bis 20°C) als auch bis –75°C in Toluol isochron sind (was gegen eine ebenfalls diskutierbare zufällige Äquivalenz der chemischen Verschiebungen der beiden CH₃-Signale spricht), findet man bei (1d)–(1f) zwischen 0 und 35°C in verschiedenen Lösungsmitteln und Konzentrationen anisochrones Verhalten [(CH₃)₂Si-Dublett]. Sowohl eine Rotationsbehinderung um die N–N- oder Si–N-Bindung als auch eine im Sinne der NMR-Zeitskala langsam ablaufende N-Inversion können dafür verantwortlich sein. Letztere läßt sich aufgrund der $\Delta G^\ddagger_{\text{r}}$ -Werte (Tabelle) ausschließen, zumal eine N-gebundene Silylgruppe infolge der Abflachung der N-Pyramide (vgl. dazu auch ^[2]) die Inversionsbarriere^[5] erniedrigt. Eine Rotationsbehinderung um die Si–N-Bindung ist unwahrscheinlich, weil die Verbindung



(hier kann man im ¹H-NMR-Spektrum bei rascher N-Inversion nur die Si–N- und nicht die N–N-Rotationsbe-

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer und Dipl.-Chem. U. Bültjer
 Universität Trier-Kaiserslautern und z. Z.
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 87 Würzburg, Röntgenring 11