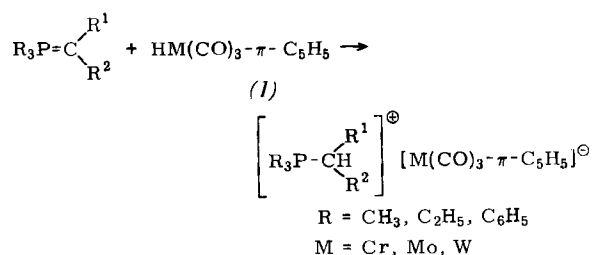


Onium-Salze mit Carbonylmetallat-Anionen^[1]

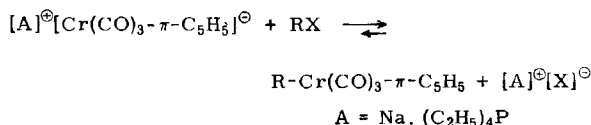
Von Wolfgang Malisch^[*]

Die Chemie der Ylide enthält bisher kaum Angaben zur Reaktivität ylidischer Systeme gegenüber komplexen Übergangsmetallverbindungen. Auf der Suche nach geeigneten Metallat-Reagentien zur Synthese von Metall-Metalloid-Bindungen fanden wir nun, daß die Umsetzung von Carbonylmetallhydriden (1) mit Alkylen- und Imino-Verbindungen des Phosphors, Arsens und Schwefels nach dem Schema einer Säure-Base-Reaktion abläuft (Tabelle 1).



rungsprozessen [(a) bzw. (b)] ist mit dem der Onium-halogenide vergleichbar^[6].

Von den bisher untersuchten Onium-Salzen sind einige außerordentlich reaktiv. Ihre Verwendung zur Übertra-



R	X	ν_{CO}	Fp (°C)
(CH ₃) ₃ Si	Br	1992, 1924, 1897	Zers. bei Raumtemp.
CH(CH ₃)HSi	Cl	2012, 1944, 1913	47–49
CH ₂ HSi	Cl	2027, 1962, 1932	119–122

gung des komplexen Metallat-Ions unter Bildung von Metall-Halbmethyl-Bindungen^[1, 7] ist vor allem in unpolaren Lösungsmitteln vorteilhaft, da bei geeigneten Kationen

Tabelle 1. Eigenschaften einiger Onium-Carbonylmetallate [3].

Ausgangsyloid	Kation	Produkt M in [M(CO) ₃ -π-C ₅ H ₅] ⁻	Fp (°C) [a]	ν_{CO} [b]
(CH ₃) ₃ P=CH ₂	(CH ₃) ₄ P	Cr Mo W	246–248 246–249 266–269	1895, 1758 1898, 1760 1888, 1750
(C ₂ H ₅) ₃ P=CHCH ₃	(C ₂ H ₅) ₄ P	Cr Mo W	94–98 115–117 107–109	1892, 1765 1889, 1761 1887, 1764
(CH ₃) ₃ P=CHSi(CH ₃) ₃	(CH ₃) ₃ PCH ₂ Si(CH ₃) ₃	Mo W	98–101 107–109	1894, 1768 1890, 1762
(CH ₃) ₃ P=C[Si(CH ₃) ₃] ₂	(CH ₃) ₃ PCH[Si(CH ₃) ₃] ₂	Mo W	125–128 139–142	1893, 1763 1887, 1759
(CH ₃) ₂ S(O)CH ₂	(CH ₃) ₃ S(O)	Cr Mo W	131–133 116–119 120–122	1894, 1759 1892, 1767 1888, 1762
(CH ₃) ₃ P=NH	(CH ₃) ₃ PNH ₂	Cr Mo W	173–176 125–128 < 185	1892, 1752 1885, 1752 1893, 1755

[a] Geschlossene Kapillare (N₂). Alle Verbindungen schmelzen unter Zersetzung.

[b] Gemessen als Nujolsuspension.

Bei Yliden mit geringer Basizität wie (CH₃)₂S(O)CHSi(CH₃)₃ und (CH₃)₃PNSi(CH₃)₃ schließt sich der Addition eine Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe an, so daß silylfreie Onium-Salze entstehen. Der am stärksten acide Vertreter der Carbonyl-VIb-Übergangsmetallhydride, HCr(CO)₃-π-C₅H₅, reagiert auch mit den Phosphor-silyl-yliden unter Entsilylierung^[2].

