

Wie Trichlorvinylisocyanat^[4] sind (2) und (4) wertvolle 1,3-biselektrophile Reagentien speziell für Heterocyclisierungen. Beispielsweise setzt sich (2a) ($R=CH_3$) mit Benzamidin in 80% Ausbeute zum substituierten Triazin (6) um, und (4) ergibt mit *m*-Methoxyanilin das Chinazolin (7) (50%) und mit Hydrazinhydrat das Triazol (8) (55%). In Tabelle 1 sind einige physikalische Daten zusammengestellt.

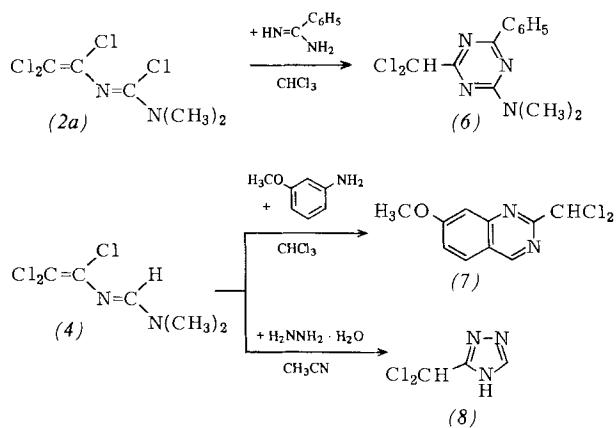


Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (2a), (4), (4)·HCl, (6)·HCl, (7) und (8).

(2a), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=3.2$ (s); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 39.5 (q, $^1J=139.9$ Hz), 107.1 (s, $=\text{CCl}_2$), 132.7 (s, $=\text{CCl}$), 144.6 (s, $\text{N}=\text{CCIN}$); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}=1630, 1600\text{ cm}^{-1}$; MS: $m/e=234, 236, 238$ (M^+ , vier Cl-Atome), 199, 201 ($M^+ - \text{Cl}$)

(4), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=3.05$ (s, 6H), 7.65 (s, 1H); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}=2925, 1635, 1595, 1365, 1100, 945, 880\text{ cm}^{-1}$; MS: $m/e=200, 202$ (M^+ , drei Cl-Atome), 165, 167 ($M^+ - \text{Cl}$)

(4)·HCl, $F_p=121^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOD): $\delta=3.4, 3.6$ (d, 6H), 8.2 (s, 1H), 11.2 (s, 1H)

(6)·HCl, $F_p=142-143^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=3.45$ (s, 6H), 7.4 (m, 3 arom. H), 7.85 (s, 1H), 8.5 (m, 2 arom. H), 12.1 (s, 1H)

(7), $F_p=170-171^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=3.95$ (s, 3H), 6.75 (s, 1H), 7.2 (m, 2 arom. H), 7.6, 7.75 (d, 1 arom. H, $J=9$ Hz), 9.15 (s, 1 arom. H)

(8), $F_p=166-167^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]-\text{Aceton}$): $\delta=7.25$ (s, 1H), 8.6 (s, 1H), 12 (s, br., 1H)

Arbeitsvorschriften

(2a) aus (3): In eine unter Rückfluß siedende Suspension von 0.012 mol PI, $R=CH_3$, und 0.01 mol (3) in 60 ml wasserfreiem CHCl_3 wird langsam trockenes HCl eingeleitet, bis sich alles PI gelöst hat. Der Rückstand nach Abdampfen des Lösungsmittels wird im Kugelrohr bei 85–90°C/0.01 Torr destilliert; man erhält 2.03 g (86%) (2a) als farbloses Öl. – Ähnlich werden mit PI, $R=C_2\text{H}_5$ bzw. $\text{NR}_2=\text{Pyrrolidino}$, 93% (2b) bzw. 90% (2c) erhalten. – (2a) aus (5): Eine Suspension von 0.04 mol (5) und 0.045 mol PI, $R=CH_3$, in 100 ml wasserfreiem CHCl_3 wird in Gegenwart von gasförmigem HCl unter Rückfluß erhitzt, bis sich alles PI gelöst hat; Aufarbeitung siehe oben, Ausbeute 88%.

