

diesem Falle $C_6H_5N=C=O$) aus dem primären Additionsprodukt (4).

Bei der Umsetzung von (1b) mit Maleinsäureanhydrid (3) war es uns jedoch möglich, das 1:1-Addukt (6) zu isolieren^[6]. Der Strukturbeweis für (6) wird vor allem durch das massenspektrometrisch ermittelte Molekulargewicht (528) und das NMR-Spektrum (in DMSO) erbracht. Dieses zeigt ein von den Methylen-Protonen der Benzylgruppe herrührendes Singulett bei $\delta=3.70$, zwei Dubletts der *cis*-ständigen Protonen in 7- und 8-Stellung bei $\delta=4.32$ und 5.53, $J=9.5$ Hz, sowie 20 aromatische Protonen bei $\delta=6.8$ bis 8.8. Mit der Struktur steht auch das IR-Spektrum (in KBr) mit den Anhydridbanden bei 1860 und 1790 cm^{-1} sowie den $C=O$ -Banden bei 1710 und 1670 cm^{-1} in Einklang.

2-Pyridone (5a) und (5b)

Die Lösungen von 5 mmol (1a) bzw. (1b) in 25 ml Chlorbenzol werden mit 1.4 ml (10 mmol) (2) 16 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen im Vakuum wird der Rückstand mit Petroläther digeriert. (5a): Ausbeute 83%, farblose Nadeln aus Methanol, $F_p=168-170^\circ\text{C}$ ^[7]; freie Dicarbonsäure (durch Verseifen mit 1N NaOH): $F_p=253-256^\circ\text{C}$ ^[7]. (5b): Ausbeute 67%, farblose Nadeln aus Äthanol, $F_p=159-161^\circ\text{C}$ ^[7]; freie Dicarbonsäure: $F_p=235-237^\circ\text{C}$ ^[7].

4-Benzyl-3,5-dioxo-1,2,6-triphenyl-2,6-diazabicyclo[2.2.2]-octan-7,8-dicarbonsäureanhydrid (6)

1.07 g (2.5 mmol) (1b) und 0.25 g (2.5 mmol) (3) werden gut verrieben und 15 min auf 170°C erhitzt. Nach Digerieren der Schmelze mit Cyclohexan wird aus Chlorbenzol kristallisiert. Ausbeute 61%; $F_p=231-233^\circ\text{C}$ ^[7].

Eingegangen am 16. August 1971 [Z 492]

[1] Mesioionische Malonylheterocyclen, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [2].

[2] Th. Kappe u. W. Lube, Monatsh. Chem. 102, 781 (1971).

[3] R. Huisgen, Z. Chem. 8, 290 (1968).

[4] Zusammenfassungen: M. Ohta u. H. Kato in J. P. Snyder: Non-benzoid Aromatics, Academic Press, New York 1969, S. 117ff.; R. Huisgen in „Aromaticity“, Chem. Soc. Spec. Publ. No. 21, London 1967, S. 51.

[5] Analoge Reaktionen des bicyclischen „anhydro-2-Hydroxy-1-methy-4-oxopyrido[1,2-a]pyrimidinium-hydroxids“ mit Acetylendicarbonsäure-Derivaten beschrieben kürzlich K. T. Potts u. M. Sorm, J. Org. Chem. 36, 8 (1971).

[6] Die Schwierigkeit, Addukte wie (6) zu isolieren, liegt in folgendem: Wenn in (1) $R=H$ ist, tritt lediglich „En-Addition“ ein, wie dies Potts [5] bei der Reaktion des von ihm verwendeten Zwitterions mit Tetracyanäthylen oder Azodicarbonsäureester bereits beobachtete. Wie wir fanden, kann in (1) aber auch ein Substituent wie C_6H_5 aus elektronischen und vor allem aus sterischen Gründen die Addition verhindern.

[7] Die Struktur der Produkte wird durch Elementaranalysen (C, H, N), IR- und NMR-Spektren bestätigt.

