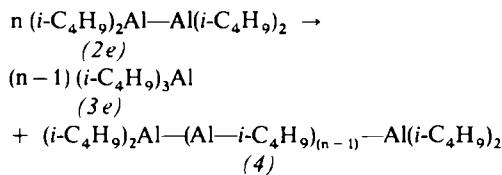


Der (+I)-Effekt mehrerer Methylgruppen in R und/oder R' stabilisiert die Al—Al-Gruppe in (2), wie die Deuterium-Bildung bei der Solvolyse von (2b) und (2d) zeigt. „Stabile“ Al—Al-Einheiten entstehen auch, wenn ausschließlich *i*-C₄H₉-Reste am Aluminium gebunden sind. So führt die Umsetzung von (i-C₄H₉)₂Al—Cl (1e) mit Kalium (1:1) zu einem Produkt (2e), das zu ca. 96 % Al—Al-Einheiten enthält. Die Solvolyse mit CH₃OD liefert *i*-C₄H₉D und D₂ im Verhältnis 4:0.96 (ber. 4:1). Ein geringer Anteil von HD (ca. 4 %) ist wahrscheinlich auf das Vorhandensein von Al—H oder von CH₃OH im CH₃OD zurückzuführen.

Einen weiteren Hinweis darauf, daß die *i*-C₄H₉-Reste in (2e) die Al—Al-Bindung stabilisieren, sehen wir darin, daß bei Zugabe von (C₂H₅)₃Al zur Lösung von (2e) (0.4 M in Hexan) als Folge eines Alkylaustausches^[4] offensichtlich instabile (C₂H₅)Al—Al-Einheiten entstehen, die unter Al-Abscheidung reagieren. Die Al-Abscheidung unterbleibt bei Zugabe von (i-C₄H₉)₃Al.

Ob auch sterische Wirkungen des *i*-C₄H₉-Restes zur Stabilität der Al—Al-Bindung beitragen, ist noch nicht zu entscheiden.

Die Verbindungen (2) sind diamagnetisch, liegen infolgedessen nicht als R₂Al-Radikale^[5] vor und lassen sich durch Destillation nicht reinigen. Aus den dunkelbraunen Lösungen destilliert bei ca. 80 °C und 10⁻³ Torr offenbar als Folge einer Disproportionierung monomeres Triisobutylaluminium (3e) ab. Das zurückbleibende „polymere“ (4)^[6] mit unbekannter Struktur zeigt ein Al:RD:D₂-Verhältnis von 1.3:1.6:1 statt 2:4:1 für (2e). Es zersetzt sich oberhalb ca. 130 °C zu (i-C₄H₉)₃Al und Aluminium.



Diese Ergebnisse könnten auch das bisher in Abrede gestellte Auftreten einer Al—Al-Bindung bei der Umsetzung von Al-Atomen mit 2-Buten bestätigen^[7].

Tetraisobutylaluminium (2e)

Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 7.0 g (40 mmol) Diisobutylaluminiumchlorid (1e) in 100 ml Hexan werden 1.6 g (40 mmol) Kalium in kleinen Kugeln gegeben. Man läßt ca. 120 Std. kräftig rühren, filtriert das ausgeschiedene KCl (2.9 g) ab und befreit das Filtrat bei 0 °C/12 Torr vom Lösungsmittel. Rückstand: 5.6 g (viskos, braun), Al: ber. 19.1 %, gef. 18.7 %. Solvolyse: 0.436 g Rückstand liefern mit 5 ml CH₃OD 131.6 Nml *i*-C₄H₉D, 31.6 Nml D₂ und 2.3 Nml HD (massenspektrometrisch bestimmt).

Eingegangen am 23. Juli 1976,
in veränderter Form am 6. August 1976 [Z 530]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 18890-76-1 / (1b): 2678-53-7 / (1c): 60253-65-8 / (1d): 60253-66-9 / (1e): 1779-25-5 / (2a): 60253-67-0 / (2b): 60253-68-1 / (2c): 60253-69-2 / (2d): 60253-70-5 / (2e): 60-253-71-6.

- [1] E. P. Schram, Inorg. Chem. 5, 1291 (1966); E. P. Schram, R. E. Hall u. J. D. Glore, J. Am. Chem. Soc. 91, 6643 (1969).
- [2] H. Nöth, Prog. Boron Chem. 3, 283 (1970).
- [3] K. Ziegler u. H. Lehmkuhl in *Houben-Weyl-Müller*: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1970, Bd. 13/4, S. 51; T. Mole u. E. A. Jeffery: Organoaluminum Compounds. Elsevier, Amsterdam 1972, S. 37.
- [4] E. G. Hoffmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 629, 104 (1960).
- [5] H. Lehmkuhl, G. Fuchs u. R. Köster, Tetrahedron Lett. 1965, 2511; H. Hoberg u. E. Ziegler, Angew. Chem. 79, 411 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 452 (1967).

