

Durch Hydrolyse mit 2 N NaOH (1 h, Raumtemperatur) läßt sich der Acetylrest vom Pyrrolkern abspalten.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (5b): 1.11 g 3-Acetylaminobutan-2-on werden in einem mit Argon gespülten Kolben mit 3.00 g (2) vereinigt und unter Rühren auf 80 bis 90°C (Badtemperatur) erwärmt, wobei sich das Acetylaminoketon auflöst. Einige min nach Zusatz einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure-mono-hydrat fällt β -Alanin aus. Man gibt 0.1 Äquivalent *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat zu und verdünnt mit 1 ml wasserfreiem CHCl_3 . Nach 24 h wird mit CH_2Cl_2 verrührt, β -Alanin abfiltriert, eingedampft und der Rückstand aus Ether umkristallisiert oder im Vakuum sublimiert. Ausbeute: 0.57 g farblose Kristalle (60 %); Fp 139°C; IR (KBr): 3260, 1692, 1639 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.39$ ppm (d, $J = 6.5$ Hz, 3 H); 1.93 (s, 6 H); 2.29 (breites s, 3 H); 2.58 (s, 3 H); 5.43 (breites m, 1 H); 6.07 (breites s, 1 H); 6.67 (sehr breites d, $J = 9$ Hz, 1 H).

Eingegangen am 28. Oktober 1976 [Z 596 b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 7737-16-8 / (1b): 6628-81-5 / (1c): 18227-62-8 / (1d): 40689-12-1 / (2): 17891-86-0 / (5a): 38120-89-7 / (5b): 61009-71-0 / (5c): 61009-72-1 / (5d): 61009-73-2 / *p*-Toluolsulfonsäure: 104-15-4

- [1] G. Schulz u. W. Steglich, *Angew. Chem.* 89, 255 (1977); *Angew. Chem.* Int. Ed. Engl. 16, Nr. 4 (1977)
- [2] W. Steglich u. G. Höfle, *Angew. Chem.* 81, 1001 (1969); *Angew. Chem.* Int. Ed. Engl. 8, 981 (1969)
- [3] (5d) in CCl_4 : $\nu_{\text{CO}} = 1710, 1670 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{NH}} = 3415 \text{ cm}^{-1}$.
- [4] S. I. Zaryalov, N. I. Aronova u. I. F. Mustafaeva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1972, 1625.

Bis(trimethylsilyl)magnesium, die erste isolierte Organosilylmagnesium-Verbindung^[**]

Von Lutz Rösch^[*]

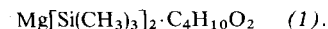
Bei der Reaktion von Cyclohexylmagnesiumbromid mit Triphenylchlorosilan entsteht Hexaphenyldisilan, dessen Bildung durch das intermediäre Auftreten einer Organosilylmagnesium-Verbindung erklärt wird^[1]. Auch für andere Reaktionen, bei denen Silylreste in Gegenwart von Magnesium übertragen werden, nimmt man Organosilylmagnesium-Verbindungen als Zwischenstufen an^[2], und in letzter Zeit wurden Hinweise auf ihre Existenz in Lösung gefunden^[3].

Es ist uns nun gelungen, den ersten Vertreter dieser Verbindungskategorie, das Bis(trimethylsilyl)magnesium, in Substanz zu isolieren und damit die Existenzfähigkeit von Organosilylmagnesium-Verbindungen zu beweisen. Rührt man Bis(trimethylsilyl)quecksilber mit einem Überschuß von Magnesiumpulver in Dimethoxyethan (DME) bei Raumtemperatur, so bildet sich innerhalb weniger Stunden eine intensiv weinrote Lösung. Im Verlauf von mehreren Tagen verschwindet die rote Farbe, und man erhält ein dunkel gefärbtes Gemisch. Filtriert man dieses, entfernt im Ölpumpenvakuum die leicht flüchtigen Bestandteile und unterwirft den Rückstand der Sublimation, so erhält man eine farblose Substanz, die sich bei Luftzutritt entzündet. Durch Umkristallisation aus Pentan erhält man