Fixierung von Trimethylsilylnitren als μ_3 -Trimethylsilylimido-(dekacarbonyl)triesen

Von Ernst Koerner von Gustorf und Rosemarie Wagner^[*]

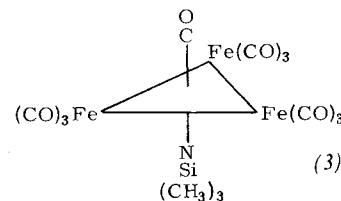
Trimethylsilylazid^[1] (1) zeichnet sich gegenüber Organonitrenen durch seine wesentlich höhere thermische Bestän-

[*] Dr. E. Koerner von Gustorf und R. Wagner
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abteilung Strahlenchemie
433 Mülheim-Ruhr, Stiftstraße 34-36

digkeit aus (K_p at 760 = 95°C), die auf $d_{\pi}p_{\pi}$ -Wechselwirkungen zwischen Silicium und Stickstoff zurückgeführt wird^[2]. Eine ähnliche Stabilisierung ist für das sich von (1) durch N_2 -Abspaltung ableitende Trimethylsilylnitren (2) zu erwarten. Über die Chemie von (2) ist bisher kaum etwas bekannt^[3]. Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur Stabilisierung labiler Zwischenverbindungen in Übergangsmetallkomplexen^[4] haben wir versucht, (2) bei der Zersetzung von (1) als Carbonyleisen-Komplex abzufangen.

Analog zu Organoaziden^[5] zerstetzt sich (1) in Gegenwart von $Fe_2(CO)_9$ bereits bei Raumtemperatur. Dabei entsteht $(CH_3)_3Si[Fe_3(CO)_{10}]$ (3) in Form braunroter Kristallnadeln, die sich bei 110°C zersetzen ohne zu schmelzen. Das Massenspektrum von (3) zeigt neben dem Molekülion Fragmentionen, die dem sukzessiven Verlust von 10 CO entsprechen. Das 1H -NMR-Spektrum (in Benzol) weist eine $(CH_3)_3Si$ -Gruppe als Singulett bei 9.57 τ aus, das gegenüber demjenigen von (1) (9.89 τ) nur geringfügig zu niedrigerem Feld verschoben ist. Im relativ bandenarmen IR-Spektrum (in *n*-Hexan) findet man fünf Valenzschwingungen terminaler CO-Gruppen bei 2048, 2019.5, 2014, 1993 und 2088 cm^{-1} , deren Intensitäten in der angegebenen Reihenfolge stark abnehmen. Eine intensive Bande bei 1743 cm^{-1} ist verbrückendem CO zuzuordnen^[6, 7]. Die symmetrische CH_3 -Deformationsschwingung der $(CH_3)_3Si$ -Gruppe erscheint in (3) wie in (1) bei 1255 cm^{-1} (in CCl_4).

Die Daten von (3) sind in Einklang mit einer Formulierung als Trimethylsilylnitren-[$Fe_3(CO)_{10}$]-Komplex. Der Vergleich mit den bekannten, ähnlich konfigurierten Organonitren-Komplexen $(CH_3)_2N[Fe_3(CO)_9]$ ^[8] und $C_4H_9N[\pi-C_5H_5Ni]$ ^[9] legt den nachstehenden Strukturvorschlag für (3) nahe. Das Trimethylsilylnitren fungiert dabei als 4-Elektronen-Donor, was zu einem „closed shell“-Komplex führt.



[1] L. Birköfer u. P. Wegner, Org. Syn. 50, 107 (1970).

[2] L. Birköfer u. A. Ritter, Angew. Chem. 77, 414 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 417 (1965).

[3] W. Lwowski: Nitrenes, Interscience, New York 1970, S. 423.

[4] E. Koerner von Gustorf u. F.-W. Grevels, Fortschr. Chem. Forsch. 13, 366 (1969).

[5] M. Dekker u. G. R. Knox, Chem. Commun. 1967, 1243.

[6] K. Nakamoto in M. Tsutsumi: Characterization of Organometallic Compounds, Part I. Interscience, New York 1969, S. 73.

