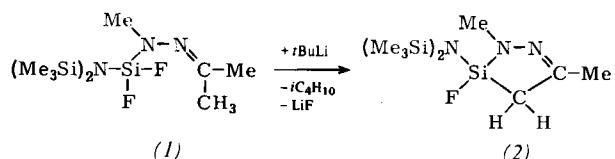


Synthese und Kristallstruktur eines dimeren 1,2-Diaza-3-sila-3,5-cyclopentadiens^[**]

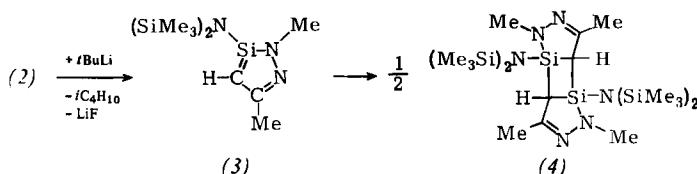
Von William Clegg, Uwe Klingebiel,
George M. Sheldrick und Peter Werner^[*]

N-lithiierte Hydrazone reagieren mit Fluorsilanen unter Substitution^[1] zu Verbindungen wie (1). Die Umsetzung von (1) mit Organolithium-Derivaten führt zum substituierten 1,2-Diaza-3-sila-5-cyclopenten (2)^[1]. Analog bilden Hydrazone mit PCl_3 1,2,3-Diazaphosphole^[2]. Wir berichten hier



über die HF-Eliminierung aus (2) durch sterisch gehinderte Basen wie *tert*-Butyllithium oder Lithiumdiisopropylamid (LDA).

(2) reagiert mit *t*BuLi nicht unter Ersatz des Fluors durch eine *tert*-Butylgruppe, sondern unter HF-Eliminierung zum farblosen, kristallinen Tricyclus (4).



Entsprechend der HCl-Eliminierung aus 1-Chlor-1-sila-2,4-cyclohexadien^[3], bei der dimeres Silabenzol entsteht, ist die Reaktion (2)→(4) über die Dimerisation des 1,2-Diaza-3-sila-3,5-cyclopentadiens (3) zu formulieren. Hinweise auf die Existenz von (3) geben Elektronenstoßionisations(El)- und Feldionisations(Fl)-Massenspektren von (4). Das El-Spektrum von (4) zeigt als Basis-Massenlinie 271, entsprechend einem Fragment mit dem Molekulargewicht von (3). Im Fl-Spektrum von (4) tritt neben M^{\oplus} ebenfalls (3)[⊕] auf. Versuche, ein 1,2-Diaza-3-sila-3,5-cyclopentadien durch größere Substituenten zu stabilisieren, blieben bisher erfolglos.

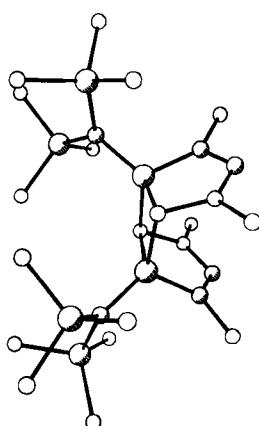


Abb. 1. Molekülstruktur von (4) im Kristall; Si- und N-Atome schraffiert, H-Atome weggelassen. Monoklin, P_2/n , $a=9.263(2)$, $b=15.960(3)$, $c=22.592(5)$ Å, $\beta=99.30(2)$ °, $Z=4$. Strukturbestimmung aus Diffraktometerdaten nach direkten Methoden. Verfeinerung (Si, N und C anisotrop, H isotrop, feste C—H-Bindungslängen) bis $R=0.051$ für 4191 Reflexe mit $I>2\sigma(I)$.

[*] Prof. Dr. G. M. Sheldrick, Dr. W. Clegg, Priv.-Doz. Dr. U. Klingebiel, P. Werner
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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

Nach der Kristallstrukturanalyse von (4) (Abb. 1) sind die drei Ringe fast planar (höchste Abweichung von den berechneten Ebenen: 0.051 Å). Die SiN_2C_2 -Ringe befinden sich auf der gleichen Seite des mittleren Ringes, und die Winkel zwischen den Ebenen betragen 114.4° bzw. 114.8°.

