

eines ungewöhnlichen Vierrings (der durch Umwandlung einer Metall-Carbonyl-Gruppe in eine Acyl-Funktion zustandekommt) eine $\text{Mn}(\text{CO})_5$ - mit einer $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppe verknüpft. Das Brückenligand-System ist einschließlich seiner beiden röntgenographisch lokalisierten Wasserstoffatome coplanar (Abb. 1).

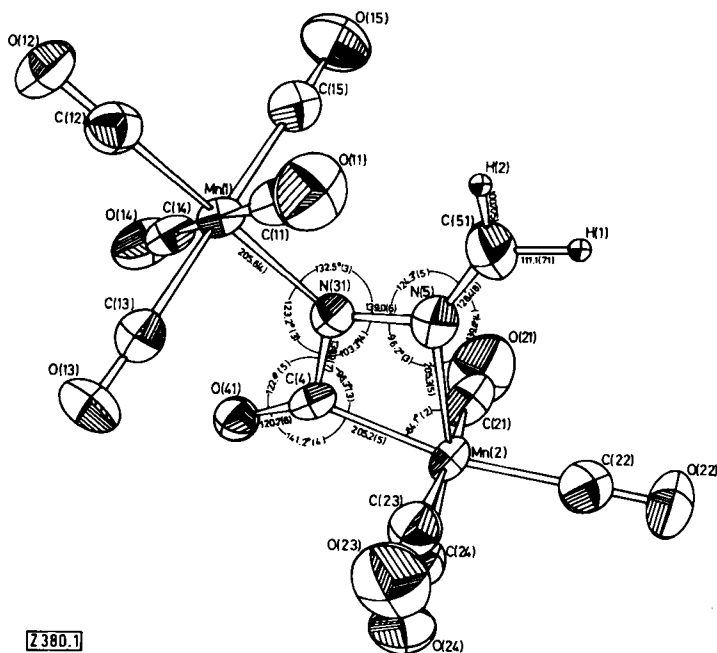


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Moleküls (1). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%; mit Ausnahme der Wasserstoffatome sind alle Atome maßstabsgetreu gezeichnet (Bindungslängen in pm).

Anhand dieser Strukturdaten lassen sich auch die IR-Spektren von (1) interpretieren: Die intensiven Banden bei 1644 und 1575 cm^{-1} (KBr) sind den Valenzschwingungen der ketonischen CO- bzw. der $\text{N}=\text{CH}_2$ -Gruppe zuzuordnen. Von den für ein Molekül der Symmetrie C_s aufgrund der Schwingungsanalyse möglichen neun IR-aktiven Valenzschwingungen ($7A' + 2A''$) der terminalen CO-Gruppen treten acht als separierte Banden auf (2122s, 2086m, 2062ss-s, 2036sst, 2027sst, 2005st-sst, 1988sst und 1966 cm^{-1} sst; Cyclohexan).

Die zu (1) führende Reaktion ist das erste Beispiel für die Koordination von Diazomethan an Metall-Zentren über seine beiden Stickstoffatome. Sie macht deutlich, daß der Basizität des Kohlenstoffatoms nicht unbedingt die Schlüsselfunktion der besonderen Reaktivität von Diazomethan gegenüber Metallverbindungen zukommen muß. Die primären Reaktionsschritte können sich nach unseren Befunden ebenso ausschließlich an der Diazo-Funktion abspielen, sofern die strukturellen Voraussetzungen hierfür seitens der Organometall-Komponente gegeben sind.

Eingegangen am 22. Dezember 1975 [Z 380]

- [1] 11. Mitteilung der Reihe: Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen. – 10. Mitteilung: W. A. Herrmann, Chem. Ber. 108, 3412 (1975).
- [2] M. F. Lappert u. J. S. Poland, Adv. Organometal. Chem. 9, 397 (1970); P. W. Jolly u. G. Wilke: The Organic Chemistry of Nickel, Vol. I. Academic Press, New York 1974.
- [3] W. A. Herrmann, B. Reiter u. H. Biersack, J. Organometal. Chem. 97, 245 (1975).
- [4] Daneben konnten drei weitere neue Komplexe isoliert und durch Elementaranalyse, spektroskopische Untersuchungen sowie Röntgen-Strukturanalyse identifiziert werden. W. A. Herrmann, M. L. Ziegler u. K. Weidenhammer, noch unveröffentlicht.
- [5] W. Hieber u. G. Wagner, Z. Naturforsch. 12b, 478 (1957); Justus Liebig's Ann. Chem. 618, 24 (1958); DBP 1053 504 (1959), BASF; Chem. Abstr. 55, 9282 (1961).