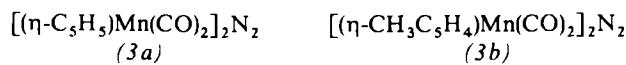
- [6] Erste Messungen mit der Ultrazentrifuge (Dr. H. P. Hombach, Mülheim) bestätigen das Auftreten „polymerer“ Spezies.
- [7] P. S. Skell u. M. J. McGlinchey, Angew. Chem. 87, 215 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 195 (1975).

Stickstoff-Übertragung von einem Diazoalkan auf ein Metallzentrum^[1]

Von Manfred L. Ziegler, Klaus Weidenhammer, Hartmut Zeiner, Philip S. Skell und Wolfgang A. Herrmann^[1]

Diazoalkane werden thermolytisch, photolytisch oder katalytisch in Carbene und Distickstoff gespalten. Während mit Hilfe dieser Reaktion stabile Übergangsmetall-Carben-Komplexe dargestellt werden können, sind von Diazoalkanen ausgehende Synthesen von Organometall-Derivaten des molekularen Stickstoffs bisher nicht bekannt.

Bei Untersuchungen zur Komplexchemie der Halogendi-azoalkane beobachteten wir nun halogenfreie, aber stickstoffhaltige Koordinationsverbindungen: Die Umsetzung der Tetrahydrofuran-Komplexe (η-RC₅H₄)Mn(CO)₂THF [(1a), R = H; (1b), R = CH₃] mit 1,1,1-Trifluordiazoethan (2) bei -80 bis +25 °C ergibt die von weiteren Produkten durch Säulenchromatographie abtrennbaren, diamagnetischen Distickstoff-Komplexe (3a) und (3b).



μ-Distickstoff-bis(dicarbonyl-η-cyclopentadienylmangan) (3a) sowie sein im C₅-Ring methyliertes Derivat (3b) sind hellbraune kristalline Verbindungen, die im festen Zustand kurzzeitig luftstabil und bis zu ihren Zersetzungstemperaturen (85 bis 86 °C bzw. 73 bis 74 °C) auch thermisch stabil sind. Lösungen in Kohlenwasserstoffen oder polaren Solventien (Aceton, CH₂Cl₂) sind dagegen extrem lufempfindlich. Wir charakterisierten die Verbindungen durch Elementaranalyse, niedrig- und hochauflöste Massenspektren, osmometrische Molekülmassebestimmungen, ¹H-NMR- und IR-Spektren (Tabelle 1).

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Distickstoff-Komplexe (3a) und (3b).

(3a): IR (n-Pentan): -1975 m-st (vN₂), 1962 sst u. 1918 sst (vCO). - ¹H-NMR (100-MHz-FT-Spektrum; C₆D₆; int. TMS): 6.10 ppm (Singulett, τC₅H₅). - MS (70 eV; T₀ 80 °C; AEI MS-902): M⁺ (m/e 380; rel. Int. 100 %); (M - N₂)[±] (352; < 1); (M - N₂ - CO)[±] (324; 11); (M - N₂ - 2CO)[±] (296; 12); (M - N₂ - 3CO)[±] (268; 40); (M - N₂ - 4CO)[±] (240; 18); (C₅H₅)Mn(C₅H₆)[±] (186; 30); (C₅H₅)₂Mn[±] (185; 41).

(3b): IR (n-Pentan): 1971 m-st (vN₂), 1958 sst u. 1913 sst (vCO). - ¹H-NMR (100-MHz-FT-Spektrum; C₆D₆; int. TMS): 6.19 u. 8.50 ppm (AA'BB'-Zentrum bzw. Singulett, τC₅H₄ bzw. τCH₃). - MS (70 eV; T₀ 60 °C; AEI MS-902): M⁺ (m/e 408; rel. Int. 9 %); (M - N₂)[±] (380; < 1); (M - N₂ - CO)[±] (352; 3); (M - N₂ - 2CO)[±] (324; 10); (M - N₂ - 3CO)[±] (296; 3); (M - N₂ - 4CO)[±] (268; 9); (CH₃C₅H₄)₂Mn[±] (213; 100).