Arbeitsvorschrift

(1): 0.1 mol Acetonmethylhydrazon werden in 100 cm³ Tetrahydrofuran (THF) mit der äquimolaren Menge *n*BuLi (15proz. Lösung in Hexan) lithiiert und anschließend zu 0.1 mol Trifluor[bis(trimethylsilyl)amino]silan in 100 cm³ Petrolether getropft. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird das Produkt vom LiF-Rückstand getrennt und über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne destilliert; Ausbeute 86%, $K_p=104$ °C/13 Torr^[4].

(2): 0.05 mol (1) werden in 50 cm³ THF mit der äquimolaren Menge *t*BuLi (15proz. Lösung in *n*-Pantan) versetzt; das abgespaltene Isobutan wird in einer Kühlzelle kondensiert. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß und Abtrennen vom LiF-Rückstand über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne wird fraktionierend destilliert. (4) entsteht bereits als Nebenprodukt, nicht umgesetztes (1) wird zurückgewonnen. (1) und (2) (Ausbeute 24%, $K_p=40$ °C/0.05 Torr)^[5] wurden gaschromatographisch getrennt (SE 30, V2A Stahlsäule, 4 m, 3/8", 195 °C, Helium).

(4): 0.05 mol (2) werden in 50 cm³ THF mit der äquimolaren Menge *t*BuLi (15proz. Lösung in *n*-Pantan) versetzt und 2 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird aus Petrolether umkristallisiert; Ausbeute ca. 30%, $F_p=146$ °C^[6].

Eingegangen am 10. April 1980 [Z 726c]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 77080-36-5 / (2): 77080-37-6 / (4): 77080-38-7 / Acetonmethylhydrazon: 5771-02-8 / Trifluor[bis(trimethylsilyl)amino]silan: 2251-47-0.

[1] a) U. Klingebiel, P. Werner, Liebigs Ann. Chem. 1979, 457; J. Organomet. Chem. 178, 409 (1979); b) W. Clegg, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. B 35, 2243 (1979).

[2] a) A. F. Vasilev, L. V. Volkov, N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov, V. V. Negrebetskii, N. J. Shvetsov-Shilovskii, L. S. Khaikin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 183, 945 (1968); b) N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov, N. J. Shvetsov-Shilovskii, Geotrotskl. Soedin. 4, 753 (1967).

[3] G. Märkl, P. Hofmeister, Angew. Chem. 91, 863 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 789 (1979), zit. Lit.

[4] (1): MS (70 eV): $m/e=311$ (M^{\oplus} , 85%); ¹H-NMR (CH_2Cl_2 , TMS int.): $\delta=0.25$ (SiMe₃, $J_{\text{HF}}=0.95$), 1.91 (CMe, $J_{\text{HF}}=0.75$), 1.96 (CMe), 2.95 (NMe, $J_{\text{HF}}=1.3$); ¹⁹F-NMR (C_6F_6 int.): $\delta=29.88$; ²⁹Si-NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{F}_6$, TMS int.): $\delta=-67.2$ (SiF₂, $J_{\text{SiF}_2}=226.3$), 6.8 (SiMe₃, $J_{\text{SiF}}=1.1$ Hz).

[5] (2): MS (70 eV): $m/e=291$ (M^{\oplus} , 100%); ¹H-NMR (CH_2Cl_2 , TMS int.): $\delta=0.20$ (SiMe₃, $J_{\text{HF}}=1.3$), 1.39 (CH_2 , $J_{\text{HF}}=10.5$), 1.91 (CMe), 2.97 (NMe, $J_{\text{HF}}=1.9$); ¹⁹F-NMR (C_6F_6 int.): $\delta=42.28$; ²⁹Si-NMR ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{F}_6$, TMS int.): $\delta=-13.23$ (SiF, $J_{\text{SiF}}=279.88$), 5.64 (SiMe₃, $J_{\text{SiF}}=4.22$ Hz).

[6] (4): MS (70 eV): $m/e=542$ (M^{\oplus} , 66%), 271 (1/2 M^{\oplus} , 100); ¹H-NMR (CH_2Cl_2 , TMS int.): $\delta=0.25$ (SiMe₃), 1.92 (CMe), 2.19 (CH), 2.90 (NMe); ²⁹Si-NMR (CH_2Cl_2 , C_6F_6 , TMS int.): $\delta=-9.48$ (C₂SiN₂), 5.83 (SiMe₃).

