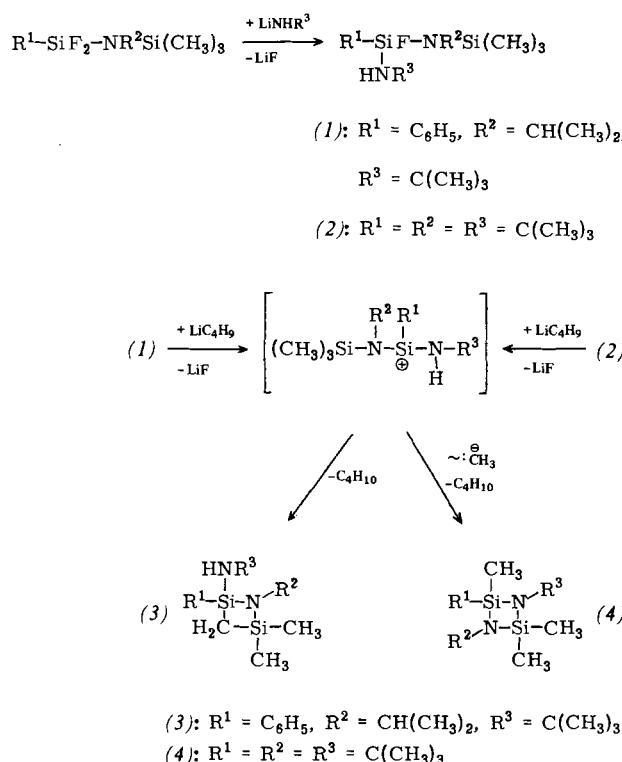


tung von Lithiumfluorid und Butan die Dimerisierung zugunsten einer nucleophilen Umlagerung am positivierten Silicium unterdrückt wird^[3].

Eine geringfügige Variation (Verringerung) der Größe der Substituentengruppen am zentralen Siliciumatom solcher Monoalkylaminofluorsilane, z.B. in (1), führt – wie wir jetzt gefunden haben – unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen zu einem andersartigen, in der Siliciumchemie neuen Cyclisierungsprozeß^[4]: Bei intakter Monoalkylaminogruppe wird aufgrund der hohen Reaktivität der Silicium-Zwischenstufe ein Proton aus einer Methylsilylaminogruppe unter Ringschluß zu (3) und Butanbildung abgespalten.

Hingegen reagiert das sperriger als (1) aufgebauten Amino-fluorsilan (2) wieder in bekannter Weise^[3] unter Wanderung eines Methanid-Ions und Ringschluß zu (4); dies sowie die Butanbildung mit dem Wasserstoffatom der Monoalkylaminogruppe gilt als Nachweis für das Auftreten eines Silicium-Ylids^[3].



tert-Butylamino-isopropyl(trimethylsilyl)amino-fluorophenylsilan (1):
Ausbeute 90%; $K_p = 63^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$; MS (70 eV): $m/e = 326$ (rel. Int. 26%, M^+); IR: 3400 cm^{-1} (ν_{NH}); $^1\text{H-NMR}$: 0.17 [Me_3Si , $J_{\text{HF}} = 0.4 \text{ Hz}$], 1.21 [Me_2C , $J_{\text{HF}} = 1.2 \text{ Hz}$], 1.24 [Me_3C , $J_{\text{HF}} = 0.3 \text{ Hz}$], 3.45 [CH , $J_{\text{HF}} = 2.0 \text{ Hz}$], 7.6 ppm [C_6H_5].

tert-Butylamino-tert-butyl(trimethylsilyl)amino-tert-butylfluorosilan (2):
Ausbeute 75%; $K_p = 66^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$; MS (70 eV): $m/e = 320$ (1%, M^+); IR: 3400 cm^{-1} (ν_{NH}); $^1\text{H-NMR}$: 0.30 [Me_3Si], 0.89 [Me_3C , $J_{\text{HF}} = 1.3 \text{ Hz}$], 1.26 [Me_3CNH , $J_{\text{HF}} = 0.6 \text{ Hz}$], 1.43 ppm [Me_3CNSi , $J_{\text{HF}} = 0.5 \text{ Hz}$]; $^{19}\text{F-NMR}$: -32.5 ppm.