Aufgrund der spektroskopischen und analytischen Daten kamen für (3a) und (3b) zwei isomere Strukturen (A) und

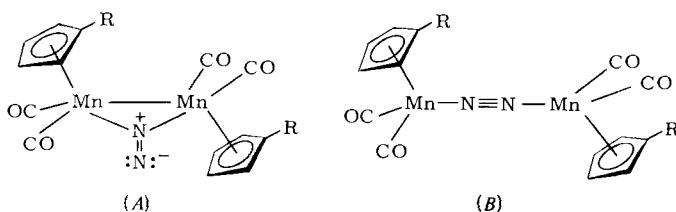
[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dipl.-Chem. K. Weidenhammer, cand. chem. H. Zeiner

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Prof. Dr. P. S. Skell
Department of Chemistry
The Pennsylvania State University
State College, Pa. 16802 (USA)

Dr. W. A. Herrmann [*]
Chemisches Institut der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

[*] Korrespondenzautor.



(B) mit N,N - bzw. N,N' -koordiniertem Distickstoff in Frage. Das linear verbrückte Isomer (B) war für $R=H$ als grüne, unter Normalbedingungen nicht beständige Verbindung beschrieben worden^[21], und auch das IR-Spektrum sprach gegen das Vorliegen eines zentrosymmetrischen Moleküls. Die vollständige dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse von (3b)^[3] bewies jedoch, daß (3b) dem N,N' -koordinierten Verbindungstyp (B) zugehört (Abb. 1): Der N_2 -Ligand im nahezu linearen $Mn-N\equiv N-Mn$ -System [$\angle Mn,N,N=176.5(4)^\circ$] besitzt einen $N\equiv N$ -Abstand von $111.8(7)$ pm. Kristallographisch bedingt besitzt (3b) ein Symmetriezentrum ($Z=2$), die beiden Cyclopentadienyl-Ringe befinden sich somit in *trans*-Stellung zueinander. Der Interplanarwinkel beträgt 0° .

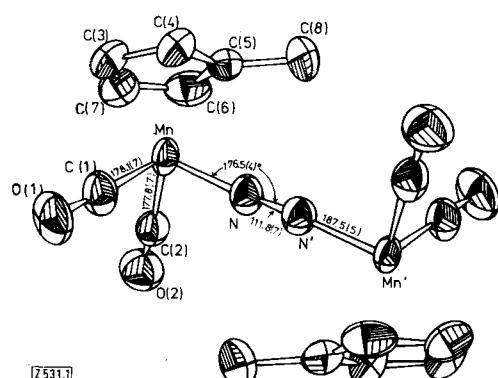


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des Moleküls (3b). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%; alle Atome sind maßstabsgetreu gezeichnet (Bindungslängen in pm).

Der bevorzugte Verlust von N_2 aus (3a) und (3b) im Massenspektrometer ist für Struktur (B) unerwartet und weist möglicherweise auf ein Gleichgewicht zwischen (A) und (B) im Grundzustand oder im (M^\ddagger)-Zustand hin. Eine vergleichbare einleitende N_2 -Abspaltung ist bei 1,3-substituierten Triazenen bekannt^[4].

Für die Bildung der Distickstoff-Komplexe (3a) und (3b) kann thermisch oder katalytisch aus (2) freigesetzter Stickstoff nicht verantwortlich sein: (1a) und (1b) reagieren mit N_2 bei Atmosphärendruck^[5] und Hochdruck^[6] ausschließlich zu den einkernigen Komplexen (η - RC_5H_4) $Mn(CO)_2N_2$ ^[5]. Die Verbindungen (3a) und (3b) sind somit das Ergebnis einer Stickstoff-Übertragung Diazoalkan → Metallkomplex. Für die Diskussion des Mechanismus reichen die vorliegenden experimentellen Befunde noch nicht aus, doch darf angenommen werden, daß der terminale Angriff der Diazofunktion auf das Organometall-Fragment (η - RC_5H_4) $Mn(CO)_2$ den Primärabschritt darstellt. Daß eine einleitende end-on-Koordination von Diazoalkanen im vorliegenden System möglich ist, geht aus der Isolierung thermisch bis ca. $80^\circ C$ stabiler 1:1-Komplexe bei Verwendung von Diazomalonsäurediethylester statt (2) hervor^[7]. Treibende Kraft für die Eliminierung des Carbon-Substituenten aus dem komplexierten Diazoalkan dürfte die intramolekulare Stabilisierung (durch 1,2-Fluor-Verschiebung^[8]) sein. Hiermit im Einklang ist die gleichermaßen mit Diazoethan [H statt F in (2)] beobachtete, mit Diazomethan aber ausbleibende^[9] Bildung von (3b).