Photochemische Hydroformylierung^[**]

Von Manfred J. Mirbach, Nicholaos Topalsavoglu,
Tuyet Nhu Phu, Marlis F. Mirbach und Alfons Saus^[*]

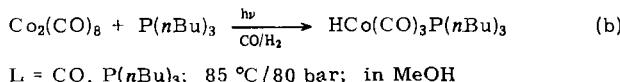
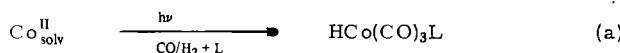
Die Hydroformylierung von Olefinen mit molekularem Wasserstoff und Carbonmonoxid zu Aldehyden ist eine technisch wichtige Reaktion. Wir berichten hier zum ersten Mal

[*] Dr. M. J. Mirbach [†], Dipl.-Chem. N. Topalsavoglu,
Dipl.-Chem. T. N. Phu, Dr. M. F. Mirbach, Prof. Dr. A. Saus
Fachbereich 6, Angewandte Chemie der Universität – GHS
Lotharstraße 55, D-4100 Duisburg

[†] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde teilweise in der Abteilung Strahlenchemie der Technischen Hochschule Aachen durchgeführt und vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt.

über den Einfluß von Licht auf die mit Cobalt- und Rhodiumverbindungen katalysierte Hydroformylierung unter erhöhtem Druck^[1]. Wir fanden, daß UV-Bestrahlung zum einen die Reduktion von Metallsalzen zu den katalytisch aktiven Carbonylmetall-Verbindungen bewirkt [Gl. (a)] und daß zum anderen auch bei Verwendung der Carbonylmetall-Verbindungen selbst die Hydroformylierung durch verstärkte Bildung von Carbonyl(hydrido)metall-Derivaten [Gl. (b)] beschleunigt wird.



Nach IR-spektroskopischen Untersuchungen wird in Methanol in Gegenwart von Tri-*n*-butylphosphan und Cobaltacetat photochemisch ein Carbonyl(hydrido)cobalt-Komplex gebildet [Gl. (a)], der den bekannten katalytischen Cyclus einleitet^[2]. Der Hydridokomplex, die aktive Katalysatorstufe, entsteht dagegen *nicht* in Kohlenwasserstoffen (z. B. Methylcyclohexan), in denen folglich auch kein Produkt gebildet wird^[3].

Die photochemisch initiierte Hydroformylierung geradkettiger 1-Alkene zu den entsprechenden Aldehyden (oder Acetalen) zeichnet sich durch milde Bedingungen und hohe Selektivität aus (Tabelle 1). Beispielsweise läßt sich Propen mit ≥99% Selektivität zu *n*-Butyraldehyd hydroformylieren.

auftritt; dies steht der praktischen Anwendung vieler photochemischer Reaktionen im Wege.

Die Hydroformylierung von 1-Octen und Propen verläuft photokatalytisch, wenn Co/PR₃-Komplexe eingesetzt wer-

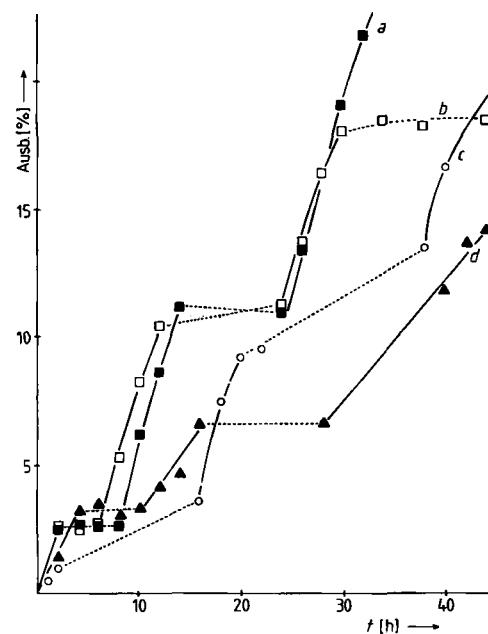


Abb. 1. Ausbeute an Hydroformylierungsprodukten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit; (—) mit UV-Bestrahlung, (···) ohne UV-Bestrahlung. a: 1-Octen/Co₂(CO)₈/P(nBu)₃; b: 1-Octen/Co(OAc)₂/P(nBu)₃; c: Cyclohexen/Co(OAc)₂; d: Propen/Co(OAc)₂/P(nBu)₃. Reaktionsbedingungen: 85 °C/80 bar CO/H₂ (1:1), 0.017 mol/dm³ Co, 0.17 mol/dm³ P(nBu)₃ in Methanol (500 cm³); Lampe: TQ 718 (Hanau), Pyrex-Filter.

