

Isomer^[5] und wandelt sich bei Bestrahlung in einer Matrix u. a. in *cis*-NSOH um^[5], H₂CSO verliert leicht Sauerstoff^[8], und SSO polymerisiert über die polare S=S-Doppelbindung^[2].

Eingegangen am 4. März 1976 [Z 430b]

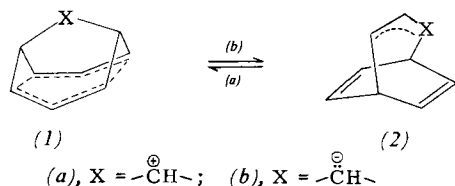
CAS-Registry-Nummer:
Sulfinylimid: 13817-04-4.

- [1] 57. Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften. – 56. Mitteilung: E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus u. B. Solouki, *Angew. Chem.* 88, 381 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, Nr. 6 (1976).
- [2] H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus u. R. Steudel, *Angew. Chem.* 85, 987 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 933 (1973); zit. Lit.
- [3] O. J. Scherer u. R. Schmitt, *Chem. Ber.* 101, 3302 (1968); zit. Lit.
- [4] W. H. Kirchhoff, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2437 (1969). Eine Apparatur nach der hier zitierten Arbeit von P. W. Schenk, *Chem. Ber.* 75, 94 (1942), wurde direkt an das PE-Spektrometer angeschlossen.
- [5] P. O. Tchir u. R. D. Spratley, *Can. J. Chem.* 53, 2311, 2312, 2331 (1975).
- [6] Basissatz: 10s/6p/1d für S, 8s/4p für N und O, 5s für H. $E_{\text{total}}^{\text{cis}} = -1.434496 \cdot 10^4$ eV, $E_{\text{total}}^{\text{trans}} = -1.434476 \cdot 10^4$ eV.
- [7] Vgl. P. Rosmus, P. Dacre, B. Solouki u. H. Bock, *Theor. Chim. Acta* 35, 129 (1974); zit. Lit.
- [8] E. Block, R. E. Penn, R. J. Olsen u. P. F. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1264 (1976).

Unsubstituiertes 9-Azabarbaralan, ein π -destabilisierter Heterocyclus^[**]

Von A. G. Anastassiou, E. Reichmanis und A. E. Winston^[*]

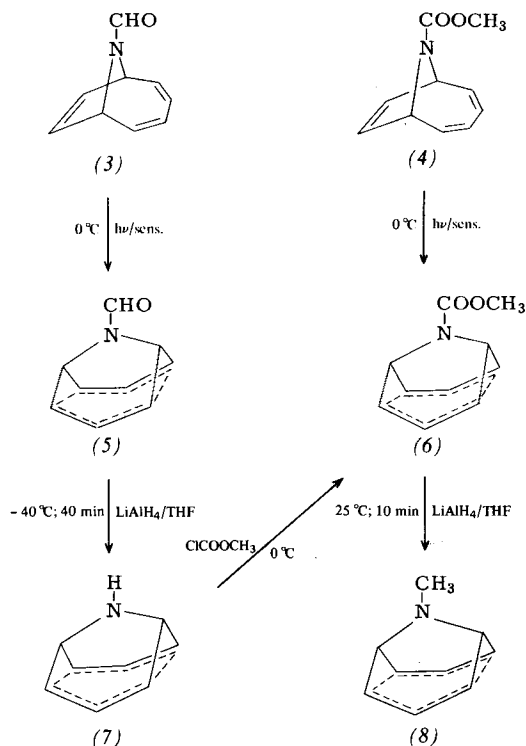
Neuere Experimente mit den 9-Barbaralyl-Ionen (1a)^[1] und (1b)^[2] haben gezeigt, daß ihre Stabilität davon abhängt, ob das p-Orbital an C-9 besetzt ist oder nicht. Speziell ergab sich, daß das Ion (1) einer schnellen gegenseitigen Umlagerung in das Tautomer (2) unterliegt; aus der Richtung dieses ladungskontrollierten Prozesses geht hervor, daß (1) als Kation (1a) π -stabilisiert und als Anion (1b) π -destabilisiert ist.



Angesichts dieser Befunde versuchten wir, 9-Azabarbaralan (7) darzustellen und es auf Anzeichen einer durch das einsame Elektronenpaar induzierten Destabilisierung zu untersuchen.