Die nunmehr vollständige Serie N_2 , $C_5H_5Mn(CO)_2N_2$ ^[5] und μ - N_2 [$C_5H_5Mn(CO)_2$]₂ macht deutlich, daß die Bindungsordnung von Distickstoff – ausgedrückt als prozentuale Erniedrigung der Valenzschwingungsfrequenz – im ersten ($N_2 \rightarrow M-N_2$) und zweiten Komplexierungsschritt ($M-N_2 \rightarrow M-N\equiv N-M$) in vergleichbarem Ausmaß abnimmt (6.9 bzw. 8.9 %):

$:N\equiv N:$	$M-N\equiv N:$	$M-N\equiv N-M$
$\nu_{N_2} (\text{cm}^{-1})$	2331	2169
$M = \eta$ - $C_5H_5Mn(CO)_2$		1975

Arbeitsvorschrift:

Zu einer aus 2.04 g (η - $C_5H_5Mn(CO)_3$) oder 2.18 g (10 mmol) (η - $CH_3C_5H_4$) $Mn(CO)_3$ dargestellten Lösung von (η - RC_5H_4) $Mn(CO)_2$ THF [(1a) bzw. (1b)]^[10] in 150 ml THF werden bei $-80^\circ C$ 10 ml einer 0.5 M Lösung von (2)^[11] in Diethylether getropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur nimmt die ursprünglich weinrote Lösung einen orangegelben Farbton an. Nach 3 h wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit *n*-Pentan extrahiert und der Extrakt durch Chromatographie mit *n*-Pentan/Benzol (2:1) an Kieselgel (Fisher Scientific Co., 100–200 mesh; $L=40$, $\varnothing=1.2\text{ cm}$; $10^\circ C$) gereinigt. Umkristallisation aus *n*-Pentan bei $-35^\circ C$ ergibt analysenreines (3a) oder (3b). Ausbeute: 45 bis 175 mg (nicht optimiert). – (3b) wird auch nach Reaktion von (1b) mit Diazoethan isoliert, entsteht aber nicht mit Diazomethan^[9] oder Diazomalonsäurediethylester^[6].

Eingegangen am 9. August 1976 [Z 531]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 12093-26-4 / (1b): 51922-84-0 / (2): 371-67-5 /
(3a): 60270-10-2 / (3b): 60270-11-3.

- [1] 16. Mitteilung der Reihe: Komplexchemie reaktiver organischer Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der US Air Force (Grant AFOSR 75-2748) unterstützt. – 15. Mitteilung: A. D. Redhouse u. W. A. Herrmann, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [2] D. Sellmann, A. Brandl u. R. Endell, *J. Organomet. Chem.* 90, 309 (1975); D. Sellmann, persönliche Mitteilung, 25. März 1976.
- [3] Die Verbindung kristallisiert aus Pentan ($-35^\circ C$) monoklin in der Raumgruppe $C\bar{3}h-P2_1/n$ mit $a=800.4(2)$, $b=1034.4(3)$, $c=1013.5(3)\text{ pm}$; $\beta=97.69(4)^\circ$; $Z=2$. Es wurden 1455 unabhängige, von Null verschiedenen Reflexe mit einem automatischen Einkristalldiffraktometer (AED) der Firma Siemens gemessen und in der üblichen Weise korrigiert; $R=5.8\%$.
- [4] J. R. Plimner, P. C. Kearney, H. Chisaka, J. B. Yount u. U. I. Klingebiel, *J. Agric. Food Chem.* 18, 859 (1970).
- [5] D. Sellmann, *Angew. Chem.* 83, 1017 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 919 (1971).
- [6] B. Bayerl, K. Schmidt u. M. Wahren, *Z. Chem.* 15, 277 (1975).
- [7] W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 84, C25 (1975).
- [8] R. Fields u. R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 1964, 1881.
- [9] W. A. Herrmann, B. Reiter u. H. Biersack, *J. Organomet. Chem.* 97, 245 (1975), und dort zitierte Literatur.
- [10] E. O. Fischer u. M. Herberhold, *Experientia, Suppl.* IX, 259 (1964).
- [11] H. Gilman u. R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 65, 1458 (1943).

Li⁺-Anlagerung – eine schonende Methode zur Ionenbildung in der Felddesorptions-Massenspektrometrie

Von Hans J. Veith^[1]

Molekulargewichte nicht verdampfbarer Substanzen lassen sich mit der Felddesorptions(FD)-Massenspektrometrie^[1] bestimmen. Häufig treten jedoch bei der zur Desorption polarer Verbindungen benötigten Anodentemperatur thermische und feldinduzierte Fragmentierungen auf. Im folgenden wird gezeigt, daß durch Li⁺-Anlagerung^[2] außergewöhnlich stabile

[*] Dr. H. J. Veith

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 15, D-6100 Darmstadt