[7] Eine alternative Zuordnung dieser Bande als CO-Valenzschwingung in komplexiertem $(CH_3)_3Si-N=C=O$ oder $(CH_3)_3Si-CO-N$ (beide Liganden könnten durch Reaktion von (2) mit CO entstehen) scheidet aus. In diesem Fall müßte (3) koordinativ ungesättigt sein, was mit seinen Eigenschaften unvereinbar ist.

[8] R. J. Doedens, Inorg. Chem. 8, 570 (1969).

[9] S. Otsuka, A. Nakamura u. T. Yoshida, Inorg. Chem. 7, 261 (1968); Liebigs Ann. Chem. 719, 54 (1968).

[10] B. L. Barnett u. C. Krüger, Angew. Chem. 83, 969 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 12 (1971).

[11] R. J. Doedens u. L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4847 (1966).

[12] $(CH_3)_3SiN[Fe_3(CO)_{10}]$: Die Zusammensetzung wird durch vollständige Elementaranalyse bestätigt; Mol.-Gew. (kryosk. in Benzol) 538, ber. 535.

Die Röntgen-Strukturanalyse^[10] bestätigt die weitgehend symmetrische Anordnung der $(CH_3)_3SiN$ -Gruppe in (3) und zeigt, daß die axiale CO-Gruppe in Analogie zum $[Fe_4(CO)_{13}]^2$ ^[11] dreifach verbrückend wirkt.

(3) konnte bisher nicht durch photochemische Umsetzung von $Fe_2(CO)_9$ mit (1) erhalten werden. Wir untersuchen zur Zeit die protolytische Abspaltung der $(CH_3)_3Si$ -Gruppe, die zu einem Komplex des Imins führen sollte.

Arbeitsvorschrift:

0.087 mol (1) und 0.028 mol $Fe_2(CO)_9$ in 70 ml Benzol werden bei 20°C 24 Std. unter Argon mechanisch gerührt. Dabei entwickeln sich ca. 0.01 mol Gas. Nicht umgesetztes $Fe_2(CO)_9$ wird abfiltriert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibende Rückstand wird mit Pentan extrahiert. (3) kristallisiert beim Abkühlen des Extrakts auf -78°C aus; nochmaliges Umkristallisieren aus Pentan ergibt 0.8 mmol analysenreines (3)^[12].

Eingegangen am 16. Juli 1971 [Z 501 a]

μ_3 -Trimethylsilylimido- μ_3 -carbonyl-tris(tricarbonyleisen) – Molekül- und Kristallstruktur

Von *Bobby L. Barnett und Carl Krüger*^[*]

μ_3 -Trimethylsilylimido- μ_3 -carbonyl-tris(tricarbonyleisen) (1), ein Produkt der Umsetzung von $(CH_3)_3SiN_3$ mit $Fe_2(CO)_9$ ^[11], kristallisiert aus Pentan orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe $Pca2_1$, entlang [001]. Die Elementarzelle ($a = 12.853$, $b = 13.316$, $c = 11.488 \text{ \AA}$) enthält bei einer berechneten Dichte von 1.807 g/cm^3 vier Moleküle.

Die Molekülstruktur wurde nach der Schweratom-Methode aus 1639 Diffraktometerdaten erhalten. Die Lage der Fe-Atome konnte einer dreidimensionalen geschärften Patterson-Synthese entnommen werden, die restlichen Atome ließen sich in einer anschließenden Fourier-Synthese lokalisieren. Die anisotrope Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, wobei das anomale Streuen der Fe- und Si-Atome berücksichtigt wurde^[2], ergab den R-Faktor 4.3%.

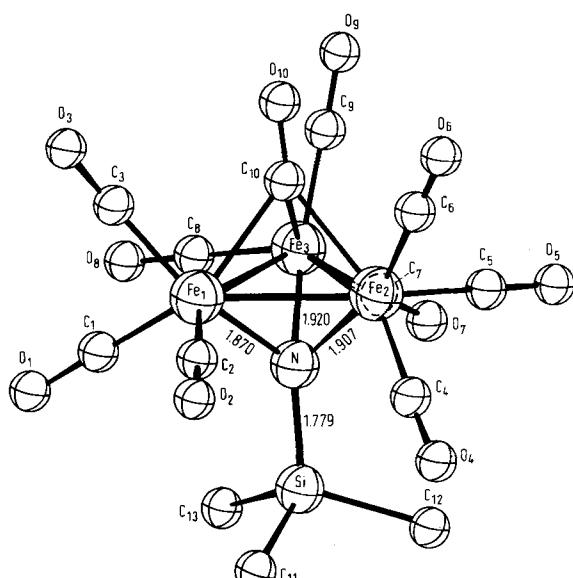


Abb. 1.