- [6] Die Verbindung kristallisiert aus Methylchlorid/Aceton (1:1; -35°C) monoklin in der Raumgruppe $C_{2h}^2-P2_1/c$ mit $a = 1052.6(3)$, $b = 1062.0(1)$, $c = 1429.5(7)$ pm; $\beta = 93.62(5)^\circ$; $Z = 4$. Es wurden 2932 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) der Fa. Siemens gemessen und in der üblichen Weise korrigiert; $R = 4.6\%$.

Verwendung von vernetztem Poly-4-vinylpyridin als HCl-Acceptor^[**]

Von Manfred L. Hallensleben und Hellmuth Wurm^[*]

Bei der Synthese hydrolyseempfindlicher organischer Verbindungen wird die freiwerdende HCl in der Regel durch tertiäre Amine, Anilin oder Pyridin in Salze übergeführt, die sich durch Filtration im allgemeinen aber nicht quantitativ abtrennen lassen. Dies stört insbesondere bei der Synthese und Reinigung kleiner Substanzmengen.

Vernetzte Polymere sind generell in allen Lösungsmitteln unlöslich und quellen lediglich mehr oder minder stark. Wird HCl an eine vernetzte Stickstoffbase gebunden, so kann das entstandene Salz^[1] leicht und quantitativ durch Filtration oder Zentrifugation aus der Reaktionslösung entfernt werden.

Wir haben zuverlässige Verfahren zur Synthese eines geeigneten vernetzten Poly-4-vinylpyridins und dessen Regenerierung entwickelt. Dieses Gel kann in allen organischen Lösungsmitteln verwendet werden, wobei polare Lösungsmittel das Gel anquellen und damit seine Kapazität erhöhen.

Vernetztes Poly-4-vinylpyridin

20 g (0.19 mmol) frisch über KOH destilliertes 4-Vinylpyridin, 1.4 g frisch unter N_2 destilliertes technisches Divinylbenzol (enthält ca. 50% *p*-Ethylvinylbenzol, Rest *m*- und *p*-Divinylbenzol) und 328 mg Azoisobutyronitril (kristallisiert aus Ether, 0.1 Mol-% bezogen auf 4-Vinylpyridin) werden zusammen mit 750 ml dest. Wasser kräftig verrührt. Man leitet 1 h lang N_2 hindurch und erhitzt danach 30 h im Thermostaten auf 60°C . Nach dem Abkühlen wird das Wasser abgossen und das Gel zur Entfernung löslicher Anteile in einem geräumigen Extraktionsapparat nach Kutscher-Staedel mit Methanol extrahiert. Anschließend wird es im Hochvakuum bei 64°C getrocknet; Ausb. 17–18 g.

N-Trimethylsilylbenzamid

Zu einer bei 40°C gerührten Mischung von 6.7 g (55 mmol) trockenem Benzamid und 6.3 g (60 m Äquivalente) vernetztem Poly-4-vinylpyridin in 120 ml trockenem Chloroform wird eine Lösung von 6.6 g (65 mmol) Trimethylchloresilan in 30 ml trockenem Chloroform getropft. Man rührt 30 min und filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß durch eine Glasritze. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt praktisch reines N-Trimethylsilylbenzamid. – Die Regenerierung des HCl-Acceptors erfolgt zweckmäßigerweise durch Verrühren des Gels mit verd. methanolischer NaOH, Absaugen über eine Nutsche, Auswaschen mit Wasser und mit Methanol und anschließendes Trocknen im Hochvakuum.

Eingegangen am 15. Januar 1976 [Z 387]

- [*] Dr. M. L. Hallensleben und Dipl.-Chem. H. Wurm
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
Stefan-Meier-Str. 31, 7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [1] Komplexe von Metallsalzen mit Poly-4-vinylpyridin siehe H. G. Biedermann, J. Obwandner u. K. Wichmann, Z. Naturforsch. 27b, 1332 (1972).