Die Schritte zur Synthese des unsubstituierten 9-Azabarbaralans (7)^[3] und seines N-Methyl-Derivats (8)^[3] aus den bekannten^[4] Azabicyclotrien (3) bzw. (4) sind im Formelschema zusammengestellt. Nach ihrem Verhalten bei thermischer Anregung lassen sich die hier beschriebenen Azabarbaralane in zwei Klassen einteilen: (7) und (8) lagern sich bei Raumtemperatur^[5] schnell um, während (5)^[3, 6, 7] und (6)^[3, 7] selbst bei höheren Temperaturen unverändert bleiben. Den Unterschied der beiden Klassen zeigt vielleicht am besten der Vergleich von (7), dessen Halbwertszeit (NMR; [D₆]-Aceton) bei 32°C 18 min beträgt ($\Delta G^\ddagger \approx 22$ kcal/mol), mit (5), das sich nach 30 min Erhitzen auf 140°C unverändert (NMR) zurückgewinnen läßt. Da von den vier hier beschriebenen 9-Azabarbaralanen die beiden thermisch instabilen – (7) und

(8) – zugleich als einzige einsame Elektronenpaare haben, die für die Reaktion mit der Homotropiliden-Gruppierung des Moleküls leicht verfügbar sind, muß man schließen, daß das einsame Elektronenpaar am Stickstoff einen destabilisierenden Einfluß auf das 9-Azabarbaralan-System ausübt.



Die Ansicht, daß die Beteiligung eines einsamen Elektronenpaares zur Destabilisierung des Molekülgerüsts führt, wird zusätzlich durch die Beobachtung gestützt, daß die thermische Beständigkeit von (7) in [D₆]-Aceton in stark sauren Medien beträchtlich zunimmt; der umgelagerte Anteil (NMR) sinkt von 50 % in 18 min bei 32°C (s.o.) auf <10 % in 18 h bei 35°C, wenn man einen Tropfen Trifluoressigsäure zusetzt.

Die hier beschriebene Situation bei den 9-Azabarbaralanen steht in scharfem Gegensatz zu den Befunden bei den isomeren Azoninen, deren einsames Elektronenpaar einen stabilisierenden Einfluß auf das π -System ausübt^[8], erinnert aber an das Verhalten der Azepine, bei denen das π -System das einsame Elektronenpaar am Stickstoffatom abstößt^[9]. Kurz gesagt zeigt das unsubstituierte fluktuierende 9-Azabarbaralan-System klare Anzeichen antiheteroaromatischen Charakters.

Eingegangen am 12. Januar 1976,
in gekürzter Form am 22. März 1976 [Z 431]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 35105-37-4 / (4): 38114-09-9 / (5): 58832-20-5 / (6): 58832-21-6 / (7): 58832-22-7 / (8): 58832-23-8.

- [1] P. Ahlberg, D. L. Harris u. S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 4454 (1970).
- [2] M. J. Goldstein, S. Tomoda, S. I. Murahashi, K. Hino u. I. Moritani, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3847 (1975).
- [3] Die Verbindung wurde durch vollständig konsistente spektroskopische Daten (NMR, IR, UV, MS) charakterisiert.
- [4] A. G. Anastassiou u. R. P. Cellura, *J. Org. Chem.* 37, 3126 (1972).
- [5] Versuche zur Charakterisierung der (des) Thermolyseprodukte(s) durch Isolieren oder Abfangen waren bis jetzt erfolglos.
- [6] Das bei Raumtemperatur aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigte deutliche Anzeichen einer Unsymmetrie des Moleküls, die auf behinderter Rotation des N-Substituenten beruht.
- [7] Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch C,H,N-Verbrennungsanalyse sichergestellt.
- [8] Übersichten: A. G. Anastassiou, *Acc. Chem. Res.* 5, 281 (1972); A. G. Anastassiou in T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito u. I. Murata:

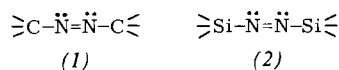
[*] Prof. Dr. A. G. Anastassiou, Dr. E. Reichmanis und A. E. Winston
Department of Chemistry, Syracuse University,
Syracuse, New York 13210 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (GP 38553 X), dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund und der Syracuse University unterstützt. Herrn L. McCandless danken wir für die Aufnahme der 100-MHz-NMR-Spektren.

