

Onium-Salze mit Carbonylmétallat-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-Metallocid-Bindungen fanden wir nun, daß die Umsetzung von Carbonylmétallhydriden (*I*) mit Alkylen- und Imino-verbindungen des Phosphors, Arsons und Schwefels nach dem Schema einer Säure-Base-Reaktion abläuft (Tabelle 1).

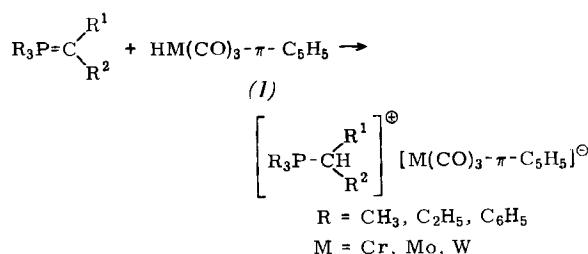


Tabelle 1. Eigenschaften einiger Onium-Carbonylmétallate [3].

Ausgangsylid	Kation	Produkt $\text{M} \text{ in } [\text{M}(\text{CO})_3-\pi-\text{C}_5\text{H}_5]^{\ominus}$	$\text{Fp } (\text{°C})$ [a]	ν_{CO} [b]
$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_4\text{P}$	Cr	246–248	1895, 1758
		Mo	246–249	1898, 1760
		W	266–269	1888, 1750
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCH}_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P}$	Cr	94–98	1892, 1765
		Mo	115–117	1889, 1761
		W	107–109	1887, 1764
$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	Mo	98–101	1894, 1768
		W	107–109	1890, 1762
$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{PCH}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	Mo	125–128	1893, 1763
		W	139–142	1887, 1759
$(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{S}(\text{O})$	Cr	131–133	1894, 1759
		Mo	116–119	1892, 1767
		W	120–122	1888, 1762
$(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{PNH}_2$	Cr	173–176	1892, 1752
		Mo	125–128	1885, 1752
		W	< 185	1893, 1755

[a] Geschlossene Kapillare (N_2). Alle Verbindungen schmelzen unter Zersetzung.

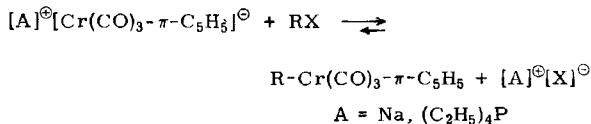
[b] Gemessen als Nujolsuspension.

Bei Yliden mit geringer Basizität wie $(\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{PNSi}(\text{CH}_3)_3$ schließt sich der Addition eine Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe an, so daß silylfreie Onium-Salze entstehen. Der am stärksten acide Vertreter der Carbonyl-VIb-Übergangsmétallhydride, $\text{HCr}(\text{CO})_3-\pi-\text{C}_5\text{H}_5$, 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-

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}	$\text{Fp } (\text{°C})$
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	Br	1992, 1924, 1897	Zers. bei Raumtemp.
$\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{HSi}$	Cl	2012, 1944, 1913	47–49
Cl_2HSi	Cl	2027, 1962, 1932	119–122

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

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] Perykylierte Vertreter können auch durch Spaltung der Trimethylsilyl-Derivate der genannten Metalle mit Tetraorganofluorophosphoranen [4] erhalten werden: $(\text{CH}_3)_3\text{SiM}(\text{CO})_3-\pi-\text{C}_5\text{H}_5 + \text{R}_4\text{PF} \rightarrow [\text{R}_4\text{P}]^{\oplus}[\text{M}(\text{CO})_3-\pi-\text{C}_5\text{H}_5]^{\ominus} + (\text{CH}_3)_3\text{SiF}$

[*] Dr. W. Malisch

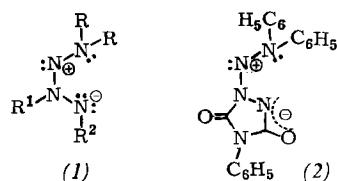
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

- [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^[1]

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 g · cm⁻³, d_{ber} (mit $Z=2$) = 1.376 g · 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

$$R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} = 34\%.$$

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,

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

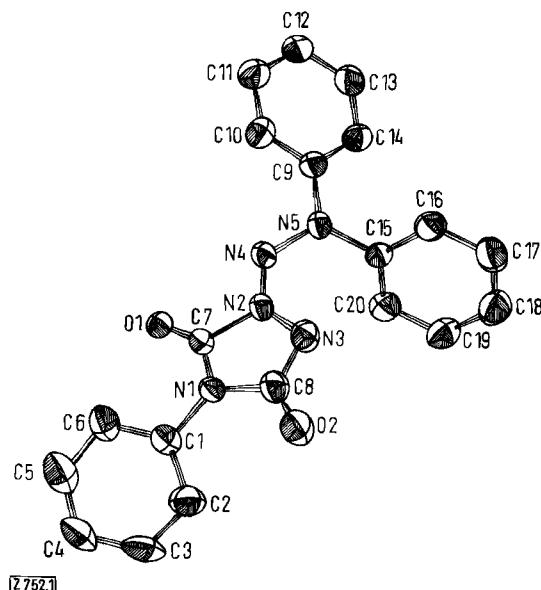


Abb. 1. Struktur von 2-(Diphenylamino-aminilo)-3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-id (2) sowie Bindungs-Abstände und Bindungs-Winkel. Geschätzte Standard-Abweichungen in Klammern, angegeben in Einheiten der letzten Dezimale:

C 1 – N 1 = 1.435(8) Å	N 4 – N 5 = 1.340(7) Å
C 7 – N 1 = 1.333(7) Å	C 9 – N 5 = 1.429(8) Å
C 7 – N 2 = 1.497(7) Å	C 15 – N 5 = 1.447(8) Å
N 2 – N 3 = 1.360(7) Å	C 7 – N 1 – C 8 = 110.2(9)°
C 8 – N 3 = 1.344(8) Å	N 1 – C 7 – N 2 = 102.0(7)°
C 8 – N 1 = 1.445(8) Å	C 7 – N 2 – N 3 = 112.3(8)°
C 7 – O 1 = 1.197(7) Å	C 8 – N 3 – C 8 = 105.1(8)°
C 8 – O 2 = 1.211(8) Å	N 3 – C 8 – N 1 = 110.3(8)°
N 2 – N 4 = 1.269(7) Å	N 2 – N 4 – N 5 = 116.9(9)°

Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt überraschenderweise, daß das Molekül durch die Einfachbindungen C 7 – N 2 und C 8 – N 1 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 anpassenden 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):

N 1	0.017 (5) Å
C 7	-0.013 (6) Å
N 2	0.004 (5) Å
N 3	0.007 (5) Å
C 8	-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).

[*] 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