[*] Dr. C. Krüger und Dr. B. L. Barnett
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Lembkestraße 5

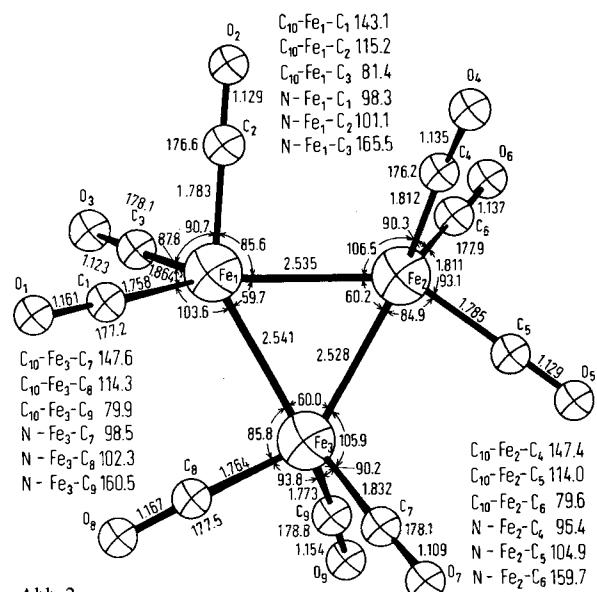


Abb. 2.

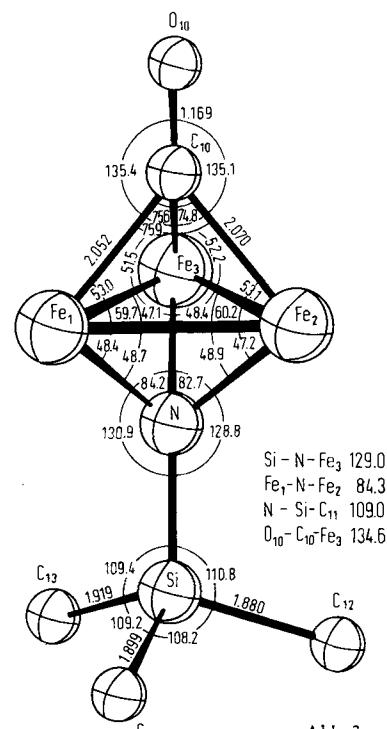


Abb. 3.

Abb. 1, 2 und 3. Fehler: Abstände max. $\pm 0.01 \text{ \AA}$, Winkel max. $\pm 1^\circ$.

Die Struktur von (1) (Abb. 1) überrascht durch die Pseudo- C_3 -Symmetrie des Moleküskeletts und die Existenz einer dreifach am Eisen-Cluster koordinierten Carbonyl- wie auch Trimethylsilylimino-Gruppe. Die Koordination der äquidistanten Fe-Atome läßt sich durch verzerrte Oktaeder beschreiben, wobei drei Carbonyl-Gruppen (C2, C5, C8) sich jeweils leicht verdrillt in der Ebene der Fe-Atome befinden (Abb. 2). Die durchschnittliche Fe—C- bzw. C—O-Bindungslänge beträgt 1.798 bzw. 1.141 \AA und entspricht der analogen Carbonyl-Eisen-Cluster; gleiches gilt für den mittleren Fe—Fe-Abstand von $2.535 \pm 0.002 \text{ \AA}$. Besonders hingewiesen sei auf die Linearität der Carbonyl-Gruppen.

Die symmetrisch gebundene, dreifach überbrückende Carbonyl-Gruppe C10—O10 (siehe Abb. 3) entspricht in Ab-