1-Isopropyl-2,2-dimethyl-4-tert-butylamino-4-phenyl-1-aza-2,4-disilacyclobutan (3):
Ausbeute 70%; $K_p = 69^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$; MS (70 eV): $m/e = 306$ (8%, M^+); IR: 3400 cm^{-1} (ν_{NH}); $^1\text{H-NMR}$: 0.28, 0.34 [MeSi], 0.39 [CH_2Si_2], 1.08 [Me_2C], 1.32 [Me_3C], 1.5 [NH], 3.37 [CH], 7.48 ppm [C_6H_5].

1,3-Bis(tert-butyl)-2,2-dimethyl-4-tert-butyl-4-methyl-1,3-diaza-2,4-disilacyclobutan (4):
Ausbeute 75%; $F_p = 102^\circ\text{C}$; MS (70 eV): $m/e = 300$ (1%, M^+); $^1\text{H-NMR}$: 0.32, 0.35 [MeSi], 1.08 [Me_3Si], 1.20 ppm [Me_3CN].

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: 30proz. Lösung in CH_2Cl_2 , TMS int.
 $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren: 30proz. Lösung in CH_2Cl_2 , C_6F_6 int.
Die Elementaranalyse ergab für alle Verbindungen korrekte Werte.

Bei Änderung der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) beobachtet man in Abhängigkeit von den Substituenten R erwartungsgemäß Übergänge zwischen den drei Cyclisierungsarten^[5]. Als Nebenprodukt könnte bei den Umlagerungsreaktionen auch das entsprechende n-butylsubstituierte Cyclobutan isoliert werden.

Arbeitsvorschrift:

Zu 0.1 mol Monoalkylaminofluorsilan [(1), (2)] wird unter Rühren bei Raumtemperatur 0.11 mol $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (15proz. Lösung in Hexan) getropft. In exothermer Reaktion werden LiF und C_4H_{10} abgespalten. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird noch 12 h zum Sieden erhitzt. Nach Filtration und Abziehen des Hexans werden die heterocyclischen Produkte im Vakuum destilliert [(3)] oder sublimiert [(4)].

Eingegangen am 8. Juni 1976 [Z 512]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60253-73-8 / (2): 60253-74-9 / (3): 60253-75-0 /
(4): 60253-76-1 / $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiF}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: 60253-77-2 /
 $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: 60253-78-3 / $\text{LiNHC}(\text{CH}_3)_3$: 37828-549.

[1] U. Klingebiel u. A. Meller, Chem. Ber. 109, 2430 (1976).

[2] U. Klingebiel u. A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[3] U. Klingebiel u. A. Meller, Angew. Chem. 88, 307 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 312 (1976).

[4] C. R. Bennett u. D. C. Bradley, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 29.

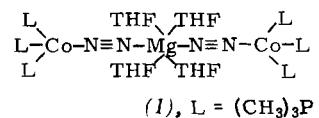
[5] U. Klingebiel u. A. Meller, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

Ein neuartiger hetero-bimetallischer Distickstoff-Komplex^[**]

Von Reinhard Hammer, Hans-Friedrich Klein, Ulrich Schubert, Albin Frank und Gottfried Huttner^[†]

Phosphankomplexe des Cobalts in niedrigen Oxidationsstufen neigen zur Aufnahme von molekularem Stickstoff^[1]. Es hatte daher überrascht, daß die Verbindungen $\text{L}_4\text{CoH}^{[2]}$ und $\text{L}_4\text{Co}^{[3,4]} [\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}]$ diese Neigung nicht zu zeigen schienen.

Wir haben nun gefunden, daß die in der Regel glatt verlaufende Reduktion von $\text{CoCl}_2/(\text{CH}_3)_3\text{P}$ in Tetrahydrofuran durch Magnesiumspäne^[4] unter N_2 als Schutzgas, die zu L_4Co führt, bei veränderten Bedingungen einen ungewöhnlichen Schritt weitergeht: Bei fünffachem Überschuß an Magnesium und längeren Reaktionszeiten (3 d, 20°C) hellt sich die dunkelbraune Lösung reproduzierbar nach orangegegelb auf. Aus ihrem Rückstand wird durch Extraktion mit Pentan/THF (50:1) in guten Ausbeuten (70%) eine orangefarbene, diamagnetische Verbindung (1) [Zers. > 82°C, $\nu(\text{NN})$: 2068 cm^{-1} in Hexan,



[*] Dipl.-Chem. R. Hammer, Doz. Dr. H.-F. Klein [*], Dr. U. Schubert, Dipl.-Chem. A. Frank und Doz. Dr. G. Huttner
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[†] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

2058 cm⁻¹ in THF] isoliert, deren Kristalle im Vakuum und im N₂-Strom verwittern.

