

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Acyl(thioacyl)sulfide vom Typ  $\text{RC}(\text{S})-\text{S}-\text{C}(\text{O})\text{R}'$ .

	R	R'	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR vC=O [cm <sup>-1</sup> ] vC=S	UV, VIS $\lambda_{\max}$ [nm]	<sup>1</sup> H-NMR (CCl <sub>4</sub> ) $\delta$
(2a)	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	95	>0	1738 1710	1240 578	2.38 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.48 (s, 3H, p-CH <sub>3</sub> ) 7.2–8.0 (q, 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
(2b)	p-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	94	>0	1740 1710	1245 578	2.43 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 3.80 (s, 3H, CH <sub>3</sub> O) 6.75–8.00 (q, 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
(2c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	93	Öl	1740 1710	1230 577	2.42 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 7.1–8.0 (m, 5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
(2d)	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	90	>0	1740 1710	1240 581	2.46 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 7.3–8.0 (q, 4H, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
(2e) [a]	i-Pr	CH <sub>3</sub>	79	Öl	1723 1712	1198	302, 519 3.95 (m, 1H, CH)

[a] Höchst unangenehm riechend. [b] Ohne Lösungsmittel. [c] In Cyclohexan.

Wir berichten hier über die Isolierung und Charakterisierung der Acyl(thioacyl)sulfide (2a) bis (2e) (siehe Tabelle 1). Ihre Synthese gelang durch Umsetzung der Natrium- oder Piperidinium-dithiocarboxylate (3) mit Acetylchlorid bei 0°C. Die Strukturen wurden UV-, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch sowie durch die Elementaranalyse bewiesen. Die UV-Absorption bei 310 bis 350 nm entspricht dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, diejenige bei 570 bis 585 nm dem  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Thiocarbonyl-Gruppe. Letzterer ist sehr viel stärker bathochrom verschoben als bei den Bis(thioacyl)sulfiden<sup>[1]</sup>. Die Acyl(thioacyl)sulfide sind empfindlicher gegen Feuchtigkeit als die Bis(thioacyl)sulfide.

*Synthese von (2a):* Zu einer gerührten Suspension von 380 mg (2 mmol) Natrium-4-methyl-dithiobenzoat in 20 ml wasserfreiem n-Hexan gibt man bei 0°C und unter Argon als Schutzgas 157 mg (2 mmol) Acetylchlorid und röhrt noch 5 Minuten. Das vorher farblose Gemisch wird tief himmelblau. Man filtriert vom Ungleichen, verdampft das Lösungsmittel im Vakuum und erhält auf diese Weise (2a) mit nahezu quantitativer Ausbeute.

Eingegangen am 6. Oktober 1977 [Z 855]

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 64586-19-2 / (2b): 64586-18-1 / (2c): 64586-17-0 / (2d): 64586-16-9 / (2e): 64586-15-8 / (3a): 53724-36-0 / Acetylchlorid: 75-36-5.

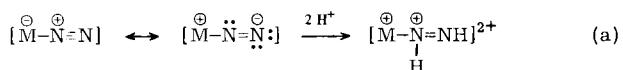
[1] S. Kato, T. Katada, M. Mizuta, Angew. Chem. 88, 844 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 766 (1976); S. Kato, T. Takagi, T. Katada, M. Mizuta, Angew. Chem. 89, 820 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 786 (1977).

[2] J. Houben, K. M. L. Schultz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43, 2381 (1910).

## Erste Reaktion des N<sub>2</sub>-Liganden mit Basen: Reduktion von koordiniertem Distickstoff durch nucleophilen Angriff<sup>[1]</sup>

Von Dieter Sellmann und Woldemar Weiss<sup>[\*]</sup>

Für die Reduktion von N<sub>2</sub>-Liganden in Übergangsmetallkomplexen wird allgemein das in Gleichung (a) vereinfachte Reaktionsschema postuliert<sup>[2]</sup>:

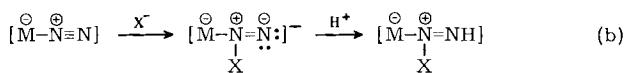


[\*] Prof. Dr. D. Sellmann, Dr. W. Weiss

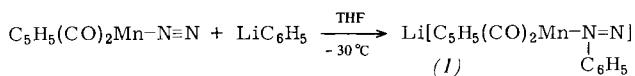
Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der Gesamthochschule  
Warburger Straße 100, D-4790 Paderborn

In Kombination mit einem Wechsel der Oxidationsstufe des Metalls M werden Elektronen vom Metall auf den N<sub>2</sub>-Liganden übertragen, der sodann mit Elektrophilen – z. B. H<sup>+</sup> oder Carbokationen – weiterreagiert. Auf diese Weise werden die Reaktionen der Komplexe [M(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>diphos]<sub>2</sub> (M = Mo, W) mit Säuren, Alkyl- und Acylhalogeniden<sup>[3]</sup> sowie die Reduktion von N<sub>2</sub> in Ziegler-Natta-Systemen gedeutet<sup>[4]</sup>.

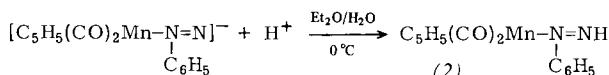
Wir haben nun gefunden, daß sich komplexgebundener Distickstoff auf einem davon prinzipiell verschiedenen und neuen Weg nach Gleichung (b) reduzieren läßt:



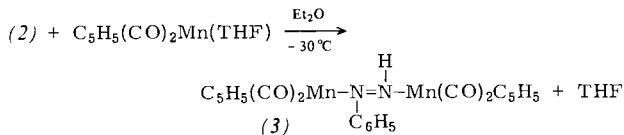
Die Oxidationsstufe des Metalls bleibt hierbei erhalten; die Reduktion des N<sub>2</sub>-Liganden erfolgt durch externen nucleophilen Angriff von X<sup>⊖</sup> – z. B. einem Carbanion – und Protonierung des so gebildeten Diazenido-Komplexes. Beide Reaktionsschritte lassen sich bei den von uns untersuchten Umsetzungen einzeln beobachten. Die Umsetzung



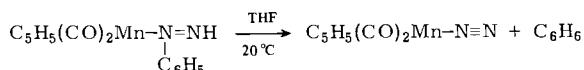
ergibt das rotbraune Addukt (1). Der Reaktionsablauf ist IR-spektroskopisch am Verschwinden der v<sub>N<sub>2</sub></sub>-Bande von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mn(CO)<sub>2</sub>N<sub>2</sub> bei 2165 cm<sup>-1</sup> und dem Auftreten der beiden vco-Banden von (1) bei 1868 und 1760 cm<sup>-1</sup> zu verfolgen. Partielle Zersetzung und Nebenreaktionen führen gleichzeitig zu Acylat-Komplexen wie z. B. Li[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn—C(O)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>15</sup>. Gibt man zur Reaktionslösung die stöchiometrische Menge H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so entsteht neben dem Hydroxy(phenyl)-carben-Komplex C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn—C(OH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> [vco(THF/Et<sub>2</sub>O): 1954, 1887 cm<sup>-1</sup>] der tiefrote, ungeladene Phenyldiazen-Komplex (2)



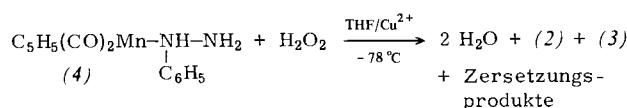
der sich chromatographisch bei -60°C isolieren läßt [vco(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -62°C): 1955, 1885 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -62°C, rel. TMS): 14.50 (s, δNH), 7.55 (m, δC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.65 (s, δC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>); ein Massenspektrum von (2) konnte bisher nicht aufgenommen werden<sup>[7]</sup>]. Ohne Isolierung des einkernigen Komplexes (2) erhält man durch Zugabe des Tetrahydrofuran-Addukts C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn(THF) den tiefblauen zweikernigen Phenyldiazen-Komplex (3):



(3) lässt sich von Zersetzungsprodukten und noch vorhandenem Carben-Komplex bei  $-30^\circ\text{C}$  chromatographisch abtrennen und auch massenspektroskopisch untersuchen [ $\nu_{\text{CO}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2, -62^\circ\text{C}): 1936, 1848 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{O}, -62^\circ\text{C}$ , rel. TMS): 15.38 (s,  $\delta\text{NH}$ ), 7.57 (m,  $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.07 (s,  $\delta\text{C}_5\text{H}_5$ ), 4.65 (s,  $\delta\text{C}_5\text{H}_5$ ); MS ( $70\text{ eV}, T_{\text{Q}}=20^\circ\text{C}$ ):  $M^+$  bei m/e 458]. Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-35/-78^\circ\text{C}$  liefert (2) und (3) als schwarzrote bzw. schwarzblaue Kristalle. Sie sind extrem oxidations-, thermo-, säure- sowie baselabil und müssen unterhalb  $-30^\circ\text{C}$  gehandhabt werden. Bei der thermischen Zersetzung von (2) in Lösung bildet sich der Ausgangs- $\text{N}_2$ -Komplex zurück:



Zusammensetzung und Struktur von (2) und (3) wurden zusätzlich durch unabhängige Synthese gesichert:



Die Oxidation des Phenylhydrazin-Komplexes (4)<sup>[6]</sup> führt zu einem Gemisch von (2) und (3). Abtrennung von (2) und anschließende Umsetzung mit  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$  ergibt wiederum (3).

Unsere Befunde zeigen, daß koordinativ gebundener D-Stickstoff durch Basenaddition unter Erhaltung des  $\text{N}_2$ -koordinierenden Zentrums reduziert werden kann. Untersuchungen zur Addition von  $\text{H}^-$ -Ionen sollen die Relevanz der Reaktion für den Mechanismus der enzymatischen  $\text{N}_2$ -Fixierung klären.

#### Arbeitsvorschrift

1.45 g (7.1 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2$  in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 7.1 mmol  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  in 16 ml Diethylether umgesetzt. Nach 2 h zieht man die Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand bei  $-30^\circ\text{C}$  in 40 ml Ether auf und neutralisiert mit 18 ml 0.41 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; die tiefrote Etherphase wird abdekantiert und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei  $-30^\circ\text{C}$  getrocknet. Die Lösung wird halbiert. Eine Hälfte wird zur Trockne eingeeignet und in Toluol über  $\text{SiO}_2$ /Toluol bei  $-60^\circ\text{C}$  chromatographiert: Nach  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  folgt eine tiefrote Zone, die 60 mg (5.9%)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$  enthält. Die zweite Hälfte der Lösung wird mit 1.24 g (5 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  30 min bei  $-30^\circ\text{C}$  gerührt, zur Trockne eingeeignet, 3 min auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt, und bei  $-30^\circ\text{C}$  über  $\text{SiO}_2$ /Toluol chromatographiert: Nach  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5]$  wird mit Toluol/THF (1:1) eine blauschwarze Zone eluiert, die 70 mg (4.3%)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5$  enthält. Alle Reaktionen – auch die Herstellung von  $\text{LiC}_6\text{H}_5$  – werden unter Argon durchgeführt.

Eingegangen am 17. Oktober 1977 [Z 857]

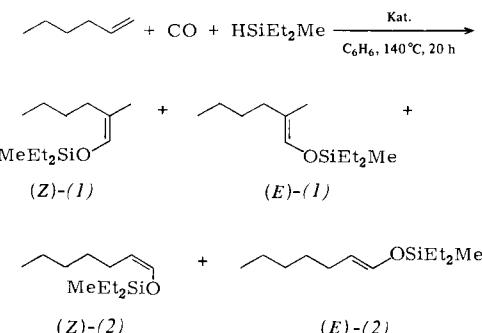
- [1] Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, 23. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 22. Mitteilung: D. Sellmann, E. Kleinschmidt, Z. Naturforsch. B32, 1010 (1977).
- [2] Vgl. J. R. Postgate: The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation. Plenum Press, London 1971.
- [3] Vgl. J. Chatt, A. J. Pearman, R. L. Richards, J. Organomet. Chem. 101, C45 (1975); J. Chatt, ibid. 100, 17 (1975).
- [4] Vgl. F. W. van der Weij, J. H. Teuben, J. Organomet. Chem. 120, 223 (1976).
- [5] E. O. Fischer, A. Maasböhl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).
- [6] Synthese und Strukturbeweis: (4) wird durch Umsetzung von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3$  erhalten; die Koordination der  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ -Gruppe an das Mn-Zentrum ist aus den chemischen Verschiebungen der NH- und  $\text{NH}_2$ -Protonen abzulesen.
- [7] Anmerkung bei der Korrektur (11.11.1977): Inzwischen ist dies gelungen! MS ( $15\text{ eV}, T_{\text{Q}}=-10^\circ\text{C}$ ):  $M^+$  bei m/e 282.

#### Katalysator-abhängige Produktverteilung bei der Reaktion von 1-Hexen mit einem Hydrosilan und Kohlenmonoxid<sup>[1]</sup>

Von Yoshio Seki, Shinji Murai, Akihiko Hidaka und Noboru Sonoda<sup>[\*]</sup>

Die durch  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  katalysierte Reaktion von Cycloalkenen mit Hydrosilanen und Kohlenmonoxid ergibt als einheitliches Produkt ein Siloxymethylen-cycloalkan<sup>[2]</sup>, und die Frage nach der Regioselektivität dieses neuen Reaktionstyps blieb bisher offen. Wir berichten nun über die katalysator-abhängige Produktverteilung bei analogen Umsetzungen eines offenkettigen *n*-Alkens. Die Reaktion von 1-Hexen mit Diethyl(methyl)silan und Kohlenmonoxid ergibt vier isomere Siloxymethylen-Derivate (Regio- und Stereoisomere); über den Einfluß verschiedener Katalysatoren informiert Tabelle 1.

Alle angeführten Katalysatoren sind auch bei Hydroformylierungsreaktionen wirksam<sup>[3]</sup>; die Gesamtausbeuten sowie die Anteile unverzweigter Produkte (Tabelle 1) sind ebenfalls ähnlich den Ergebnissen bei der Hydroformylierung. Eine besonders hohe Ausbeute erhält man mit  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3/\text{Et}_3\text{N}$ . Es ist bekannt, daß bei Zugabe von Triethylamin die Induktionsperiode der durch  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  katalysierten Hydroformylierung von 1-Penten verschwindet<sup>[4]</sup>. Mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  als Katalysator fanden wir bei Zugabe von Tri-*n*-butyl- bzw. Tri-



[\*] Y. Seki, Prof. Dr. S. Murai [†], A. Hidaka, Prof. Dr. N. Sonoda  
Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University  
Suita, Osaka 565 (Japan)

[†] Korrespondenzautor.