(4) aus (3): 0.01 mol (3) in 20 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 werden unter Rühren bei 0°C zu einer Lösung von 0.01 mol

VHA in 40 ml des gleichen Lösungsmittels gegeben, während langsam trockenes HCl (etwa 1 h bei 0°C) eingeleitet wird. Die Lösung wird 30 min unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand zweimal mit Ether gewaschen. Man versetzt das erhaltene gelbe Pulver mit konz. K_2CO_3 -Lösung und extrahiert mit CH_2Cl_2 . Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels verbleibt (4) als weißes Pulver, Ausbeute 65–75%. – Hydrochlorid von (4) aus (5): Eine Lösung von 0.03 mol (5) in 50 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 wird in eine Lösung von 0.03 mol VHA in 80 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 getropft, das mit trockenem HCl-Gas gesättigt ist. Man kühl auf –20°C, läßt nach 2 h auf Raumtemperatur kommen und zieht das Lösungsmittel teilweise im Rotationsverdampfer ab; Ausbeute 60–65% gelbliche Nadeln.

Eingegangen am 30. Januar 1979 [Z 181]

[1] Übersicht: Z. Janousek, H. G. Viehe in H. Böhme, H. G. Viehe: Iminium Salts in Organic Chemistry. Wiley-Interscience, New York 1976.

[2] Übersicht: C. Jutz in [1], dort S. 225.

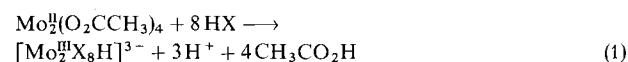
[3] Derartige Reaktionen von Nitrilen sind bekannt: B. Stelander, H. G. Viehe, Angew. Chem. 89, 182 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 189 (1977); J. Liebscher, H. Hartmann, Collect. Czech. Chem. Commun. 41, 1565 (1976).

[4] J. Perronet, A. Teché, J. Chem. Res. (S) 1978, 43.

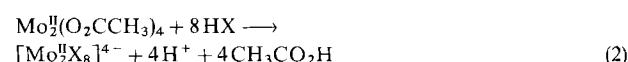
Röntgenographischer Beweis der oxidativen Addition an eine Metall-Metall-Vierfachbindung durch vollständige Strukturanalyse von $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ [**]

Von Avi Bino und F. Albert Cotton^[*]

Das Anion $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ wurde bereits vor zehn Jahren hergestellt; die Anwesenheit des Wasserstoffs wurde damals aber nicht erkannt^[1]. 1973 wurde das Brom-Analogon gefunden^[2]. Das koordinierte Wasserstoffatom konnte 1976 durch Kombination chemischer Beobachtungen, Isotopenmarkierungsexperimente und IR-Spektren nachgewiesen werden^[3]. Demnach entstehen diese Ionen gemäß Gl. (1):



Diese Reaktion scheint quantitativ zu verlaufen, wenn sie a) bei oder oberhalb 60°C und b) unter Sauerstoffausschluß durchgeführt wird. Bei 0°C findet eine einfache metathetische Reaktion statt^[4]:



Reaktion (1) ist das erste eindeutige Beispiel für die oxidative Addition an eine wohldefinierte M-M-Mehrfachbindung.

Anionen des Typs $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8\text{H}]^{3-}$ haben wertvolle chemische Eigenschaften^[5], waren bisher jedoch in zweifacher Hinsicht nicht vollständig charakterisiert: Es fehlte ein direkter Strukturbeweis für das Brückenwasserstoffatom, und die Gestalt des Anions – falls man ihm nicht eine D_{3h} -Symmetrie mit Fehlordnung zuschreibt – war unbekannt.

Wir fanden jetzt, daß unter geringfügig veränderten Reaktionsbedingungen und mit anderen als Alkalimetall-Kationen leicht eine große Vielfalt gut kristallisierender Salze mit den Anionen $[\text{Mo}_2\text{X}_8\text{H}]^{3-}$ erhalten werden kann. Bei einem dieser

[*] Prof. Dr. F. A. Cotton, Dr. A. Bino

Department of Chemistry, Texas A&M University
College Station, Texas 77843 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Robert A. Welch Foundation unterstützt (Grant No. A-494).

neuen Salze, dem Pyridiniumsalz $[C_5NH_6]_3[Mo_2Cl_8H]$, wurde das Anion durch Röntgen-Strukturanalyse erstmals vollständig (einschließlich des Wasserstoffatoms) charakterisiert.