In Abwesenheit einer blanken Magnesiumoberfläche nimmt L₄Co molekularen Stickstoff nicht auf; Tetrahydrofuran kann nicht durch andere O-Donoren (Ether, Dioxan, Glykoldimethylether) ersetzt werden. Weiterhin nehmen Lösungen von NaCoL₄ oder KCoL₄ in diesen Ethern keinen Stickstoff auf, während Lithium, das wie Magnesium bei Raumtemperatur mit N₂ reagiert, bei der Reduktion von L₄Co den Einbau von N₂-Liganden erlaubt. Der Aktivierung des molekularen Stickstoffs durch reaktive Metallocberflächen muß also eine entscheidende Bedeutung zukommen.

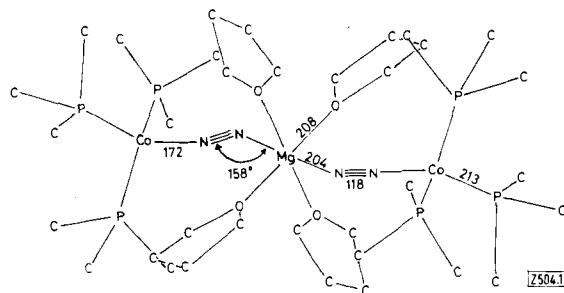
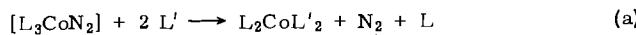


Abb. 1. Kristallstruktur von (1) [5]. Bindungslängen in pm.

Die Struktur der Verbindung (1) wurde röntgenographisch ermittelt (Abb. 1). (1) ist inversionssymmetrisch gebaut: ein oktaedrisch koordiniertes Magnesiumatom im Zentrum des Komplexes trägt vier äquatoriale Tetrahydrofuran-Liganden. Die axialen Positionen des Koordinationsoktaeders sind von N₂-Gruppen besetzt, die als Brückengliganden zugleich an je eine (Me₃P)₃Co-Einheit gebunden sind. Die Gruppierung Mg—N—N—Co ist am magnesium-ständigen Stickstoff abgewinkelt (158°). Dies deutet ebenso wie der vergleichsweise lange N—N-Abstand (118 pm) auf eine Änderung der Bindungsverhältnisse beim Übergang vom freien zum komplex gebundenen N₂ hin. Die übrigen Bindungslängen und Winkel entsprechen den üblichen Werten^[6].

Die Zusammensetzung von (1) läßt Beziehungen zu einer von K. Jonas aufgefundenen Klasse neuer Alkalimetall-Distickstoff-Komplexe^[7] erkennen, doch enthält (1) im Unterschied zu diesen „end-on“-N₂-Brücken zwischen Übergangsmetall und elektropositivem Hauptgruppenelement.

In weniger polaren Lösungsmitteln (Pentan, Benzol, Toluol) zersetzt sich (1) unter Metallabscheidung und Entwicklung von Stickstoff zu L₄Co. Eine frisch hergestellte Lösung (0.1 proz. in Toluol, bei 77 K zum Glas gefroren) weist bereits das EPR-Spektrum des L₄Co^[3] auf. Aber auch verdünnte THF-Lösungen sind paramagnetisch: Ihr EPR-Signal (77 K) ist eine breite Lorentz-Linie ($g=2.059$, Halbwertsbreite 160 G), an deren Hochfeld-Abhang vier von acht Hyperfeinlinien (⁵⁷Co, I = 7/2, A^{Co} = 90 G) zu erkennen sind. Wir ordnen dieses Signal dem Distickstoff-tris(trimethylphosphan)cobalt(0) (2) zu, für dessen Existenz in Lösung auch die glatten Substitutionsreaktionen mit π-Acceptorliganden nach Gl. (a) sprechen.