Die Struktur der schwach gelben, gegen Sauerstoff empfindlichen Salze läßt sich analytisch und spektroskopisch (NMR, IR^[5]) beweisen. Ihr Verhalten gegenüber metallorganischen Basen in Umylidierungs- und Deprotonie-

eine zur Reaktion mit IVb-Elementhalogeniden ausreichende Löslichkeit gegeben und eine minimale Rückspaltung des Produktes^[8] gewährleistet ist. Die Ausbeuten liegen dann im allgemeinen höher als bei Verwendung der analogen Alkalimetallsalze.

Eingegangen am 16. August 1972 [Z 707]

[1] Synthese und Reaktionen von Silicium-Übergangsmetall-Komplexen, 3. Mitteilung. - 2. Mitteilung: W. Malisch, J. Organometal. Chem. 39, C 28 (1972).

[2] W. Malisch, unveröffentlicht.

[3] Peralkylierte Vertreter können auch durch Spaltung der Trimethylsilyl-Derivate der genannten Metalle mit Tetraorganofluorophosphoranen [4] erhalten werden: (CH₃)₃SiM(CO)₃-π-C₅H₅ + R₄PF₆ → [R₄P][M(CO)₃-π-C₅H₅] + (CH₃)₃SiF

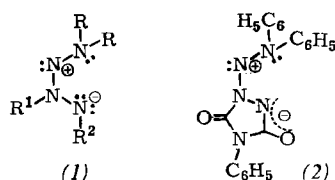
[*] Dr. W. Malisch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

- [4] H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke u. J. Weidlein, *Angew. Chem.* 84, 165 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 144 (1972); H. Schmidbaur und H. Stühler, *ibid.* 84, 166 (1972); *ibid.* 11, 145 (1972).
 [5] A. P. Hagen, C. R. Higgins u. P. J. Russo, *Inorg. Chem.* 10, 1657 (1971); R. B. King, M. B. Bisnette u. A. Fronzaglia, *J. Organometal. Chem.* 5, 341 (1966).
 [6] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Chem. Ber.* 100, 1032 (1967); H. Schmidbaur u. W. Malisch, *ibid.* 103, 3448 (1970).
 [7] W. Malisch, H. Schmidbaur u. M. Kuhn, *Angew. Chem.* 84, 538 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 516 (1972).
 [8] J. M. Burlitch, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 4563 (1969).

Die Struktur der Amino-azimine

Von J. E. Weidenborner, Egon Fahr, Monika J. Richter und K.-H. Koch^[*]

Die Addition von Amino-nitrenen an Azoverbindungen führt zur Bildung von Amino-aziminen (1)^[1,2]. Die Struktur^[3] dieser neuartigen Verbindungen konnte nun durch Röntgen-Strukturanalyse des Amino-azimins (2)^[4] bewiesen werden.



Kristallographische Daten: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.503 \pm 0.004$, $b = 8.100 \pm 0.006$, $c = 9.610 \pm 0.003$ Å; $\alpha = 96.24 \pm 0.03^\circ$, $\beta = 95.04 \pm 0.02^\circ$, $\gamma = 115.63 \pm 0.03^\circ$, d_{exp} (in wäßriger NaBr-Lösung) $= 1.373 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, d_{ber} (mit $Z = 2$) $= 1.376 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Die Intensitäten wurden mit einem rechnergesteuerten Einkristall-Diffraktometer vom Typ CCXD^[5] gemessen. Insgesamt sind 1717 voneinander unabhängige Reflexe berücksichtigt worden. Nach der üblichen Lorentz-Polarisations-Korrektur erfolgte die Berechnung der normierten Struktur- (E-Faktoren) und der Temperatur-Faktoren nach Wilson^[6]. Die Struktur wurde durch symbolische Addition^[7] unter Zuhilfenahme einer für den IBM-Rechner 360/91 geschriebenen Version des SORTE-Programms bestimmt^[8,9]. Drei Symbole wurden eingeführt und insgesamt 333 Vorzeichen für Reflexe mit $E > 1.45$ festgelegt. Von den acht möglichen, berechneten Elektronendichte-Verteilungen zeigte nur eine eindeutig die Position der 27 Nicht-Wasserstoff-Atome. Dieser Struktur-Vorschlag ergab