Tabelle 1. Photochemische Hydroformylierung von Olefinen und Dienen mit CO/H₂ (1:1) bei 80 bar [a].

Reaktion	Edukt	Katalysator	T [°C]	t [h]	Produkt, rel. Ausb. [%] (Umsatz [%])
1	Propen [b]	Co(OAc) ₂ /P(nBu) ₃ (1:10) [d]	85	30	<i>n</i> -Butyraldehyd, 99 (20)
2	Propen [c]	Co ₂ (CO) ₈	60	26	<i>n</i> -Butyraldehyd + Acetal, 65 (25)
3	1-Octen [b]	Co ₂ (CO) ₈ /P(nBu) ₃ (1:20)	85	28	C ₉ -Aldehyde, <i>n</i> -Nonanal, 87 (50)
4	1-Octen [b]	Co(OAc) ₂ /P(nBu) ₃ (1:10)	85	26	C ₉ -Aldehyde, <i>n</i> -Nonanal, 90 (46)
5	1-Octen [b]	Co(OAc) ₂	85	6	C ₉ -Aldehyde + Acetale, <i>n</i> -Isomer, 68 (80)
6	Styrol	Co(OAc) ₂ /P(nBu) ₃ (1:10)	80	—	Ethylbenzol [f]
7	Cyclohexen	Co(OAc) ₂	85	—	Cyclohexan-carbaldehyd + Acetal, 13 [g]
8	Norbornadien [b, h]	RhCl ₃ · 3 H ₂ O	25	18	A, 10; B, 90 (99)
9	Norbornadien [b, h]	RhCl ₃ · 3 H ₂ O + PPh ₃ [e]	25	5.5	A, 10; B, 90 (75)
10	Norbornadien [b, h]	HRh(CO)(PPh ₃) ₃	25	4	A, 20; B, 80 (80)

[a] Alle Versuche in Methanol, Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe durch Pyrex. [b] Keine Reaktion ohne Bestrahlung. [c] Die Reaktion verläuft mit und ohne Bestrahlung gleich schnell. [d] 85 bar. [e] 100 bar. [f] Thermisch entsteht 3-Phenylpropanal. [g] Thermisch sind nach 30 h 7% Cyclohexan-carbaldehyd + Acetal entstanden. [h] Produkte: A = 5-Norbornen-2-carbaldehyd, B = Bis-Hydroformylierungsprodukte.

Unter den Bedingungen von Reaktion 1 läuft die Umsetzung thermisch nicht ab. Selbst Rhodium-Katalysatoren bewirken rein thermisch keine derartige Bevorzugung des geradkettigen Produktes^[4].

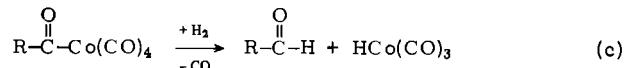
Auch für 1-Octen wird photochemisch eine hohe Selektivität (~90%) bezüglich des geradkettigen Produktes gefunden. Die Quantenausbeute Φ für die Aldehydbildung bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 366 nm beträgt bei 75 °C/80 bar CO/H₂ 0.03; sie steigt mit zunehmendem Synthesegasdruck.

Bei Verwendung der Phosphan-modifizierten Cobalt-Katalysatoren bilden sich aus 1-Octen, Propen und Cyclohexen in einer Nebenreaktion (10 bis 15%) auch die entsprechenden Alkane; bei Styrol wird die Hydrierung zu Ethylbenzol sogar zur Hauptreaktion.

Es ist von präparativem Interesse, daß bei der photochemischen Hydroformylierung kein Belag am Lampenschaft

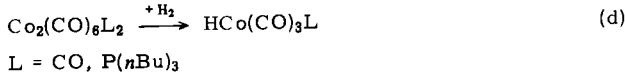
den, das heißt, es entstehen nur bei Bestrahlung Hydroformylierungsprodukte. In Dunkelphasen kommt die Reaktion zum Stillstand (vgl. Abb. 1). Ohne Phosphan beobachtet man ein anderes Verhalten. Mit Cobaltacetat ist die Hydroformylierung von 1-Alkenen photoinitiert, die Bestrahlung ist also nur in den ersten beiden Stunden notwendig; danach läuft die Reaktion thermisch weiter. Bei Verwendung von Co₂(CO)₈ als Katalysator läuft die Reaktion photochemisch und thermisch nahezu gleich ab.

Dieses je nach Katalysator unterschiedliche Verhalten wird dadurch erklärt, daß bei der Hydroformylierung reaktiver Olefine mit dem relativ reaktiven Katalysator Co₂(CO)₈ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt am Ende des kata-



lytischen Cyclus stattfindet: Es ist die Reaktion des Acyltetracarbonylcobalt-Komplexes zu Aldehyd und $\text{HCo}(\text{CO})_3$ [Gl. (c)]^[5].

Werden dagegen weniger reaktive Olefine (z. B. Cyclohexen) oder die weniger aktiven Phosphan-modifizierten Cobalt-Katalysatoren verwendet, so findet der geschwindigkeitsbestimmende Schritt am Anfang des katalytischen Kreislaufes statt [Gl. (d)]. Dieser Schritt ist unter den milden Reaktionsbedingungen thermisch offenbar nicht möglich.



Unabhängig vom eigentlichen katalytischen Cyclus bewirkt die Bestrahlung des selbst nicht katalytisch aktiven Cobaltacetats in Gegenwart von CO und H_2 eine Reduktion zu $\text{HCo}(\text{CO})_4$ oder $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}(n\text{Bu})_3$, den eigentlich aktiven Spezies. Ist erst einmal genügend Hydridokomplex gebildet, läuft die Reaktion weiter.

Eingegangen am 29. August 1980,
in geänderter Fassung am 9. Dezember 1980 [Z 725]

- [1] Zum Prinzip der verwendeten Hochdruckphotochemie-Apparaturen siehe: *A. Saus, CZ Chem. Tech. 2, 19 (1973); M. F. Mirbach, M. J. Mirbach, Th. Gascard, Dissertationen, Technische Hochschule Aachen 1976, 1976 bzw. 1977.*
- [2] a) *I. Wender, H. W. Sternberg, M. Orchin, J. Am. Chem. Soc. 75, 3041 (1953); b) R. F. Heck, D. S. Breslow, Chem. Ind. 17, 467 (1960); J. Am. Chem. Soc. 83, 4023 (1961).*
- [3] Photochemische Bildung von $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PR}_3$ aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{PR}_3)_2$ in Gegenwart von Silanen siehe z. B. *C. L. Reichel, M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. 101, 6769 (1979).*
- [4] *R. L. Pruitt, J. A. Smith, US-Pat. 3917661 (1975); B. Cornils, R. Payer, K. C. Traenckner, Hydrocarbon Process. 1975, 83 (1975); H. Siegel, W. Himmels, Angew. Chem. 92, 182 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 178 (1980).*
- [5] *R. Whymann, J. Organomet. Chem. 66, C 23 (1974), 81, 97 (1974).*

Ein neuartiger Carbonyldiniob-Komplex mit Wasserstoffbrücke^[**]

Von Wolfgang A. Herrmann, Helmut Biersack,
Manfred L. Ziegler und Peter Wülkowitz^[*]

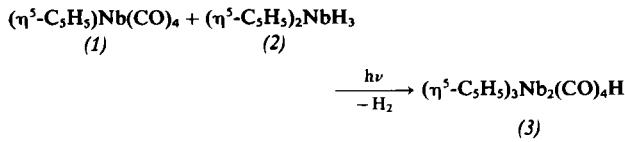
Die reichhaltige Strukturchemie der Carbonylmétall-Verbindungen kennt nur eine verschwindend geringe Zahl mehrkerniger Komplexe mit Elementen der 5. Nebengruppe^[1]. Die Entwicklung leistungsfähiger Syntheseverfahren für den Halbsandwich-Komplex (1)^[2] ermöglichte es uns nun, aus (1) in lichtinduzierter Reaktion die erste homodinucleare Carbonylniob-Verbindung (3) mit Wasserstoffbrücke aufzubauen.

Aus (1) und Bis(η^5 -cyclopentadienyl)trihydridoniob (2) erhielten wir bei Bestrahlung in Tetrahydrofuran (THF) bei -15°C nach säulenchromatographischer Aufarbeitung einen kristallinen, schwarzen, metallisch glänzenden, bis ca. 70°C thermisch beständigen diamagnetischen Neutralkomplex (3). Dieser Komplex ist im festen Zustand kurzzeitig an Luft handhabbar, seine Lösungen sind jedoch außerordentlich sauerstoffempfindlich.

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, H. Biersack
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

Prof. Dr. M. L. Ziegler, P. Wülkowitz
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Metalcarbonyl-Synthesen. 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt. – 6. Mitteilung: *J. Plank, D. Riedel, W. A. Herrmann, Angew. Chem. 92, 961 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 937 (1980).*



Die Zusammensetzung von (3) ist durch Elementaranalyse, IR- sowie NMR-Spektren^[7] gesichert; ein Konstitutionsbeweis war aber nur von einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zu erwarten.

Abbildung 1 zeigt, daß sich der Zweikernkomplex (3) aus einem $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{CO})_3$ -Fragment und einer unter CO-Transfer entstandenen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})$ -Einheit aufbaut, die durch eine gewinkelte Wasserstoffbrücke verknüpft sind.

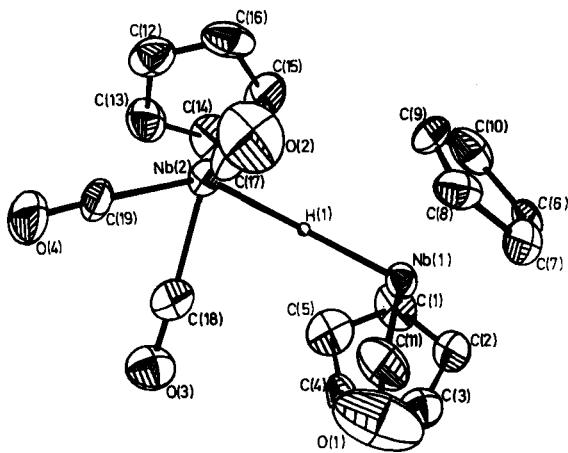


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des μ -Hydrido-Niob-Komplexes (3). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. (3) kristallisiert aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}(\text{C}_1)$ mit $a = 1115.2(4)$, $b = 1341.9(6)$, $c = 1484.0(4)$ pm; $\alpha = 67.69(3)$, $\beta = 72.05(2)$, $\gamma = 69.10(3)^\circ$; $Z = 4$ (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle pro Zelle). Dreiwert-Messung, Theta-Scan, P3-Diffraktometer-Programm (Synthex) mit Absorptionskorrektur, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $60.0^\circ \geq 2\theta \geq 3.0^\circ$; 2449 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe; $R_{\text{isotrop}} = 0.0828$, $R_{\text{anisotrop}} = 0.0459$. Die Daten in Tabelle 1 charakterisieren eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle; die Bindungsparameter des zweiten Moleküls weichen nur geringfügig von den angegebenen Daten ab. Die H-Lagen von (3) wurden aus einem Modell ermittelt und die Parameter isotrop verfeinert. Bei der isomorphen Verbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}_3\text{V}-\text{H}-\text{Nb}(\text{CO})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ [6] gingen die H-Lagen aus der Differenz-Fourier-Synthese hervor ($R_{\text{isotrop}} = 0.067$, $R_{\text{anisotrop}} = 0.048$). (3) hat annähernd C_s -Symmetrie; die Symmetrieebene ist durch Nb(1) [-0.71], Nb(2) [0.01], C(19) [1.88], O(4) [-1.18], C(15) [6.34], C(11) [32.17], O(1) [53.77] definiert (Abweichungen [pm] in eckigen Klammern). Bei der Modellbetrachtung wurde die Lage von H(1) auf dieser nicht kristallographisch bedingten Molekül-Spiegellebene postuliert.

Tabelle 1. Ausgewählte Molekülparameter von (3).

Bindungslängen [pm]	Bindungswinkel [°]
Nb(1)–Nb(2)	373.8(3)
Nb(1)–H(1)	186(25)
Nb(2)–H(1)	190(24)
Nb(1)–C(11)	205.1(18)
Nb(2)–C(17)	204.7(18)
Nb(2)–C(18)	205.5(14)
Nb(2)–C(19)	201.6(14)
C(11)–O(1)	116.4(24)
C(17)–O(2)	116.5(22)
C(18)–O(3)	117.5(16)
C(19)–O(4)	118.6(17)
Nb(1)–C(1-5)	239.1 [a]
Nb(1)–C(6-10)	238.9 [a]
Nb(2)–C(12-16)	241.6 [a]

[a] Mittelwerte.