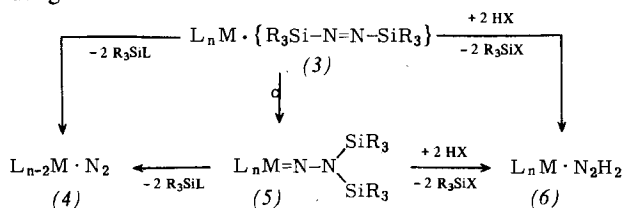
Bis(trimethylsilyl)diazene als Komplexligand^[1]

Von Nils Wiberg, H. W. Häring und Oswald Schieda^[1]

Bis(organyl)diazene (organische Azoverbindungen) mit der charakteristischen Atomgruppierung (1) können sowohl über ihre freien n-Elektronenpaare unter Bildung von σ -Komplexen als auch über ihr π -Elektronenpaar unter Bildung von π -Komplexen an Nebengruppenmetalle gebunden werden^[2]. Bis(silyl)diazene (-diimine, Azosilane) (2) sollten sich aufgrund der gegenüber (1) außergewöhnlich hohen bzw. niedrigen Energie ihres obersten besetzten n- bzw. untersten unbesetzten π^* -Molekülorbitals^[3] noch besser als σ - sowie π -Komplexliganden eignen (Möglichkeit zur Bildung starker Bindungen mit den „basischen“ n-Elektronenpaaren und starker Rückbindungen mit der „sauren“ π^* -Elektronenlücke).

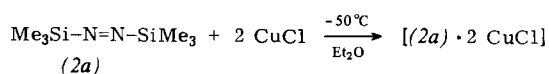


Koordinationsverbindungen der Azosilane vom allgemeinen Typ (3) kommt wegen der bei Komplexen organischer Azoverbindungen nicht gegebenen „chemischen Beweglichkeit“ der Substituenten an der Azogruppe (R_3Si) besonderes Interesse zu. So sollten sich die Komplexe (3) durch R_3SiL -Eliminierung, R_3Si -Umlagerung bzw. Protolyse von Si—N-Bindungen nach

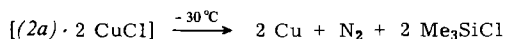


in Distickstoffkomplexe (4), silylierte Isodiazene Komplexe (5)^[4a] bzw. entsilylierte Diazene Komplexe (6)^[4b] umwandeln lassen. Einen ersten Einblick in die Problematik gewähren die Umsetzungen von Bis(trimethylsilyl)diazene (2a) mit Kupfer(I)-chlorid sowie mit Bis(cyclopentadienyl)vanadium.

(2a) reagiert wie organische Azoverbindungen mit Kupfer(I)-chlorid nach



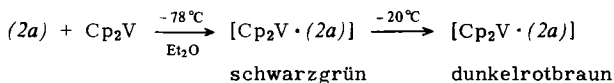
bei tiefer Temperatur zu einem kristallinen, rotbraunen, in Ether unlöslichen 1:2-Addukt^[5], in welchem die beiden $CuCl$ -Einheiten wahrscheinlich wie im Falle des Azomethankomplexes^[6] über die zwei n-Elektronenpaare von (2a) gebunden sind (Bildung eines σ -Diazene Komplexes). Bereits oberhalb $-30^\circ C$ zersetzt sich der zweikernige Azosilankomplex unter Me_3SiCl -Eliminierung und Stickstoffabspaltung:



Die Zwischenstufe eines Distickstoffkomplexes (4) wurde hierbei nicht beobachtet. Der Azosilankomplex wird von Methanol unterhalb $-30^\circ C$ nicht angegriffen; die Silylgruppen lassen sich nicht protolytisch abspalten.

