

Tatsächlich konnten wir neben den Isocyanidkomplexen (3) jeweils auch das Reduktionsprodukt ArH der Diazoniumkomponente nachweisen (Schema 1). Weiter wird dieser Reaktionsmechanismus durch a) die Charakterisierung und gezielte thermische Zersetzung von *p*-Dimethylaminobenzoldiazonium-pentacarbonylcyanochromat<sup>[6]</sup>, b) die frühere Isolierung der paramagnetischen Chrom(I)-Verbindung (2)<sup>[7]</sup> und c) den ESR- sowie <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Nachweis paramagnetischer Spezies in der Reaktionslösung<sup>[6]</sup> gestützt. Falls Schema 1 zutrifft, sollte jeder Wechsel des Lösungsmittels RH zu neuen Isocyanidkomplexen führen. Die Reaktionen in Di- und Trichlormethan, welche mit 25 bzw. 60 % Ausbeute die Komplexe (4) und (5) liefern, bestätigen dies.

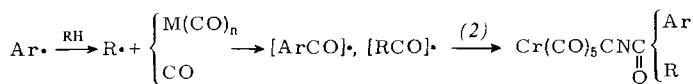


Die so am Komplex erzeugten Isocyanide zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität der Chloratome aus, die synthetisch genutzt werden kann. Mit ihren niedrigen  $\nu(\text{CN})$ - bei zugleich hohen  $\nu(\text{CO})[\text{E}]$ -Frequenzen spiegeln die IR-Spektren beider Komplexe ein ausgeprägtes Acceptorvermögen des Dichlor- und Trichlormethylisocyanidliganden wider:

Charakteristische IR-Daten (*n*-Pentan;  $\text{cm}^{-1}$ ) von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_n\text{H}_{3-n}$

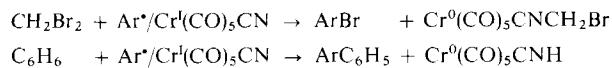
	$\nu(\text{N}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{CO}) [\text{A}_1, \text{E}]$
(4)	n=1 2135 w	2050 w, 1960 vs
(5)	n=2 2122 m	2055 m, 1976 vs
	n=3 2120 m	2088 m, 1983 vs

Die „radikalische Alkylierung von Cyanokomplexen“ nach Schema 1 eröffnet somit auch einen Zugang zu Isocyaniden mit stark elektronegativen Substituenten, die nach den üblichen Methoden nicht erhältlich sind. Das in der Reihe  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_n\text{H}_{3-n}$  noch fehlende Monochlorderivat (n=1) konnte bisher nur in Spuren IR- und massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Hier wie in anderen Fällen, in denen besonders kurzlebige Radikale auftreten und die Flüchtigkeit von RH ein Arbeiten unter Druck erfordert, entstehen anstelle des erwarteten Produkts (3) stets größere Mengen von *Aroyl- und Acylisocyanid*-Metallkomplexen [z.B.  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCOC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCOCH}_2\text{Cl}$ ]. Ob dieser Variante eine radikalische Reaktionssequenz



zugrundeliegt, oder ob Aryl- und dementsprechend Aroylkationen eine Rolle spielen, müssen weitere Untersuchungen (auch unter CO-Druck) zeigen.

Nicht mehr konform mit Schema 1 sind die Reaktionen in Dibrommethan oder Benzol.



Die Charakterisierung sämtlicher Produkte macht vielmehr deutlich, daß hier homolytische Brom- bzw. Phenylde diazonierungsprozesse anstelle der H-Abstraktionen vom Lösungsmittel getreten sind.

#### Arbeitsvorschrift

Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom(0) (5): Unter  $\text{N}_2$ -Schutz röhrt man 885 mg (3.67 mmol)  $\text{Na}[\text{Cr}-$

$(\text{CO})_5\text{CN}]^{[8]}$  und 640 mg (3.67 mmol) [*p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>]Cl bei  $-78^\circ\text{C}$  in 100 ml wasser- und alkoholfreiem Trichlormethan und läßt das Gemisch während 3–4 h auf Raumtemperatur erwärmen. Schon ab  $-50^\circ\text{C}$  setzt Gasentwicklung ein. Nach ihrem Abklingen zieht man das Solvens ab und extrahiert den festen Rückstand mehrmals mit 20 ml *n*-Pentan. Abdampfen des Lösungsmittels und Reinigung des Rohprodukts durch Sublimation ( $30^\circ\text{C}$ , Hochvakuum) ergeben 740 mg feinkristallinen, gelben Feststoff (60 %;  $Z_p = 99^\circ\text{C}$ ), der bei  $-35^\circ\text{C}$  längere Zeit haltbar ist.

Eingegangen am 31. Juli,  
in geänderter Fassung am 20. September 1978 [Z 121]

- [1] *Houben-Weyl*: Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. X/3, S. 34ff. Thieme, Stuttgart 1965.
- [2] Vgl. H. Zollinger, Acc. Chem. Res. 6, 335 (1973).
- [3] Berichte über stabile Arendiazoisocyanide  $\text{ArN}_2\text{NC}$  [J. Suszko, T. Ignasiak, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 18, 669, 673 (1970); T. Ignasiak, J. Suszko, B. Ignasiak, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1975, 2122] können wir nicht bestätigen. Auch unsere Versuche zu ihrer „Synthese am schützenden Metall“ führten nicht zum Ziel: W. P. Fehlhammer, F. Degel, P. Buracas, noch unveröffentlicht.
- [4] Bei radikalischen Dediazonierungsreaktionen von Diazoniumsalzen werden jedoch häufig „inner-sphere“-Redoxprozesse favorisiert; vgl. z. B. F. Tröndlin, C. Rüchardt, Chem. Ber. 110, 2494 (1977).
- [5] Letzterer Reaktionsschritt entspricht einer Umkehrung der Isocyanidreduktion durch Alkalimetalle  $\text{RNC} \xrightarrow{\cdot} \text{RNC} \cdot \rightarrow \text{R}^+ + \text{CN}^-$ ; vgl. G. E. Niznik, H. M. Walborsky, J. Org. Chem. 43, 2396 (1978).
- [6] Die isolierte Verbindung unterliegt bereits bei Raumtemperatur einem Zersetzungsprozeß, in dessen Verlauf Radikale gebildet werden. – Für die ESR-Messungen danken wir Prof. W. Jaenicke und Dipl.-Chem. G. Grampf.
- [7] H. Behrens, D. Herrmann, Z. Naturforsch. B 21, 1236 (1966).
- [8] R. B. King, Inorg. Chem. 6, 25 (1967).

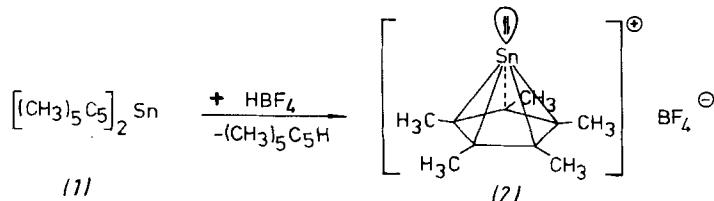
#### Synthese und Struktur des *nido*-Clusters



Von Peter Jutzi, Franz Kohl und Carl Krüger[\*]

Spezies des Typs  $\text{R}_5\text{C}_5\text{Sn}^+$  wurden bisher nur in den Massenspektren von Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)ferriostannanen<sup>[11]</sup> sowie einigen Cyclopentadienylverbindungen des zwei- und vierwertigen Zinns<sup>[21]</sup> beobachtet. Wir konnten erstmals ein solches Ion als Tetrafluoroborat isolieren und seine Struktur röntgenographisch aufklären.

Läßt man auf Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zinn (1)<sup>[2d]</sup> Tetrafluoroborsäure einwirken, so bildet sich neben Pentamethylcyclopentadien das Salz  $(\text{CH}_3)_5\text{C}_5\text{Sn}^+\text{BF}_4^-$  (2), dessen Kation in Form eines axialsymmetrisch pentagonal-pyramidalen *nido*-Clusters vorliegt:



[\*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. F. Kohl  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Dr. C. Krüger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Lemkestraße 5, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

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

Die in farblosen Kristallnadeln isolierbare Verbindung (2) ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich und verfärbt sich am Tageslicht rasch violett. Hingegen zeigt sie bei  $-20^{\circ}\text{C}$  und im Dunkeln auch nach mehreren Wochen keine Zersetzung. In stark polaren aprotischen Solventien (Acetonitril, Nitromethan, Dichlormethan) ist (2) gut löslich.  ${}^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta\text{CH}_3 = 2.15$  (s);  ${}^{11}\text{B-NMR}$  (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ext.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ):  $\delta\text{BF}_4^- = -0.53$  (s);  ${}^{19}\text{F-NMR}$  (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , ext.  $\text{CFCl}_3$ ):  $\delta\text{BF}_4^- = 146.8$  (s). Leitfähigkeit (in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ ):  $A = 127.4 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  ( $1.035 \cdot 10^{-3}$  M) [Vergleichsmessung an  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+\text{Cl}^-$ :  $A = 130.5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  ( $1.010 \cdot 10^{-3}$  M)]. Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in HMPT): 175 [ $M_r$  für (2) = 340.7].

Der Orbital- und Elektronenbedarf für Cluster ist nach MO-Betrachtungen und darauf begründeten Regeln vorhersagbar<sup>[3]</sup>. Das neue Kation in (2) läßt sich danach gut in die Reihe der bekannten *nido*-Cluster mit pentagonal-pyramidaler Struktur einordnen<sup>[4]</sup>.

Wie bei vergleichbaren Cyclopentadienyl(Cp)-Systemen leidet die Genauigkeit der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> von (2) unter Rotationsfehlordnung, die sich in hohen thermischen Schwingungsparametern der leichteren Atome kundtut.

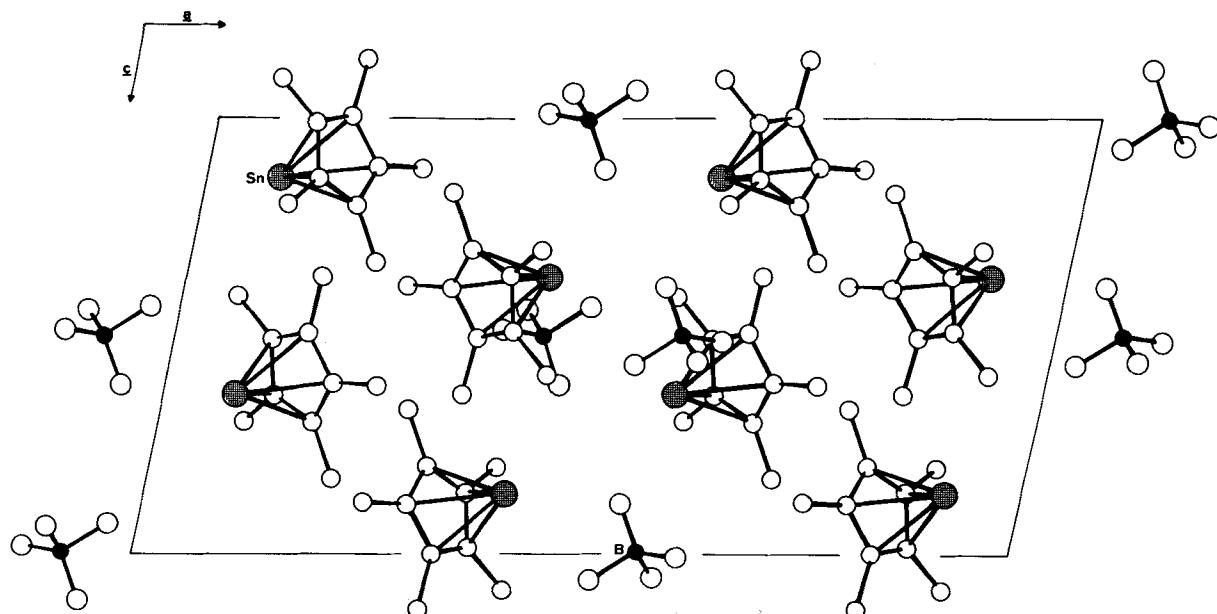


Abb. 1. Kristallstruktur von  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienylzinn(II)-tetrafluoroborat (2).

Der Sn—C-Abstand in (2) ( $2.462 \pm 0.016 \cdot 10^{-10}$  m) ist gegenüber  $\text{Cp}_2\text{Sn}^{[6]}$  (2.71) oder  $\text{CpSnCl}^{[2b]}$  (2.61, Mittelwert) deutlich verkürzt; im Ring beträgt der mittlere C—C-Abstand  $1.39 \pm 0.03$ , der C-Methyl-Abstand  $1.51 \pm 0.03$ . Überraschend<sup>[7]</sup> ist eine gleichsinnige Abwendung der Methylgruppen vom Zentralatom; zur Ebene durch den Cp-Ring (planar  $\pm 0.01$ ) ergibt sich dabei ein mittlerer Ablenkungswinkel  $\theta = -4^\circ$  (entsprechend 0.11). Der kürzeste Abstand Sn—B im Gitter beträgt 3.590 (Sn—F 2.97–2.99).

#### Arbeitsvorschrift

Zur auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 5.59 g (14.4 mmol) (1) in 300 ml Diethylether werden unter Rühren 2.00 ml einer 54proz. Etherlösung von  $\text{HBF}_4$  (14.3 mmol) getropft. Der entstehende blaßgelbe Niederschlag wird nach Einengen auf ca. 50 ml abfiltriert. Umkristallisation aus Toluol und Trocknen im Hochvakuum liefert 1.50 g (31 %) (2),  $\text{Fp} = 210$ – $218^{\circ}\text{C}$  (Zers.).

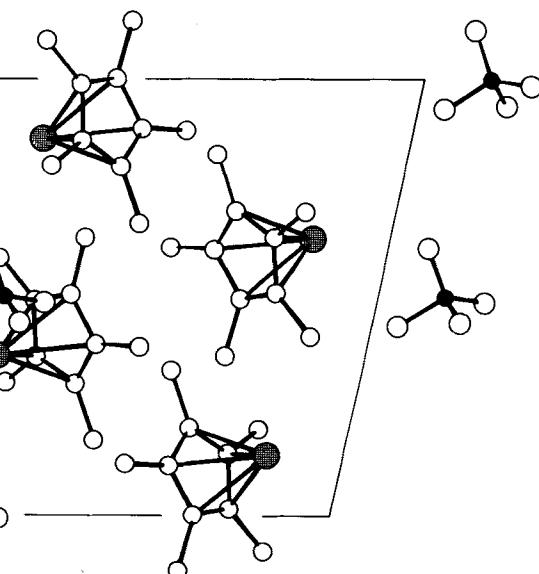
Ein eingegangen am 6. Oktober 1978. [Z 117]

- [1] J. Lewis, A. R. Manning, J. R. Miller, J. M. Wilson, J. Chem. Soc. A 1966, 1663.
- [2] a) P. G. Harrison, J. J. Zuckerman, J. Am. Chem. Soc. 92, 2577 (1970); b) K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes, J. Organomet. Chem. 39, C 52 (1972); c) H. J. Albert, U. Schröer, ibid. 60, C 6 (1973); d) P. Jutz, F. Kohl, ibid., im Druck.
- [3] K. Wade, Chem. Br. 11, 177 (1975); R. W. Rudolph, Acc. Chem. Res. 9, 446 (1976).
- [4] P. Jutz, Nachr. Chem. Tech. Lab. 26, 422 (1978).
- [5] Kristalldaten:  $a = 21.555(2)$ ,  $b = 11.6905(8)$ ,  $c = 10.7813(7)$  (alle Angaben in  $10^{-10}$  m),  $\beta = 101.925(6)^\circ$ , Raumgruppe C2/c,  $Z = 8$ ,  $d_{\text{per}} = 1.703 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $\mu = 19.46 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{MoK}_{\alpha}$ ), 3832 abs. korrig. Reflexe, davon 1139 unbeobachtet ( $2\sigma$ ),  $R = 0.057$  ( $R_w = 0.075$ ).
- [6] A. Almenningen, A. Haaland, T. Motzfeldt, J. Organomet. Chem. 7, 97 (1967).
- [7] Vgl. D. M. P. Mingos, Adv. Organomet. Chem. 15, 33 (1977); zit. Lit.

#### Reversible Öffnung eines dreikernigen Heterometall-clusters<sup>[\*\*]</sup>

Von Gottfried Huttner, Josef Schneider, Hans-Dieter Müller, Gerhard Mohr, Joachim von Seyerl und Lidwina Wohlfahrt<sup>[\*]</sup>

Trotz zahlreicher Untersuchungen der homogen-katalytischen Aktivität von Metallclustern<sup>[1]</sup> ist über deren Wirkungs-



weise wenig bekannt. Uns gelang jetzt erstmals der Nachweis<sup>[2]</sup>, daß Cluster unter Öffnung von Metall-Metall-Bindungen reversibel Substrate addieren können. Die Addition eines Substrat-Moleküls unter Spaltung einer Metall-Metall-Bindung und die Eliminierung des modifizierten Substrats unter Bildung einer Metall-Metall-Bindung könnten daher der erste bzw. der letzte Schritt eines Katalysezyklus mit Clusterbeteiligung sein.

Der heterometallische, geschlossene tetraedrische Cluster (1)<sup>[3]</sup> läßt sich bei  $20^{\circ}\text{C}$  mit 2 bar Kohlenmonoxid unter Spaltung einer Mn—Fe-Bindung in den halbgeöffneten Cluster (2a)<sup>[4]</sup> umwandeln.

Die Ausbeute an (2a) beträgt hierbei 90 %. Unter 1 bar  $\text{N}_2$  bildet sich (1) aus (2a) bei  $80^{\circ}\text{C}$  quantitativ zurück.

[\*] Prof. Dr. G. Huttner, cand. chem. J. Schneider, Dr. H.-D. Müller, Dr. G. Mohr, Dipl.-Chem. J. von Seyerl, L. Wohlfahrt  
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität  
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

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