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 34\%.$$

Die Struktur-Verfeinerung erfolgte nach dem Verfahren der „kleinsten Quadrate“. Die Lage der Wasserstoff-Atome wurde durch Differenz-Synthese bestimmt. Die Punktlagen wurden in die Verfeinerung mit einbezogen,

[*] J. E. Weidenborner
 IBM Research Division
 Thomas J. Watson Research Center
 Yorktown Heights, N. Y. 10598 (USA)
 Prof. Dr. E. Fahr, M. J. Richter und Dr. K.-H. Koch
 Institut für Organische Chemie der Universität
 87 Würzburg, Landwehr

die dann einen R-Wert von 6.1% ergab. Die Molekül-Struktur ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

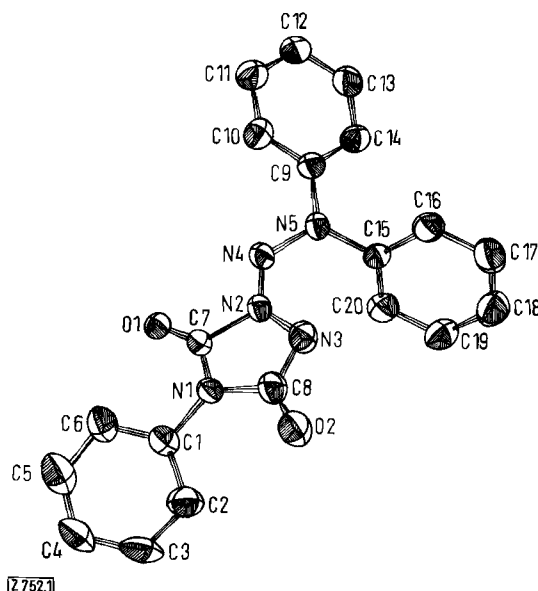


Abb. 1. Struktur von 2-(Diphenylamino-aminylio)-3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-id (2) sowie Bindungs-Abstände und Bindungs-Winkel. Geschätzte Standard-Abweichungen in Klammern, angegeben in Einheiten der letzten Dezimale:

C1 - N1 = 1.435(8) Å	N4 - N5 = 1.340(7) Å
C7 - N1 = 1.333(7) Å	C9 - N5 = 1.429(8) Å
C7 - N2 = 1.497(7) Å	C15 - N5 = 1.447(8) Å
N2 - N3 = 1.360(7) Å	C7 - N1 - C8 = 110.2(9)°
C8 - N3 = 1.344(8) Å	N1 - C7 - N2 = 102.0(7)°
C8 - N1 = 1.445(8) Å	C7 - N2 - N3 = 112.3(8)°
C7 - O1 = 1.197(7) Å	N2 - N3 - C8 = 105.1(8)°
C8 - O2 = 1.211(8) Å	N3 - C8 - N1 = 110.3(8)°
N2 - N4 = 1.269(7) Å	N2 - N4 - N5 = 116.9(9)°

Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt überraschenderweise, daß das Molekül durch die Einfachbindungen C7 - N2 und C8 - N1 in zwei isolierte konjugierte Systeme aufgeteilt wird. Die drei N—N-Bindungen sind alle kürzer als normale N—N-Einfachbindungen (1.44 Å^[10,11]); der Abstand N2—N4 ist nur wenig länger als der einer Doppelbindung (1.24 Å^[10,11]). Die Berechnung der sich am besten den Atomlagen des fünfgliedrigen Ringes anpassen- den Ebene erfolgte nach der Methode der „kleinsten Quadrate“. Sie kann durch die Gleichung

$$0.4001 x + 0.7802 y - 0.4808 z = 1.918$$

dargestellt werden. Die Verschiebungen der fünf Atome aus dieser Ebene sind gering, aber signifikant (Standard- Abweichungen in Klammern):

N1	0.017 (5) Å
C7	-0.013 (6) Å
N2	0.004 (5) Å
N3	0.007 (5) Å
C8	-0.015 (6) Å

Eingegangen am 28. September 1972 [Z 752]

[1] K.-H. Koch u. E. Fahr, *Angew. Chem.* 82, 636 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 634 (1970).

[2] L. Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum u. A. S. Dreiding, *Chimia* 25, 245 (1971).