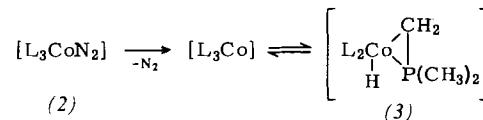


(2)

$$\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$$

$$2 \text{L}' = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5, 2,2'\text{-Bipyridyl}, 2 \text{CO}$$

Das IR-Spektrum einer Nujol-Verreibung von (1) deutet darauf hin, daß der N₂-Eliminierung zunächst eine Stabilisierung des L₃Co-Fragments etwa wie in (3) folgt, da die ν(CoH)-Bande auf Kosten der ν(NN)-Bande wächst, woran sich die Bildung von L₄Co anschließt.



$$\nu(\text{NN}) = 2064 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu(\text{CoH}) = 1830 \text{ cm}^{-1} \text{ (br)}$$

Die reversible Auffüllung einer Koordinationslücke am Metall durch C—H-Spaltung eines Trimethylphosphan-Liganden ist ebensowenig ohne Beispiel^[8] wie ein CoCP-Dreiring^[9].

Eingegangen am 22. Juli 1976 [Z 504]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 60184-44-3 / (2): 60184-46-5 / (3): 60184-43-2 /
- [P(CH₃)₃]₂Co(C₆H₅N=NC₆H₅): 33152-39-5 /
- [P(CH₃)₃]₂Co(C₆H₅CH=CHC₆H₅): 60195-78-0 /
- [P(CH₃)₃]₂Co(2,2'-Bipyridyl): 60184-47-6 / CoCl₂: 7646-79-9 /
- P(CH₃)₃: 594-09-2 / Mg: 7439-95-4 / N₂: 7727-37-9 /
- [P(CH₃)₃]₂Co(CO)₂: 60184-45-4.

- [1] a) G. Speier u. L. Marko, Inorg. Chim. Acta 3, 126 (1969); b) M. Aresta, C. F. Nobile, M. Rossi u. A. Sacco, Chem. Commun. 1971, 781; c) D. Sellmann, Angew. Chem. 86, 692 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 639 (1974).
- [2] H.-F. Klein, Angew. Chem. 82, 885 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 903 (1970).
- [3] H.-F. Klein, Angew. Chem. 83, 363 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 343 (1971).
- [4] H.-F. Klein u. H. H. Karsch, Chem. Ber. 108, 944 (1975).
- [5] Datensammlung bei -70°C mit einem SYNTEX-P2₁-Diffraktometer; Lösung der Struktur (R₁ = 0.076) mit dem Strukturlösungsgerät SYNTEX-XTL.
- [6] a) B. R. Davies, N. C. Payne u. J. A. Ibers, Inorg. Chem. 8, 2719 (1969); b) P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger u. Y.-H. Tsay, J. Organomet. Chem. 33, 109 (1971); c) J. Toney u. G. D. Stucky, ibid. 28, 5 (1971); d) G. Huttner, O. Orama u. V. Bejenke, Chem. Ber. 109, 2533 (1976).
- [7] K. Jonas, Angew. Chem. 88, 51 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 47 (1976), zit. Lit.
- [8] H. H. Karsch, H.-F. Klein u. H. Schmidbaur, Angew. Chem. 87, 630 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 637 (1975).
- [9] H. H. Karsch, H.-F. Klein, C. G. Kreiter u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 107, 3692 (1974).

Carbonyl-η-cyclopentadienyl-(4-methylphenylketenyl)-bis(trimethylphosphan)wolfram – ein neuartiges, stabiles Übergangsmetall-substituiertes Keten

Von Fritz R. Kreißl, Albin Frank, Ulrich Schubert, Tassilo L. Lindner und Gottfried Huttner^{[+][**]}

Bei der Umsetzung von Dicarbonyl-η-cyclopentadienyl-(4-methylphenylcarbin)wolfram (1)^[1] mit Trimethylphosphan

[+] Dr. F. R. Kreißl [¹], Dipl.-Chem. A. Frank, Dr. U. Schubert, Dipl.-Chem. T. L. Lindner, Doz. Dr. G. Huttner
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[+] Korrespondenzautor.

[**] Die Autoren danken Prof. E. O. Fischer und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.