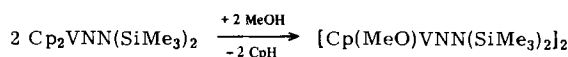
[*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. H. W. Häring und cand. chem. O. Schieda
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, 8000 München 2

Mit Bis(cyclopentadienyl)vanadium, das mit Azobenzol einen π -Komplex bildet^[7], reagiert (2a) bei $-78^\circ C$ glatt zu einem schwarzgrünen Komplex, welcher sich oberhalb $-20^\circ C$ in einen dunkelrotbraunen, bis mindestens $100^\circ C$ stabilen und deshalb bei $60^\circ C$ im Hochvakuum sublimierbaren, paramagnetischen Komplex umwandelt^[8]:



Wie die Röntgen-Strukturanalyse^[9] ergab, liegt der Ligand (2a) im rotbraunen Komplex in der Iso-Form vor (Bildung eines Isodiazene Komplexes). Offenbar entsteht aus Cp_2V und (2a) zunächst ein „normaler“ Komplex $Cp_2V \cdot \{Me_3SiNNSiMe_3\}$ (Bildung eines π -Diazene Komplexes?), der sich in das thermodynamisch begünstigte Isomer $Cp_2V=NN(SiMe_3)_2$ umlagert.

Einwirkung von Methanol auf die rotbraune Verbindung führt nicht zur Abspaltung von Trimethylsilylgruppen, sondern nach



zu einer Abspaltung von Cyclopentadienylgruppen unter Bildung eines braunen, im Hochvakuum bei $110^\circ C$ sublimierbaren, diamagnetischen Komplexes noch ungeklärter Struktur, der im 1H -NMR-Spektrum nur je ein Signal für die Trimethylsilyl- und Methoxyprotonen bei $\delta = -22$ bzw. -128 Hz (TMS int., C_6H_6) zeigt. Der Reaktionsablauf läßt sich damit deuten, daß das Zentralatom Vanadium, das im Komplex $Cp_2VNN(SiMe_3)_2$ mit 19 Außenelektronen^[10] formal ein „überschüssiges“ Elektron besitzt, negative Ladungsanteile an die beiden Cp-Liganden abgibt, wodurch ein Protonenangriff am Cyclopentadienylring erleichtert wird.

Arbeitsvorschrift:

Unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß rührt man ein Gemisch von 10.1 mmol $CuCl$ und 5.0 mmol $(Me_3Si)_2N_2$ ^[3] in 50 ml Diethylether bei $-50^\circ C$, bis sich alles $CuCl$ aufgelöst hat (ca. 3 h). Dabei scheidet sich aus der zunächst gelben, dann braunroten und schließlich farblosen Lösung ein feinkristalliner, rotbrauner Niederschlag von $[(2a) \cdot 2 CuCl]$ ab, der zur Reinigung mehrmals mit Ether gewaschen wird.

Vereinigt man unter ähnlichen Bedingungen 5.0 mmol Cp_2V in 25 ml Diethylether bei $-78^\circ C$ mit 5.0 mmol $(Me_3Si)_2N_2$ ^[3] in 10 ml Ether, so entsteht augenblicklich eine dunkelgrüne Lösung, aus der beim Einengen schwarzgrüne Kristalle ausfallen, die sich oberhalb $-20^\circ C$ in das dunkelbraune, aus Ether umkristallisierbare isomere Produkt $Cp_2V=NN(SiMe_3)_2$, $Fp = 76-78^\circ C$, umwandeln.

Eingegangen am 16. Februar 1976 [Z 445a]

- [1] 20. Mitteilung über das Diimin und seine Derivate. Zugleich 38. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 19. (bzw. 37.) Mitteilung: N. Wiberg, S. K. Vasht u. G. Fischer, Angew. Chem. 88, 257 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 236 (1976).
- [2] Vgl. z. B. M. Herberhold, W. Golla u. K. Leonhard, Chem. Ber. 107, 3209 (1974); zit. Lit.
- [3] N. Wiberg, W.-Ch. Joo u. W. Uhlenbrock, Angew. Chem. 80, 661 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 640 (1968); N. Wiberg, ibid. 83, 379 (1971) bzw. 10, 374 (1971).
- [4] Komplexe des Isodiazens $N=NH_2$ sowie des Diazens $HN=NH$ sind bereits bekannt: a) J. Chatt, J. Organomet. Chem. 100, 17 (1975); b) D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell, ibid. 90, 309 (1975).
- [5] Entsprechende, thermisch etwas stabilere Produkte werden mit $CuBr$ und CuI erhalten.
- [6] I. D. Brown u. J. D. Dunitz, Acta Crystallogr. 13, 28 (1960).