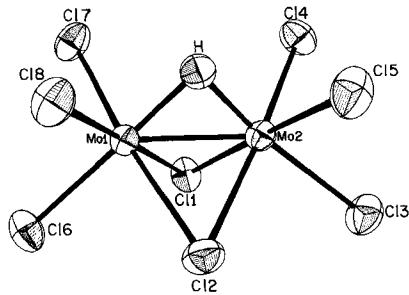


Abb. 1. Struktur des Anions $[Cl_3Mo(\mu-Cl)_2(\mu-H)MoCl_3]^{3-}$ in $[C_5NH_6]_3[Mo_2Cl_8H]$. Schwingungsellipsoide (H: -kugel) mit 50% Wahrscheinlichkeit.

Das Pyridiniumsalz kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z=2$; das Anion hat keine kristallographisch ausgeprägte Symmetrie (Abb. 1). Nachdem ein Strukturmodell ohne Berücksichtigung der H-Atome bis zur Konvergenz verfeinert worden war, wurden aus Differenzelektronendichtediagrammen Maxima für H-Atome entnommen; eines der H-Atome befand sich in Brückenposition im Anion. Die H-Atome in den drei unabhängigen Kationen wurden an den berechneten Positionen plaziert und nicht verfeinert, während das H-Atom im Anion isotrop und die anderen Atome anisotrop verfeinert wurden. Unter Verwendung von 2786 Reflexen mit $I > 3\sigma(I)$ und 257 Variablen wurden schließlich $R_1 = 0.026$, $R_2 = 0.040$ und ein Güteparameter von 1.008 erhalten.

Tabelle 1. Dimensionen des Anions $[Mo_2Cl_8H]^{3-}$ im Rb^+ - und im Pyridiniumsalz.

	$Rb_3[Mo_2Cl_8H]$	$[C_5NH_6]_3[Mo_2Cl_8H]$
Mo—Mo [Å]	2.38 (1)	2.371 (1)
Mo—Cl ₁ [Å]	2.38 (1)	2.39 (1) [a] 2.49 (2) [b]
Mo—Cl _b [Å]	2.50 (2)	2.497 (2)
∠ Mo—Cl _b —Mo' [°]	56.8 (9)	56.82 (2)
∠ Cl _b —Mo—Cl' [°]	93.1 (14)	92.7 (16)
Mo—H [Å]	—	1.74 (1)
Mo'—H [Å]	—	1.62 (1)
∠ Mo—H—Mo' [°]	—	89.6 (3)

[a] Bindungen *trans* zu μ -Cl. [b] Bindungen *trans* zu μ -H.

Bei den früheren Strukturanalysen wurde eine $\bar{6}m2$ - (D_{3h} -) Symmetrie zugrunde gelegt. Dadurch wurden wichtige Einzelheiten der Struktur verschleiert. Die scheinbare Symmetrie des Anions $[Mo_2Cl_8H]^{3-}$ ist mm (C_{2v}), wobei die Spiegelebenen sich im μ -H-Atom schneiden; die eine enthält die Mo-Atome und die andere die μ -Cl-Atome. Bei den terminalen Cl-Atomen *trans* zum μ -H-Atom ist der mittlere Mo-Cl-Abstand signifikant größer als bei den Cl-Atomen *trans* zu den μ -Cl-Atomen (Tabelle 1). Für die Mo-Mo- und Mo-Cl_b-Abstände sowie den mittleren Mo-Cl_b-Mo'-Abstand wurden die gleichen Werte wie bei den früheren Bestimmungen gefunden.

Das μ -H-Atom wurde so gut verfeinert, wie von Röntgen-Daten erwartet werden kann^[6, 7]. Der mittlere Mo-H-Abstand, der Winkel Mo-H-Mo' (Tabelle 1) und ein isotroper Temperaturparameter (3.0 \AA^2) für dieses Atom sind in Einklang mit der Ansicht, daß ein symmetrisch überbrückendes H-Atom mit merklichem Hydridcharakter vorliegt.

Ein eingegangen am 16. Januar 1979 [Z 191]

CAS-Registry-Nummern:

$Rb_3[Mo_2Cl_8H]$: 57719-39-8 / $[C_5NH_6]_3[Mo_2Cl_8H]$: 69706-30-5.