[*] Dr. L. Rösch
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Herrn Prof. J. Müller danke ich für die Aufnahme des Massenspektrums, Herrn Prof. H. Schumann für die Förderung dieser Arbeit.

gut ausgebildete farblose Nadeln. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Benzol zeigt neben den Signalen von koordiniertem Dimethoxyethan nur noch ein scharfes Signal in der Nähe von TMS. Bei der Zersetzung der Verbindung mit Wasser oder D_2O entsteht Trimethylsilan bzw. Trimethyldeuteriosilan. Die Elementaranalyse ergibt die Zusammensetzung



Den Beweis für diese Zusammensetzung liefert das Massenspektrum. Es zeigt das Signal für das Molekülion $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Mg} \cdot \text{DME}]^+$ mit der zu erwartenden Isotopenaufspaltung, sowie Signale für die zu erwartenden Spaltprodukte. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes trat erst bei ca. 80°C Zersetzung ein.

Arbeitsvorschrift

Es wurde unter strengstem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und unter Argon als Schutzgas gearbeitet. 8 g sublimiertes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ werden in 30 ml wasserfreiem DME gelöst und mit 10 g Magnesiumpulver im geschlossenen Kolben bis zum Verschwinden der zunächst auftretenden roten Färbung (ca. 8 Tage) gerührt. Die Lösung wird durch eine Glasfritte filtriert, die leicht flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur abgezogen, der Rückstand wird bei 50°C und 10^{-5} Torr sublimiert. Man erhält ca. 1 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Mg} \cdot \text{DME}$ als weißes, kristallines Pulver, Fp: ca. 80°C (Zers.).

Eingegangen am 22. November 1976 [Z 609]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Mg}$: 61218-55-1 / $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$: 4656-04-6

- [1] T. G. Selin u. R. West, *Tetrahedron* 5, 97 (1959).
- [2] M. W. George, D. J. Peterson u. H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 403 (1960); J. Dunogues, R. Calas, M. Bolourtchian, C. Biran u. N. Duffaut, *J. Organomet. Chem.* 55, 257 (1973); H. Schumann u. L. Rösch, *Chem. Ber.* 107, 854 (1974).
- [3] L. Rösch, W. Erb u. H. Müller, *Z. Naturforsch.* 31b, 281 (1976); E. Colomer u. R. Corriu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 176.

Ein neuartiges 3z-2e-Bindungssystem^[**]

Von Joseph Grobe, Roland Martin und Uwe Möller^[*]

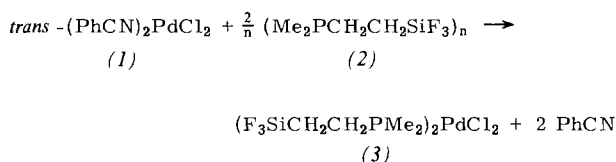
Untersuchungen zur $\text{M} \rightarrow \text{L}$ -Rückbindung in Übergangsmetallkomplexen haben im Falle der Carbonylenderivate $\text{Fe}(\text{CO})_4[\text{PMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiX}_3]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$)^[1] Hinweise auf eine $\text{Fe} \rightarrow \text{Si}$ -Wechselwirkung ergeben. Für die d^8 -Elektronenfiguration von Fe^0 ist dieser Effekt am einfachsten als Lewis-Base-Säure-Wechselwirkung mit $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PMe}_2\text{CH}_2-$ als Base und dem CH_2SiX_3 -Rest als Säure zu beschreiben. Offen ist die Frage, ob sich einer solchen σ -Rückbindung zusätzlich eine $(d-d)\pi$ -Rückbindung überlagert.

Übergangsmetallverbindungen mit Lewis-Base-Eigenschaften sind bekannt. So bildet z. B. das mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ isoelektronische $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ ein Addukt mit „ BH_3 “^[2]. Noch stärker ausgeprägt ist diese Tendenz bei planaren d^8 -Systemen, wie die Existenz von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl} \cdot \text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[3] und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl} \cdot n\text{BF}_3$ ($n = 1, 2$)^[4] zeigt. Auch von d^{10} -Komplexen gibt es entsprechende Addukte mit Lewis-Säuren, z. B. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt} \cdot 2\text{BX}_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) oder $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt} \cdot \text{SiF}_4$ ^[5].

