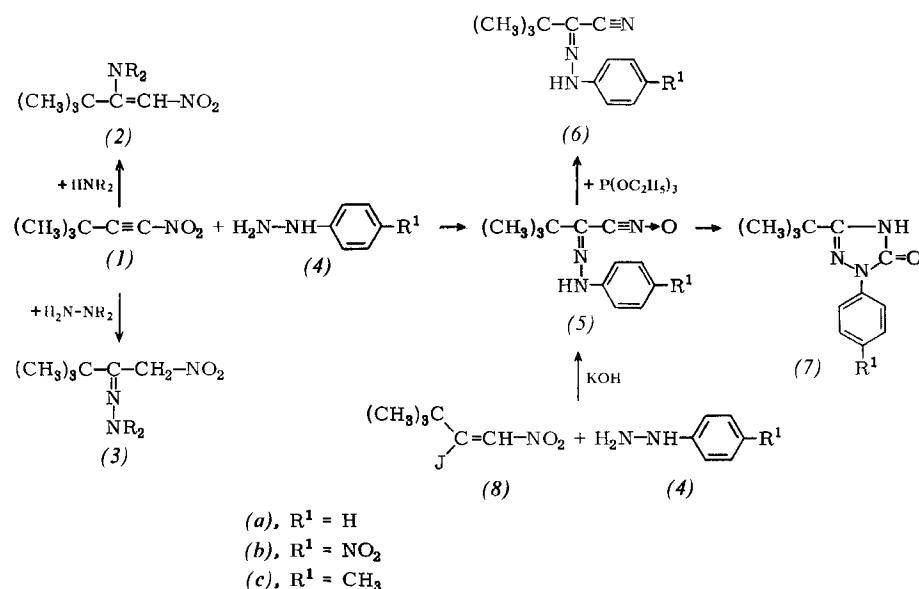


Das IR-Spektrum von (5a) zeigt eine Bande bei 2265 cm^{-1} , die der Gruppe $\text{—C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$ zugeordnet werden kann.

Entsprechend läßt sich (5a) mit Triäthylphosphit in siedendem Benzol zum Nitril (6a) reduzieren^[3]. Läßt man (5a) drei Tage bei 0°C in CHCl_3 stehen, so tritt ein Isomer auf, dessen Bildung sich durch Erhitzen der Lösung unter Rückfluß beschleunigen läßt. Die Röntgenanalyse bewies für das Isomer die Struktur des 3-tert.-Butyl-1-phenyl-1,2,4-triazolin-5-ons (7a).

Mit den substituierten Phenylhydrazinen (4b) und (4c) erhält man entsprechend die Verbindungen (7b) und (7c).

Die Nitroxide (5) und die Triazolinone (7) lassen sich auch aus 3,3-Dimethyl-2-jod-1-nitrobuten (8) und den Phenylhydrazinen (4) mit KOH gewinnen.



Arbeitsvorschriften:

Synthese von (5a) aus (1): 258 mg (2.03 mmol) (1) in 5 ml Äther werden unter Rühren bei 0°C zu 216 mg (2 mmol) (4a) in 5 ml Äther gegeben. Das Lösungsmittel wird sofort verdampft und der Rückstand aus Äther/Petroläther ($K_p=40$ bis 60°C) umkristallisiert. Man erhält 385 mg (88%) (5a).

Synthese von (7a) aus (8): 510 mg (2 mmol) (8) in 5 ml Äther werden unter Rühren bei 0°C zu 216 mg (2 mmol) (4a) in 5 ml Äther und 200 mg KOH gegeben. Man läßt drei Tage stehen, dampft das Lösungsmittel ab und gewinnt (7a) durch Umkristallisieren des Rückstandes aus CHCl_3 /Petroläther ($K_p=60$ bis 80°C). Ausbeute: 91 mg (42%).

Reduktion von (5a) zu (6a): Zu 225 mg (1.04 mmol) (5a) in 10 ml wasserfreiem Benzol gibt man innerhalb 5 min bei Raumtemperatur 665 mg (4 mmol) Triäthylphosphit. Man hält das Gemisch 15 min auf dem siedenden Wasserbad, verdünnt mit Benzol auf das doppelte Volumen und schüttelt mit 20 ml 5-proz. H_2SO_4 , um überschüssiges Triäthylphosphit zu zerstören. Sobald der charakteristische

[1] 4. Mitteilung über Nitroacetylene. – 3. Mitteilung: V. Jäger u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 82, 836 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 795 (1970).

[2] V. Jäger u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 81, 259 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 273 (1969).

[3] C. Grundmann u. H. D. Frommeld, J. Org. Chem. 30, 2077 (1965), und dort zitierte Literatur.

Geruch dieser Substanz verschwunden ist, wird die organische Schicht viermal mit Wasser gewaschen und dann vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Öl kristallisiert man aus Äther/Pentan. Ausbeute: 123 mg (62%) (6a).

Eingegangen am 29. Januar 1973 [Z 797c]

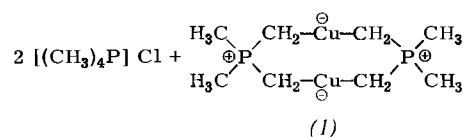
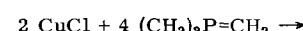
Ein neuer, ungewöhnlich stabiler Typ von Organokupfer- und -silerverbindungen

Von Hubert Schmidbaur, Jürgen Adlkofer und Wolfgang Buchner^[*]

Die Einführung von Trimethylsilylmethyl-Resten anstelle einfacher Alkyl-Reste führt teilweise zu einer beträchtlichen

Stabilisierung metallorganischer Verbindungen^[1, 2]. Es wurde jetzt gefunden, daß diese Wirkung der Gruppe $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{CH}_2$ von der isoelektronischen^[3] Phosphoniumgruppierung $(\text{CH}_3)_3\text{P}^+-\text{CH}_2$ noch weit übertroffen wird und daß bei Verwendung dieses Liganden selbst extrem schwache Bindungselemente, z. B. die Cu—C- oder die Ag—C-Einheit^[4], unter Normalbedingungen existenzfähig werden.

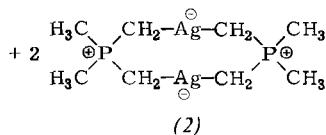
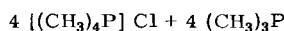
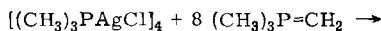
Die Reaktion von wasserfreiem Kupfer(I)-chlorid mit salzfreiem Trimethylmethylenphosphoran^[5] (Molverhältnis 1:2) in Benzol oder Toluol bei Raumtemperatur unter Schutzgas führt in einheitlicher Umsetzung zu Tetramethylphosphonium-chlorid und einem metallierten Ylid der Zusammensetzung und Struktur (1).



Die analoge Silberverbindung (2) entsteht besser aus dem tetrameren Trimethylphosphansilberchlorid^[6] und

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. J. Adlkofer und Dr. W. Buchner
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr

$(CH_3)_3P=CH_2$, dann aber ebenfalls mit fast quantitativer Ausbeute.



(1) und (2) sind farblose, kristalline Verbindungen, $F_p = 136$ bis 138°C bzw. 153 bis 155°C , löslich in Benzol, Toluol, CH_2Cl_2 sowie $CHCl_3$ und im Vakuum sublimierbar (Subl.-Temp. 100 bis 120 bzw. 150 bis $155^\circ\text{C}/0.1$ Torr). Zur Umkristallisation eignet sich Toluol/Petroläther (1:1).

Im Massenspektrum erscheinen mit großer Intensität das Molekül-Ion M^+ und $(M - 15)^+$ in der für die Metalle charakteristischen Isotopenverteilung^[7]. In den IR-Spektren (Nujol) finden sich neben Schwingungen der phosphorständigen Methyl- und Methylengruppen auch Banden bei 557 und 509 bzw. 518 und 470 cm^{-1} , die sich den $C_2Cu(\text{Ag})$ -Valenzschwingungen zuordnen lassen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum^[8] zeigt für (1) zwei Doublets im Flächenverhältnis 3:2, die durch weitreichende Wechselwirkungen verbreitert sind. P-Entkopplung vereinfacht diese Doublets zu zwei Singulets. Im ^1H -entkoppelten ^{31}P -Spektrum tritt nur eine Linie auf, deren Lage der anderer Phosphonium-Zentren entspricht^[9] (Tabelle 1).

Tabelle 1. ^1H - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren von (1) und (2) (in C_6D_6 und $C_6D_5CD_3$, TMS bzw. H_3PO_4 extern, 35°C).

	(1)	(2)
$^1\text{H}, \delta\text{CH}_3$ [ppm]	-0.5, d	-0.5, d
$^1\text{H}, \delta\text{CH}_2$	+0.08, d	0.0, dd
$^{31}\text{P}, \delta\text{P}$ [ppm]	-24.2, s	-28.6, t [a]
$^2J(H_3CP)$	-11.6 Hz	-11.6 Hz
$^2J(H_2CP)$	-13.4 Hz	-12.0 Hz
$^4J(H_3CPCH_2)$	+(klein)	+(klein)
$^2J(AgCP)$	-	± 9.7 Hz [b]
$^2J(AgCH)$	-	± 9.8 Hz [b]

[a] ^1H -entkoppelt.

[b] $J(AgCP)$ und $J(AgCH)$ haben gleiches Vorzeichen. Die Beziehung zu den anderen Kopplungskonstanten ist noch nicht festgelegt.

Durch selektive Entkopplungsexperimente gelang es auch, die relativen Vorzeichen der $J(HCP)$ -Kopplungen zu bestimmen: $^2J(H_3CP)$ und $^2J(H_2CP)$ haben demnach im Produkt (1) anders als im freien Ylid^[5, 10] gleiches Vorzeichen. Dieser Befund beweist die Umhybridisierung ($sp^2 \rightarrow sp^3$) der ylidischen Carbanionen durch Koordination zum Metall^[10, 11].

Die NMR-Spektren von (2) entsprechen denen von (1), zeigen jedoch einen zusätzlichen, für den Strukturbeweis wesentlichen Effekt: Die CH_2 -Resonanzen erscheinen hier als Doublet von Doublets (1:1:1:1), bei P-Entkopplung als Doublet, und die ^{31}P -Resonanz als 1:2:1-Triplett. Diese Multipizitäten resultieren aus den $^1\text{H-C-}^{109,107}\text{Ag}$ - und $^{31}\text{P-C-}^{109,107}\text{Ag}$ -Wechselwirkungen, die unseres Wissens bisher noch nie beobachtet worden sind^[12].

Für die beiden Ringsysteme ist eine lineare Anordnung der $C-Cu(\text{Ag})-C$ -Einheiten und eine tetraedrische Konfi-

guration der PC_4 -Elemente anzunehmen, die sich zu achtgliedrigen Ringen ergänzen.

Eingegangen am 21. Februar 1973 [Z 806a]

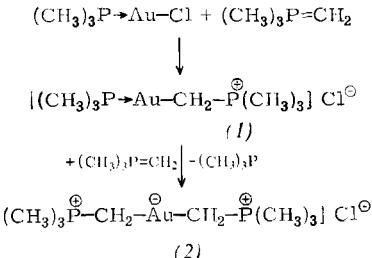
- [1] C. S. Cundy, B. M. Kingston u. M. F. Lappert, *Advan. Organometal. Chem.* 11, 253 (1972).
- [2] G. Wilkinson, *Pure Appl. Chem.* 30, 627 (1972).
- [3] H. Schmidbaur, *Advan. Organometal. Chem.* 9, 260 (1970); *Fortschr. Chem. Forsch.* 13, 167 (1969).
- [4] a) C. D. M. Beverwijk, G. J. M. Van der Kerk, A. J. Leusink u. J. G. Noltes, *Organometal. Chem. Rev. A* 5, 215 (1970); b) G. Bähr u. P. Burba in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart 1970, Bd. 13/1, S. 735ff.
- [5] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Chem. Ber.* 101, 595 (1968).
- [6] H. Schmidbaur, J. Adlkofser u. K. Schwirten, *Chem. Ber.* 105, 3382 (1972).
- [7] Wir danken Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz für diese Messungen (70 eV, Einlaßtemperatur 30°C).
- [8] Wir danken Herrn C. P. Kneis für die Aufnahme zahlreicher Spektren.
- [9] H. Schmidbaur, W. Buchner u. D. Scheutzw. *Chem. Ber.*, im Druck.
- [10] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Chem. Ber.* 101, 3556 (1968).
- [11] K. Hildenbrand u. H. Dreeskamp, *Z. Naturforsch.*, im Druck; F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel u. W. Stempfle, *Isr. J. Chem.* 10, 293 (1972).
- [12] C. W. Alegranti u. E. L. Muettteries [*J. Amer. Chem. Soc.* 94, 6386 (1972)] haben die direkte $^{31}\text{P-}^{109,107}\text{Ag}$ -Kopplung beobachtet. Dort kann wegen der größeren absoluten Werte die Kopplung in $^1J(^{31}\text{P-}^{109}\text{Ag})$ und $^1J(^{31}\text{P-}^{107}\text{Ag})$ aufgelöst werden. Der Faktor beträgt nur 1.149.

Phosphor-ylide als Bauelemente von Organogoldverbindungen^[**]

Von Hubert Schmidbaur und Rainer Franke^[*]

Organogold(I)-Verbindungen sind in der Regel nicht sehr beständig und nur bei Gegenwart stabilisierender Liganden faßbar^[1]. Beim Studium der Ligandfunktion von Yliden konnte jetzt gezeigt werden, daß nicht nur die erste, sondern auch eine zweite Au—C- σ -Bindung durch ein benachbartes Onium-Zentrum in unerwartet hohem Maße stabilisiert wird. Dadurch gelingt nun auch die Synthese von Verbindungen mit einer Struktureinheit $R-Au-R^\ominus$, die der Gruppierung $R-Hg-R$ isoelektronisch ist.

Bei der Umsetzung von Trimethylphosphangoldchlorid mit Trimethylmethylenphosphoran^[2] in Benzol oder Toluol entstehen je nach dem Molverhältnis der Reaktanden die aurierten Phosphoniumsalze (1) und (2) mit quantita-



tiver Ausbeute. Die zweite Stufe der Reaktion besteht in der Verdrängung des Phosphanliganden vom Goldatom.

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. R. Franke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwchr

[**] 14. Mitteilung über Organogoldchemie. – 13. Mitteilung: H. Schmidbaur u. K. C. Dash, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck.