

mit Methanol gefällt; Ausbeute 625 mg (41 %). – (2b) und (2c) sind auf ähnlichem Weg erhalten worden.

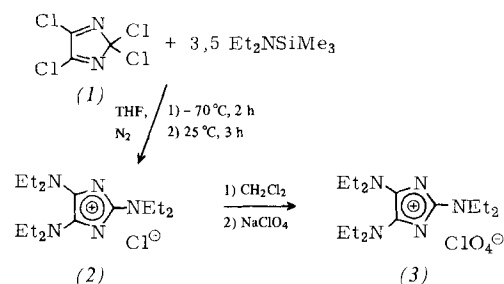
Eingegangen am 30. November 1978 [Z 149]

- [1] G. Bracher, D. M. Grove, L. M. Venanzi, F. Bachechi, P. Mura, L. Zambonelli, *Angew. Chem.* 90, 826 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 778 (1978).
- [2] M. Ciriano, M. Green, J. A. K. Howard, J. Proud, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, C. A. Tsipis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 801.
- [3] J. Fornies, M. Green, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1006.
- [4] G. K. Barker, M. Green, T. P. Onak, F. G. A. Stone, C. B. Ungermann, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 169.
- [5] Programm LAME („Laocoon with Magnetic Equivalence“, C. W. Haigh, University College, Swansea).
- [6] J. P. Jesson in *E. Muetterties: Transition Metal Hydrides*, Marcel Dekker, New York 1971, Kap. IV.
- [7] ^{195}Pt - und ^{31}P -chemische Verschiebungen bezogen auf ext. Na_2PtCl_6 bzw. H_3PO_4 .
- [8] N. M. Boag, J. Browning, C. Crocker, P. L. Goggins, R. J. Goodfellow, M. Murray, J. L. Spencer, *J. Chem. Res. (M)* 1978, 2962.

Stabile Aza- und Diaza-cyclopentadienylumsalze^[1]

Von Rudolf Gompper und Klaus Bichlmayer^[*]

Die nach den Aromatizitätskriterien zu erwartende Antiaromatizität von Cyclopentadienyl-Kationen ist experimentell nachgewiesen^[2]. Aus den Untersuchungen über Azacyclobutadiene^[3,4] darf man schließen – und MO-Rechnungen^[5] weisen in dieselbe Richtung –, daß der antiaromatische Charakter von Aza- und 1,3-Diaza-cyclopentadienyl-Kationen schwächer ist als der von Cyclopentadienyl-Kationen. Diese sollten sich darüber hinaus durch Donorgruppen, vornehmlich Dialkylaminogruppen, stabilisieren lassen.



Läßt man einen Überschuß von Diethyl(trimethylsilyl)amin auf Tetrachlor-2*H*-imidazol (1)^[6] in Tetrahydrofuran zunächst bei -70°C , dann bei Raumtemperatur einwirken, so scheiden sich hellgelbe Nadelchen ab, bei denen es sich nach den analytischen und spektroskopischen Daten sowie nach den Reaktionen um das 2,4,5-Tris(diethylamino)-1,3-diaza-cyclopentadienylumchlorid (2) handelt (Tabelle 1). Der salzartige Charakter von (2) wird u. a. dadurch gesichert, daß es ohne wesentliche Eigenschaftsänderungen in das gleichfalls gelbe Perchlorat (3) umgewandelt werden kann (Tabelle 1).

Die Hydrolyse von (2) mit wäßriger Salzsäure liefert erwartungsgemäß Parabansäure. Von präparativem Interesse sind die Umsetzungen von (2) mit 2-Aminobenzothiazol, 2,3-Dimethylbenzothiazoliumperchlorat und 1,2-Dimethylchinoliniumperchlorat, aus denen das orange Merocyanin (4), der rote Cyaninfarbstoff (6) bzw. das rote Chinoliniumsalz (7) hervorgehen. (4) reagiert mit Dimethylsulfat zum orange Azacyaninfarbstoff (5) (Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. K. Bichlmayer
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsstraße 23, D-8000 München 2

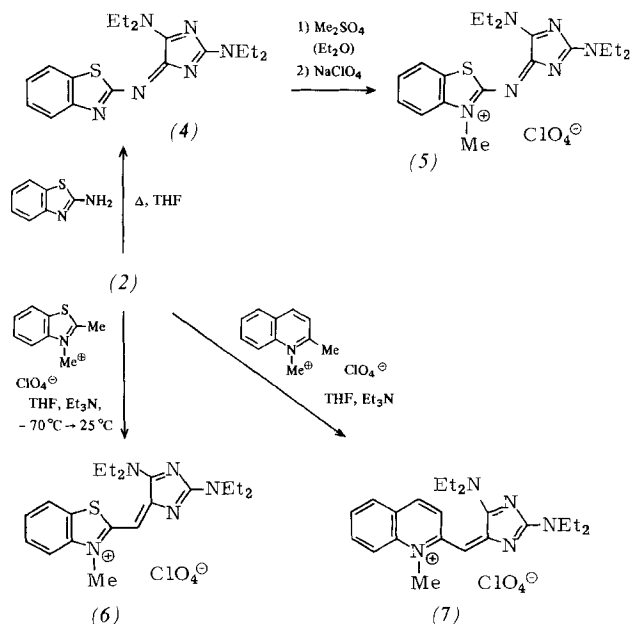
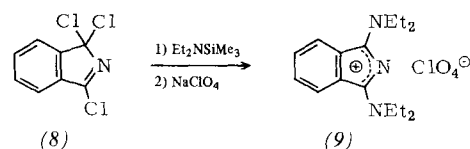


Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen.

(2), Ausb. 74 %, Fp = $63-67^\circ\text{C}$ (aus THF); IR (KBr): 2940, 1660 (schwach), 1610, 1575 cm^{-1}
(3), Ausb. 61 %, Fp = $83-84^\circ\text{C}$ (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$); UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 330 nm (4.30); IR (KBr): 2985, 2970, 2940, 1660 (schwach), 1610, 1570, 1090 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.28 (mc; 18 H), 3.61 (q; 8 H), 3.72 (q; 4 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 12.44, 13.90, 44.82, 47.15, 168.99 (C-4/5), 173.07 (C-2)
(4), Ausb. 44 %, Fp = 146°C (aus Et_2O); UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 480 (4.01), 445 (4.30), 425 (4.27), 260 nm (3.88)
(5), Ausb. 75 %, hellorange Nadelchen, Fp = 310°C (Zers.); UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 480 (4.18), 450 (4.40), 405 (4.24), 385 (4.26), 370 (4.19)
(6), Ausb. 51 %, rote Nadeln (aus $i\text{PrOH}/\text{MeOH}$), Fp = $260-263^\circ\text{C}$ (Zers.); UV/VIS (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 575 (4.55), 500 (4.51), 410 (3.87), 390 (4.03), 375 nm (4.02)
(7), Ausb. 75 %, tiefrote glänzende Nadelchen (aus $i\text{PrOH}$), Fp = $265-266^\circ\text{C}$ (Zers.); UV/VIS (EtOH): λ_{max} (lg ϵ) = 550 (4.55), 520 (4.48), 390 (3.94), 260 (4.21), 230 (4.26)
(9), Ausb. 66 %, hellgelbe Rhomben (aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$), Fp = $133-135^\circ\text{C}$; UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 375 (3.84), 295 nm (4.20); IR (KBr): 2980, 2940, 1650, 1600, 1580, 1480, 1090 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.43 (t; 6 H), 1.53 (t; 6 H), 4.05 (q; 4 H), 4.18 (q; 4 H), 7.75–8.2 (m, 4 H)

Auch von Aza-cyclopentadienyl-Kationen lassen sich stabile Derivate herstellen. Ebenso wie (2) aus (1) erhält man aus



Trichlor-1*H*-isoindol (8)^[7] das hellgelbe 1,3-Bis(diethylamino)-2-aza-indenylumperchlorat (9) (Tabelle 1).

Eingegangen am 12. Dezember 1978 [Z 138]

- [1] Donor/Acceptor-substituierte aromatische Systeme, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 4. Mitteilung: R. Gompper, K. Schönafinger, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [2] a) R. Breslow, J. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2110 (1972); b) F. P. Lossing, J. C. Traeger, *ibid.* 97, 1579 (1975).
- [3] B. M. Adger, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1 1975, 45.
- [4] G. Seybold, U. Jersak, R. Gompper, *Angew. Chem.* 85, 918 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 847 (1973).
- [5] H.-U. Wagner, persönliche Mitteilung.

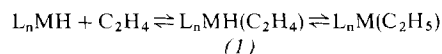
- [6] K. H. Büchel, H. Erdmann, Chem. Ber. 109, 1625 (1976).
 [7] Br. Pat. 704 595 (1954), Bayer AG; Chem. Abstr. 49, 7001d (1955); H. Vollmann, F. Baumann, B. Bienert, US-Pat. 2701 252 (1955), Bayer AG; Chem. Abstr. 49, P 10374 b (1955).

Ein Beispiel für das Gleichgewicht

Ethylen-Hydrido-Metall- \rightleftharpoons Ethyl-Metall-Komplex^[1]

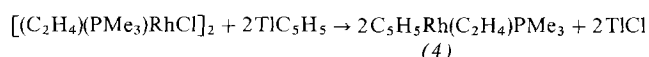
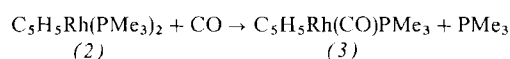
Von Helmut Werner und Rainer Feser^[*]

Es wird allgemein angenommen, daß sowohl die Insertion von C_2H_4 in eine $M-H$ -Bindung als auch die Umkehrung dieser Reaktion über eine Zwischenstufe des Typs (1) verläuft.

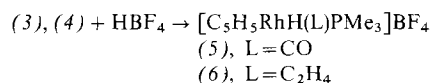


Beispiele von stabilen, isolierbaren Ethylen(hydrido)metall-Komplexen sind bisher jedoch nur sehr wenige bekannt^[2].

Wir haben nach $C_5H_5Rh(PMe_3)_2$ (2)^[3] auch dessen Monocarbonyl- (3) und Ethylen-Derivat (4) synthetisiert und ihr Verhalten als Lewis-Basen untersucht.

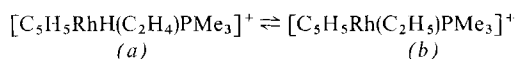


Während (2) bereits mit NH_4PF_6 zu dem Komplex $[C_5H_5Rh(PMe_3)_2]PF_6$ reagiert, ist für die Protonierung von (3) und (4) die stärkere Säure HBF_4 (in Propionsäureanhydrid) notwendig; der Einfluß der Liganden $-PMe_3$ ist ein wesentlich besserer Donor als CO oder C_2H_4 – auf die Basizität des Metallatoms wird hier einmal mehr deutlich.



Die Produkte (5) und (6) bilden hellbraune, äußerst luftempfindliche Kristalle, die in polaren organischen Solventien, z. B. CH_3NO_2 , gut löslich sind.

Wie das 1H -NMR-Spektrum zeigt (vgl. Tabelle 1), liegt (5) auch in Lösung als Carbonyl-Hydrido-Komplex vor; eine Insertion des CO-Liganden in die $Rh-H$ -Bindung ist nicht nachweisbar. Im Gegensatz dazu weist die Temperaturabhängigkeit des Spektrums von (6) darauf hin, daß sich in diesem Fall bei Normalbedingungen (25°C, 1 atm) ein Gleichgewicht zwischen Ethylen-Hydrido- (a) und Ethyl-Komplex (b) einstellt, wobei in letzterem die freie Koordinationsstelle durch ein Solvensmolekül besetzt sein könnte.



Bei Raumtemperatur sind in CD_3NO_2 -Lösung von (6) nur die Signale der C_5H_5 - und PMe_3 -Protonen scharf, während die des hydridischen H-Atoms ($\delta \approx -10.5$) und der C_2H_4 -Protonen ($\delta \approx 3.3$) als breite Buckel erscheinen. Bei +10°C spaltet das Signal bei $\delta \approx 3.3$ in zwei weniger breite Signale auf, die bei weiterem Abkühlen bis -20°C zwei Multipletts bei $\delta = 3.0$ und 3.52 ergeben. Für das RhH -Signal beobachtet man bei -20°C erwartungsgemäß ein Dublett von Dubletts (Tabelle 1). Die Signale der C_5H_5 - und PMe_3 -Protonen erfahren bei Temperaturerniedrigung keine Veränderung^[4].

Die Existenz des Gleichgewichts (a) \rightleftharpoons (b) wird durch Deuterierungsexperimente bestätigt. Bei Zugabe von D_2O (Überschuß) zur CD_3NO_2 -Lösung von (6) bei -20°C verschwinden die vorher beobachteten 1H -NMR-Signale für die RhH - und C_2H_4 -Protonen. Wird die Lösung von (6) in D_2O mit KOH behandelt, so ist das 1H -NMR-Spektrum eines Benzol-Extrakts bis auf die Signale für komplexgebundenes Ethylen identisch mit demjenigen von (4). Das Massenspektrum des nach Abziehen des Solvens erhaltenen Produktes zeigt im Bereich $m/e = 270-280$ die Linie höchster Intensität bei $m/e = 276$, was einem Ion der Zusammensetzung $C_5H_5Rh(C_2D_4)PMe_3^+$ entspricht; schwächere Linien bei $m/e = 277$ bis 281 deuten an, daß bei der Einwirkung von

Tabelle 1. 1H -NMR-Daten von (3)–(11) (δ -Werte, TMS int.; J in Hz; Solvens für Neutralkomplexe: C_6H_6 , für ionische Verbindungen: CD_3NO_2).

Komplex	C_5H_5	PMe_3	L [a]	Rh—R
(3)	5.29 d x d $J_{RhH} = 0.7, J_{PH} = 0.4$	1.15 d x d $J_{RhH} = 1.4, J_{PH} = 10$		
(4)	5.18 „t“ $J_{RhH} = J_{PH} = 0.7$	0.85 d x d $J_{RhH} = 1.0, J_{PH} = 9$	1.48 „t“ br 2.78 „d“ br	
(5)	5.97 d x d $J_{RhH} = 1.0, J_{PH} = 0.4$	1.90 d x d $J_{RhH} = 1.2, J_{PH} = 12.3$		-10.7 „t“ $J_{RhH} = J_{PH} = 21$
(6)	5.88 d x d $J_{RhH} = 1.0, J_{PH} = 0.4$	1.63 d x d $J_{RhH} = 1.0, J_{PH} = 11.8$	3.33 br (siehe Text)	-10.5 d x d [-20°C] $J_{RhH} = 18, J_{PH} = 28$
(7)	5.70 m	1.67 d x d $J_{RhH} = 1.0, J_{PH} = 10.8$	2.23 m [CH(CH ₃) ₂] { 1.35 „d x d“ [CH(CH ₃) ₂] [b] 1.32 „d x d“ [CH(CH ₃) ₂]	-12.8 d x d x d $J_{RhH} = 18, J_{PH} = 25; 32$
(8)	5.70 d x d $J_{RhH} = 1.0, J_{PH} = 0.6$	1.60 d x d $J_{RhH} = 0.9, J_{PH} = 10.9$	3.47 m	[c]
(9)	4.88 d x d $J_{RhH} = 1.4, J_{PH} = 0.4$	1.15 d x d $J_{RhH} = 0.9, J_{PH} = 10.8$		1.62 „t“ [d]
(10)	4.90 d x d $J_{RhH} = 1.4, J_{PH} = 0.4$	1.15 d x d $J_{RhH} = 0.9, J_{PH} = 10.8$		1.62 „t“ [d]
(11)	4.92 d x d $J_{RhH} = 1.5, J_{PH} = 0.6$	1.22 d x d $J_{RhH} = 0.8, J_{PH} = 10.5$		1.59 „t“ [d]

[a] L = C_2H_4 für (4), (6) und (8), L = $P(i-C_3H_7)_3$ für (7); [b] Methylgruppen von $P(i-C_3H_7)_3$ sind wegen des Chiralitätszentrums am Rhodium diastereotop; [c] Signal für die am Rhodium gebundene Ethylgruppe ist teilweise vom PMe_3 -Signal verdeckt und deshalb nicht eindeutig lokalisierbar; [d] nur der triplettartige A_3 -Teil des A_3B_2 -Spektrums ist angegeben; das Signal für die Methylenprotonen verschwindet wegen zahlreicher Kopplungen im Rauschen der Grundlinie.

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. R. Feser
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

D_2O auf (6) nicht nur eine Deuterierung des Ethylens, sondern zumindest teilweise auch eine Deuterierung des Cyclopentadienylliganden eintreten kann (die relativ geringe Intensität des