- [1] M. J. Bennett, J. V. Bencic, F. A. Cotton, Inorg. Chem. 8, 1060 (1969).
 [2] F. A. Cotton, B. A. Frenz, Z. C. Mester, Acta Crystallogr. B 29, 1515 (1973).
 [3] F. A. Cotton, B. J. Kalbacher, Inorg. Chem. 15, 522 (1976).
 [4] J. V. Bencic, F. A. Cotton, Inorg. Chem. 8, 7 (1969).
 [5] A. Bino, M. Ardon, J. Am. Chem. Soc. 99, 6446 (1977); J. San Filippo, Jr., M. A. Schaefer King, Inorg. Chem. 15, 1228 (1976).
 [6] M. R. Churchill, Adv. Chem. Ser. 167, 36 (1978); M. R. Churchill, R. A. Laskewycz, Inorg. Chem. 17, 1950 (1978).
 [7] Eine genauere Untersuchung mit Neutronenbeugungsmethoden wird durchgeführt, wenn geeignete Kristalle gezüchtet werden sind.

Bis(dichlorboryl)silylamine und Tris(dichlorboryl)amin

Von Theo Gasparis, Heinrich Nöth und Wolfgang Storch^[*]
 Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Nach MO-Rechnungen soll das D_{3h} -Molekül $N(BF_2)_3$ stabil sein^[1]. Es wurde jedoch nicht untersucht, ob nicht die zu erwartenden Zersetzungspprodukte BF_3 und BN thermodynamisch stabiler sind. Allerdings zeichnet sich $N[B(CH_3)_2]_3$ ^[2] durch eine beachtliche thermische Stabilität aus – im Gegensatz zu den Diborylaminen $RN[B(CH_3)_2]_2$ ^[3] –, so daß man auch für Tris(dihalogenboryl)amine eine geringe Zersetzungstendenz erwarten könnte. Dennoch blieben Versuche zur Darstellung von $N(BF_2)_3$ und $N(BCl_2)_3$ bisher erfolglos^[4].

Obwohl die Umsetzung von $N[Si(CH_3)_3]_3$ mit CH_3BBr_2 zu dem *B*-halogenierten Diborylamin $Br(CH_3)_2Si-N[BCH_3Br]_2$ führt^[5], beobachtet man mit BCl_3 oder BBr_3 nur eine Methylierung der Borhalogenide^[6]. Hingegen dominiert, wie wir nun fanden, bei der Reaktion von BCl_3 mit $N[Sn(CH_3)_3]_3$ in der Kälte die Sn—N-Spaltung nach (a); die Methylierung des Edukts BCl_3 oder des Produkts $N(BCl_2)_3$ (1) setzt erst bei höherer Temperatur ein, ein BCl_3 -Überschuß verhindert die Methylierung von (1). Analog sind die Bis(dichlorboryl)amine (2)–(5) erhältlich, wobei in dieser Reihe zunehmend höhere Reaktionstemperatur erforderlich ist.

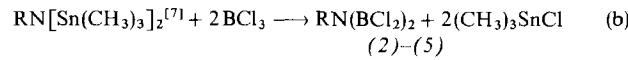
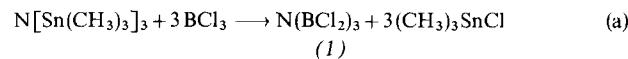


Tabelle 1. NMR-Daten der neuen Dichlorborylamine (1)–(5); Standards BF_3 · OR_2 , $NaNO_3$, TMS.

$RN(BCl_2)_2$	R	$\delta^{11}B$	$\delta^{14}N$	δ^1H
(1)	BCl_2	39.8	–218	—
(2)	$SiCl_3$	40.4	–238	—
(3)	$SiCl_2CH_3$	40.0	–240	1.2
(4)	$SiCl(CH_3)_2$	39.3	–242	0.78
(5)	$Si(CH_3)_3$	39.2	–242	0.43

Alle neuen Verbindungen sind wasserklare, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten. (1) weist eine erstaunliche thermische Stabilität auf: es übersteht 2 h Erhitzen auf 200°C. Auch (2)–(5) zersetzen sich bei 100°C noch nicht. Wir werten diesen Befund als weiteres Indiz dafür, daß die Zersetzung der *B*-methylierten Diborylamine über eine intermolekulare BN -Koordination eingeleitet wird. Bei den Dichlorborylaminen unterbleibt dieser Schritt, da die Basizität des Stickstoffs durch die Cl_2B -Gruppen sehr stark vermindert ist. Die für ein trigonal-planar koordiniertes Stickstoffatom bei sehr tiefem Feld erscheinenden ^{14}N -NMR-Signale bestätigen die niedrige

[*] Prof. Dr. H. Nöth, Dipl.-Chem. T. Gasparis, Dr. W. Storch
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Meiserstraße 1, D-8000 München 2