[*] Prof. Dr. J. Grobe, cand. ing. R. Martin, Dr. U. Möller
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 4, D-6100 Darmstadt

[**] 6. Mitteilung über Alternativ-Liganden. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: J. Grobe, J. Hendrick, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Wir haben nun die Basizität von planaren d^8 -Systemen zum genaueren Studium der $M \rightarrow Si$ -Wechselwirkung zu nutzen versucht. Ausgehend von Bis(benzonitril)dichloropalladium(II) (1) erhielten wir durch Umsetzung mit dem oligomeren Donor-Acceptor-Liganden (2) ($n \approx 6$)^[1b, 6] in Benzol in quantitativer Ausbeute den gelborangen Komplex (3), dem wir aufgrund der spektroskopischen Befunde die Struktur (A) (siehe Abb. 1) zuschreiben.



Zusammensetzung und Molekülgröße der neuen Verbindung sind dem Massenspektrum ($M^+ = 526$ für ^{108}Pd und ^{35}Cl) zu entnehmen. Die spektroskopischen Untersuchungen werden durch die geringe Löslichkeit von (3) in inerten organischen Lösungsmitteln sowie die Veränderung des Komplexes im gelösten und im festen Zustand erschwert.

Eine planare Anordnung der beiden Chlor- und der beiden Phosphanliganden in *trans*-Stellung erscheint plausibel:

1. Der Komplex entsteht aus *trans*-(PhCN)₂PdCl₂.
2. Im 1H -NMR-Spektrum von (3) wird für die Methylgruppen am Phosphor das für *trans*-Isomere typische „Triplett“ mit verbreitertem innerem Signal gefunden. Es handelt sich um ein Spektrum höherer Ordnung vom Typ $X_6AA'X_6$ ^[7] mit großer AA' -Kopplung, dem nur die Signallage $\tau = 9.05$ ppm und der Betrag $|^2J_{PH} + ^4J_{PH}|$ als Abstand der beiden äußeren Linien mit 7.0 Hz exakt entnommen werden können. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem für *trans*-PdCl₂(PMe₃)₂ (7.4 Hz) und legt $^2J_{PP}$ - und $^4J_{PH}$ -Kopplungen von etwa 600 bzw. 3 Hz nahe, wie sie für *trans*-PdX₂(PMe₃)₂-Komplexe bestimmt wurden^[8].

Daraus folgt notwendig die *trans*-Anordnung für die beiden SiF₃-Gruppen, falls sie in die Koordinationssphäre des Palladiums einbezogen sind. Die der Formulierung (A) zugrundeliegende bindende $Pd \rightarrow Si$ -Wechselwirkung gibt sich im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 1) zu erkennen. Es weist eine starke Kopplung mit zwei äquivalenten ^{31}P - und zwei 1H -Kernen (an Si gebundene CH₂-Gruppe) nach [$^3J_{PF} = 1.88$ Hz; $^3J_{HF} = 2.88$ Hz] und läßt sich als Triplett aus Triplets charakterisieren. Die Zuordnung der Kopplungen wird durch Doppelresonanz-Experimente bestätigt.

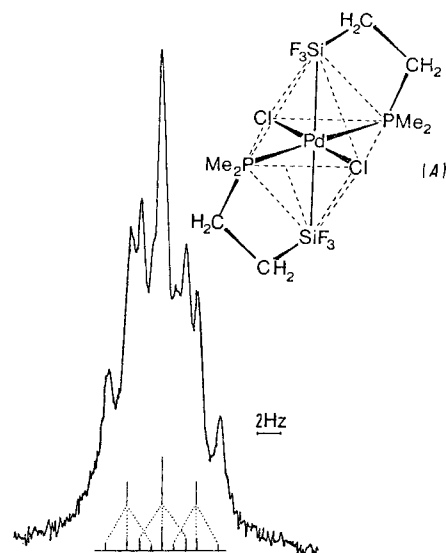


Abb. 1. ^{19}F -NMR-Spektrum und Konstitution des Komplexes (3) (FT-Spektrum bei 84.66 MHz, 1000 Durchläufe).

Nimmt man für die Koordination der SiF₃-Gruppen an das Palladium eine strenge Fixierung an, so ist für die Siliciumatome eine verzerrt trigonal-bipyramidale Umgebung von drei Fluor-, einem Kohlenstoff- und einem Palladiumatom zu erwarten. Solche Strukturen weisen selbst bei Einbau zweier Atome in ein Ringsystem sehr niedrige Pseudorotationsbarrieren auf^[9]. Die im ^{19}F -NMR-Spektrum von (3) beobachtete Äquivalenz der Fluoratome wird dadurch verständlich; die Beweglichkeit des Systems ist so groß, daß diese Äquivalenz noch bei $-60^\circ C$ erhalten bleibt.

Zur Interpretation der Bindungsverhältnisse im Komplex (3) setzen wir voraus, daß an der planaren Einheit PdCl₂P₂ die Orbitale $4d_{x^2-y^2}$, $5s$, $5p_x$, $5p_y$ des Palladiums beteiligt sind. Für die Bindung der beiden SiF₃-Gruppen – über das $4d_{z^2}$ - oder ein $(4d_{z^2}-5p_z)$ -Hybridorbital – steht nur ein Elektronenpaar des Pd-Zentrums zur Verfügung. Jede Pd–Si-Bindung wird also formal nur von einem Elektron bewirkt, was nach unserer Meinung am besten durch eine „koordinative $3z-2e$ -Bindung“ beschrieben werden kann.

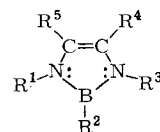
Eingegangen am 10. Januar 1977 [Z 645]

- [1] a) J. Grobe, U. Möller, J. Organomet. Chem. 36, 335 (1972); b) J. Grobe, A. Walter, *ibid.*, im Druck.
- [2] G. W. Parshall, J. Am. Chem. Soc. 86, 361 (1964).
- [3] H. Nöth, P. Powell, Chem. Commun. 1966, 637.
- [4] R. N. Scott, D. F. Shriver, L. Vaska, J. Am. Chem. Soc. 90, 1079 (1968); R. N. Scott, D. F. Shriver, D. D. Lehman, Inorg. Chim. Acta 4, 73 (1970).
- [5] T. R. Durkin, E. P. Schram, Inorg. Chem. 11, 1054 (1972); M. Fishwick, H. Nöth, W. Petz, M. G. H. Wallbridge, *ibid.* 15, 490 (1976).
- [6] J. Grobe, U. Möller, J. Organomet. Chem. 31, 157 (1971).
- [7] R. K. Harris, Can. J. Chem. 42, 2275 (1964).
- [8] D. A. Duddell, J. G. Evans, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, A. J. Rest, J. G. Smith, J. Chem. Soc. A 1969, 2134; R. J. Goodfellow, B. F. Taylor, J. Chem. Soc. Dalton 1974, 1676.
- [9] M. Eisenhut, R. Schmutzler, Chem. Commun. 1971, 1452.

Δ^4 -1,3,2-Diazaboroline als Komplexligen

Von Günter Schmid und Joachim Schulze^[*]

Diazaboroline vom Typ (1), zugänglich durch Dehydrierung von Diazaborolidinen^[1a] oder aus α,β -Diiminen und Halogenboranen^[1b], sind isoelektronisch mit dem Cyclopentadienid-Ion und sollten daher ähnlich gute Ligandeneigenschaften haben. Diese Annahme wird durch ^{11}B - und ^{14}N -NMR-, UV- sowie photoelektronenspektroskopische Untersuchungen^[1, 2] erhärtet, die auf ein delokalisiertes 6π -Elektronensystem hinweisen.



(1a), $R^1 = R^3 = C(CH_3)_3$, $R^2 = CH_3$, $R^4 = R^5 = H$

Als erste Koordinationsverbindung mit einem solchen Heterocyclen, nämlich 1,3-Di-*tert*-butyl-2-methyl- Δ^4 -1,3,2-diazaborolin (1a), konnten wir jetzt den Tricarbonylchrom-Komplex (2) isolieren.

[*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. J. Schulze
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg