

- MNDO-Rechnungen unter vollständiger Geometrieoptimierung ($E_{\text{total}}^{\text{MNDO}} = -1140.13 \text{ eV}$) reproduzieren via Koopmans-Theorem, $IE_n^{\text{v}} = -\epsilon_j^{\text{MNDO}}$, das experimentelle Ionisierungsmuster.
- Die vier niedrigsten Zustände des Radikalkations $\text{H}_5\text{C}_6\text{NSi}^{\oplus}$ lassen sich anhand von MNDO-Orbitaldiagrammen mit einem „Molecules In Molecule“ (MIM)-Störungsmodell zuordnen (Abb. 2). Kupplung der Untereinheiten $\text{H}_5\text{C}_6(\text{H})$ mit $IE_{1,2}^{\text{v}} = 9.25 \text{ eV}$ und $(\text{H})\text{NSi}$ mit $\epsilon_1^{\text{SCF}} \approx 10.2 \text{ eV}^{(2b)}$ zu $\text{H}_5\text{C}_6-\text{NSi}$ führt zur π -Wechselwirkung $\pi_s \pm \pi_{\text{NSi}}$ zwischen den gleichsymmetrischen b_1 -Niveaus mit vergleichbaren Beträgen $\Delta E \approx \pm 1 \text{ eV}$ (Beimischungen $-\pi_{\text{NSi}}$ bzw. $+\pi_s$, jeweils etwa 20%). Erwartungsgemäß ist die zweite Ionisierungsenergie von **3** gleich der ersten von Benzol; der Substituent $-\text{N}\equiv\text{Si}$ wirkt als π -Elektronen-Donor^[8].

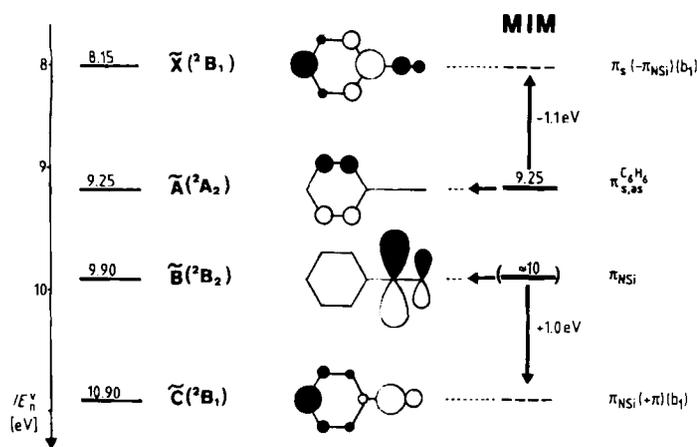


Abb. 2. MIM-Störungsmodell für die ersten vier Radikalkation-Zustände von Phenylsililcyanid (vgl. Text).

- Das PE-Spektrum des als Benzolderivat mit Elektronendonator-Substituent diskutierbaren Pyrolyseprodukts aus **2** läßt sich nicht dem isomeren Silacyanid $\text{H}_5\text{C}_6-\text{Si}\equiv\text{N}$ zuweisen, für das eine MNDO-Rechnung gleicher Qualität ($E_{\text{total}}^{\text{MNDO}} = -1135.98 \text{ eV}$) nur zwei Bandenhügel zwischen 9.5 und 11 eV sowie um 13 eV vorhersagt (Abb. 1 unten).
- $\text{H}_5\text{C}_6-\text{Si}\equiv\text{N}$ sollte nach MNDO-Bildungsenthalpien um etwa 400 kJ/mol instabiler sein als $\text{H}_5\text{C}_6-\text{N}\equiv\text{Si}$ **3**. Ergebnisse hochkorrelierter Berechnungen an den Stammverbindungen HNSi und HSiN^[2b,c] sind hiermit in Einklang.
- Die geometrieoptimierten MNDO-Rechnungen liefern weitere Molekülparameter für $\text{H}_5\text{C}_6-\text{N}\equiv\text{Si}$ **3**: Die Bindungslänge $d_{\text{N-Si}}^{\text{MNDO}} = 152 \text{ pm}$ stimmt mit dem spektroskopisch^[2a] und durch CI-Rechnungen^[2b,c] für HNSi ermittelten Abstand $d_{\text{N-Si}} = 154 \text{ pm}$ gut überein. Ein Vergleich mit bekannten SiN-Einfach- und -Dreifachbindungslängen ($d_{\text{Si-N}} \approx 175 \text{ pm}$, $d_{\text{Si}\equiv\text{N}} = 157 \text{ pm}^{[2c]}$) belegt für die nach den Berechnungen lineare Gruppe $-\text{N}\equiv\text{Si}$ des Phenylsililcyanids ebenfalls Dreifachbindungsanteile.
- Bei der Pyrolyse von Triazido(phenyl)silan **2** wird nach den hier vorgebrachten PE-spektroskopischen und quantenchemischen Argumenten durch die energetisch günstige Abspaltung von vier Molekülen N_2 die Bildung einer polaren $\text{N}\equiv\text{Si}$ -Dreifachbindung erzwungen. Die optimierten Bedingungen für die Zersetzung von **2** sollten es ermöglichen, **3** auch durch andere physikalische Messungen und chemische Abfangreaktionen zu charakterisieren^[9].

Eingegangen am 4. September, in veränderter Fassung am 3. Dezember 1984 [Z 980]

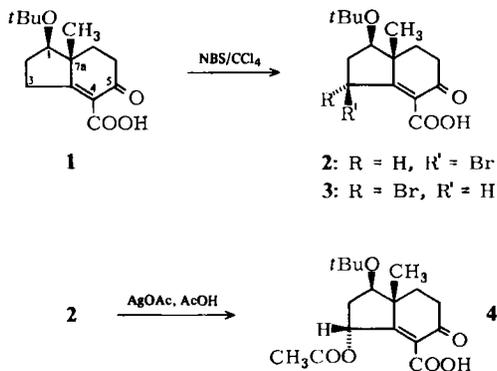
- [1] a) H. Bock, R. A. Bowling, B. Solouki, T. J. Barton, G. T. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 429; b) B. Solouki, R. Rosmus, H. Bock, G. Maier, *Angew. Chem.* **92** (1980) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 51; G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *ibid.* **92** (1980) 58 bzw. **19** (1980) 52; c) G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *ibid.* **93** (1981) 615 bzw. **20** (1981) 597; P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier, G. Mihm, *ibid.* **93** (1981) 616 bzw. **20** (1981) 598; d) A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y. Chang, W. Wong-Ny, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5667; e) R. West, M. Fink, J. Michl, *Science* **214** (1981) 1343; S. Masamune, Y. Hanazawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1150.
- [2] a) J. F. Ogilvie und S. Craddock (*Chem. Commun.* 1966, 364) leiteten IR-spektroskopisch als Strukturdaten $d_{\text{NSi}} = 154 \text{ pm}$, $d_{\text{HN}} = 100 \text{ pm}$ und $\angle \text{HNSi} = 180^\circ$ ab; b) J. N. Murrell, H. W. Kroto und M. F. Guest (*J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 619; vgl. auch H. W. Kroto, J. N. Murrell, A. Al-Derzi, M. F. Guest, *Astrophys. J.* **219** (1978) 886) berechneten, daß HNSi um 372 kJ/mol stabiler ist als das isomere HSiN; c) R. Preuss, R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff (*J. Mol. Struct.* **49** (1978) 171) sagen anhand von CI-Rechnungen als Barriere für die Umlagerung $\text{HSiN} \rightarrow \text{HNSi}$ nur 55 kJ/mol voraus.
- [3] H. Lischka, H. J. Köhler, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6646.
- [4] Das isovalenzelektronische Phenylisocyanid ist nach mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen linear (B. Bak, B. P. van Eijck, C. Kierkegaard, *J. Mol. Struct.* **18** (1973) 429); die $\text{N}\equiv\text{C}$ -Bindungslänge beträgt nur 114.2 pm.
- [5] Vgl. hierzu W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **96** (1963) 1293 sowie W. T. Reichle, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 402. Chloridfreies Triazido(phenyl)silan **1** wird nur bei Umsetzung von Trichlor(phenyl)silan **1** mit Azidotrimethylsilan im Molverhältnis 1:5 erhalten. Nach Abdestillieren von R_3SiCl muß sofort von den an der Kolbenwand abgeschiedenen $\text{Al}(\text{N}_3)_n\text{Cl}_{3-n}$ -Flocken unter trockenem Inertgas abdekantiert werden. Die Reinheit von **2** wird NMR- und massenspektroskopisch ($m/z = 231$ (M^+), 189 ($-\text{N}_3$, 100%), 119 ($-\text{SiN}_2$), 119 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NSi}$), 105 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}$), 70 (SiN_3)) sichergestellt.
- [6] a) $\text{H}_3\text{C}-\text{N}_3$: H. Bock, R. Dammel, L. Horner, *Chem. Ber.* **114** (1981) 220; b) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}_3$: H. Bock, R. Dammel, S. Aygen, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7681; c) für weitere Azide $\text{X}-\text{N}_3$ mit $\text{X}=\text{CR}_3$, SiR_3 , CF_3 , H_3 , $-\text{CN}$, NR_2 vgl. R. Dammel, Dissertation, Universität Frankfurt am Main 1984; d) Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten der PES-Echtzeit-Gasanalytik: H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* **93** (1981) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 427.
- [7] Die Kurzweg-Pyrolyseapparatur ist beschrieben: B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker, G. Uhl, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3747. Die thermische Zersetzung von **3** bei 1100 K wurde fünfmal durchgeführt; für die einzelnen Banden wurden folgende Ionisierungsbereiche registriert: ① 8.14–8.19, ② 9.24–9.29, ③ 9.86–10.06, ④ 10.83–10.97, ⑤ 11.76–12.0, ⑥ 12.5–12.7, ⑦ 13.05–13.2 eV.
- [8] Das PE-Spektrum von reinem Phenylisocyanid (V. Y. Young, K. L. Cheng, *J. Electron Spectr. Rel. Phen.* **9** (1976) 317) wurde zum Vergleich erneut aufgenommen und anhand geometrieoptimierter MNDO-Rechnungen im Bereich bis 13 eV wie folgt zugeordnet: 9.43 eV ($3b_1$), 10.01 eV ($1a_2$), 10.96 (scharfe Nadel hoher Intensität: n_c , $13a_1$), 11.92 eV (b_2), 12.34 eV ($2b_1$). Eine Störungsbetrachtung wie in Abbildung 2 ist nicht möglich. Aufgrund der durch das Isocyanid-Kohlenstoffatom nicht kompensierten effektiven Kernladung am Stickstoffatom wirkt die Gruppe $-\text{N}\equiv\text{C}$ als starker $-\text{I}$ -Substituent.
- [9] Matrix-Untersuchungen zur Photolyse von $\text{H}_5\text{C}_6\text{Si}(\text{N}_3)_3$ **2** werden zur Zeit von G. Groß, J. Michl und R. West (Salt Lake City, UT bzw. Madison, WI, USA) durchgeführt (persönliche Mitteilung R. West); die Pyrolyseprodukte untersuchen H. P. Reisenauer und G. Maier (Gießen).

Stereospezifische Synthese 3-substituierter Hexahydroindanderivate

Von Hans-Eckart Radunz* und Günter Schneider

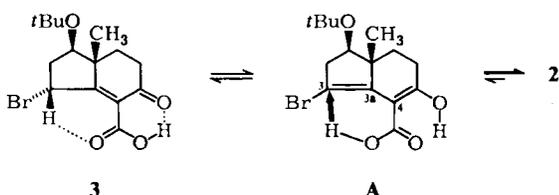
Ziel unserer Untersuchungen ist es, in Position 3 der gut zugänglichen Carbonsäure **1**^[1] stereospezifisch eine Sauerstofffunktion einzuführen. Verbindungen dieses Typs sind geeignete Synthone für versteifte Prostaglandin-Analoga. **1** lieferte bei der Halogenierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in 68% Ausbeute das sehr gut kristallisierende Bromid **2**. Das isomere Bromid **3** ist durch rasche Chromato-

* Dr. H.-E. Radunz, G. Schneider
E. Merck, Pharmaforschung, Oberleitung Pharmazeutische Chemie
Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt



graphie der Mutterlauge an Kieselgel (A60, E. Merck) in Anteilen unter 10% zu gewinnen. Die relative Stereochemie beider Allylbromide konnte durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie geklärt werden^[2]. Da die radikalisch verlaufende NBS-Bromierung^[3] keine hohe Stereoselektivität erwarten ließ, war die beobachtete Produktverteilung überraschend. Fehlt bei der Reaktion ein Radikalstarter (z. B. Benzoylperoxid oder UV-Licht), findet keine Bromierung statt.

Die Vermutung lag nahe, daß 3 über das Dienol A in das Bromid 2 umgewandelt wird (Schema 1). Diese Vermutung wird durch die folgenden Befunde gestützt: a) 3 lagert sich beim Stehen in Methanol langsam in 2 um, und b) mit dem Methylester von 3^[4] wird eine Epimerenumwandlung nicht beobachtet.

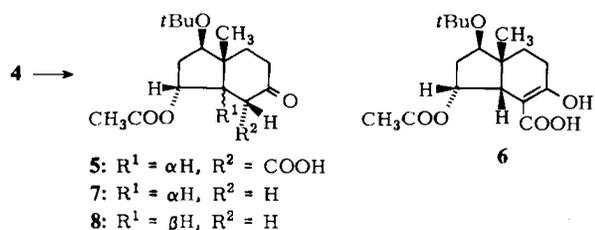


Schema 1.

Das Signal der 7 α -Methylgruppe des Allylbromids 2 erscheint bei ungewöhnlich niedrigem Feld ($\delta = 1.51$)^[5]. Dieser deutliche Abschirmeffekt wird nur erklärbar, wenn man eine starke 1,3-Wechselwirkung zwischen Bromatom und Methylgruppe annimmt. Für diese Interpretation spricht auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des isomeren Allylbromids 3, in welchem wegen des fehlenden Abschirmeffekts das Methylsignal wieder in „normaler“ Lage^[1] bei $\delta = 1.16$ erscheint. Jedoch wird eine Abschirmung für das Proton an C¹ beobachtet.

Im folgenden Reaktionsschritt wird 2 mit Silberacetat in Eisessig umgesetzt; 4 wird in 56% Ausbeute erhalten. Da diese Reaktion nach dem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus verlaufen sollte, ist ein Produkt mit dem Methylsignal in „normaler“ Lage zu erwarten; beobachtet wird $\delta = 1.18$.

Die katalytische Hydrierung von 4 sollte zum *trans*-Hexahydroindangerüst führen. Hajos und andere Autoren^[1,6] berichteten, daß die Hydrierung von 5-Oxo-5,6,7,7a-tetrahydroindanen, die an C-4 substituiert sind (vgl. 1), *trans*-



Hexahydroindanonone liefert. Wird 4 in Essigester mit Pd-C (5%) bei Raumtemperatur unter Normaldruck bis zur Aufnahme von 1 mol H₂ (pro mol 4) hydriert, werden jedoch vier neue Verbindungen (5-8) gebildet, die chromatographisch (Kieselgel, Diisopropylether) trennbar sind. Ihre Strukturen wurden anhand der spektralen Daten aufgeklärt^[7]. Daß 6 im Gegensatz zu 5 enolisiert vorliegt, wird neben der Feinstruktur des $^1\text{H-NMR}$ -Signals von C^{3a}-H dadurch gestützt, daß nur 6 eine Fe³⁺-Reaktion zeigt. Die Interpretation der NMR-Daten ergibt, daß die Hydrierung von 4 nicht ausschließlich *trans*-Verbindungen (5 und 7), sondern auch *cis*-Isomere liefert (6 und 8) (Verhältnis *trans*/*cis* \approx 4 : 1). Die Primärprodukte 5 und 6 werden leicht decarboxyliert^[8], so daß nach Hydrierung, Abtrennen des Katalysators und einstündigem Erwärmen des Filtrats auf dem Wasserbad nur noch die Verbindungen 7 und 8 nachgewiesen werden können.

Während wir bei der Hydrierung von 4 Produkte mit *trans*- und mit *cis*-Hexahydroindangerüst erhielten, beobachteten Hajos und Parrish 1973^[1] bei der Hydrierung von 1 nicht die Bildung von Produkten mit *cis*-Hexahydroindangerüst. Dies wurde damit erklärt, daß nicht die 3a,4-Doppelbindung des Edukts, sondern die 3,3a-Doppelbindung des intermediären Dienols (siehe Schema 1, analog A) hydriert wird. Folgt man diesem Vorschlag, hätte die Bildung eines Dienols eine Einebnung des Asymmetrie-zentrums am C-Atom 3 zur Folge. Aus 4 müßte somit bei Wasserstoffaddition das C³-Epimer von 5 entstehen. Diese Inversion ist jedoch nicht zu beobachten.

Das aus 1 erhältliche Acetat 7 ist ein Molekül, das an den Zentren 3, 3a und 7a die gleiche relative Stereochemie wie die natürlich vorkommende Prostaglandine aufweist.

Arbeitsvorschrift

2: 11.1 g (4.1 mmol) 1 werden zusammen mit 10 g (5.6 mmol) NBS und 0.4 g Benzoylperoxid in 300 mL CCl₄ 2.5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird Succinimid abfiltriert, das Filtrat im Vakuum eingedampft und der Rückstand in wenig Ether aufgenommen. 9.7 g 2 (68%) kristallisieren in etwa 12 h im Kühlschrank bei ca. 0°C aus. Farblose Kristalle, Fp = 154°C; IR: 1750, 1640, 1605 cm⁻¹ (CO); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.18$ (s, 9H, *t*Bu), 1.52 (s, 3H, 7a-CH₃), 3.58 (dd, 1H, $J_{1,2} = 10.1$, $J_{1,2'} = 7.6$ Hz, C¹-H), 5.87 (dd, 1H, $J_{3,2} = 8.9$, $J_{3,2'} = 7.4$ Hz, C³-H).

3: Aus der Mutterlauge kann an Kieselgel mit Ether auch das isomere Bromid 3 in weniger als 10% Ausbeute gewonnen werden. Farblose Kristalle, Fp = 132°C (Ether/Petrolether); IR: 1745, 1640 cm⁻¹ (CO); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.16$ (s, 1H, 7a-CH₃), 1.24 (s, 9H, *t*Bu), 4.28 (dd, 1H, $J_{1,2} = 10.0$, $J_{1,2'} = 6.3$ Hz, C¹-H), 6.04 (dd, 1H, $J_{3,2} = 5.0$, $J_{3,2'} = 1.2$ Hz, C³-H).

4: 3.4 g (1 mmol) 2 werden zusammen mit 2 g Silberacetat (1.2 mmol) in 100 mL Eisessig 3.5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wird Silberbromid abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Ether/Petrolether (1 : 1) kristallisiert; Ausbeute 1.8 g (56%). Farblose Kristalle, Fp = 131-132°C; IR: 3300-2400 (br.), 1750, 1710, 1690 cm⁻¹ (CO); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.19$ (s, 9H, *t*Bu), 1.21 (s, 3H, CH₃), 2.03 (s, 3H, Acetat), 3.90 (dd, 1H, $J_{1,2} = 11.5$, $J_{1,2'} = 6.5$ Hz, C¹-H), 6.24 (dd, 1H, $J_{3,2} = 8.5$, $J_{3,2'} = 2$ Hz, C³-H).

Eingegangen am 26. Oktober 1984 [Z 1050]

[1] Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 3239.

[2] Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalysen sowie IR- und NMR-Daten charakterisiert. Alle NMR-Spektren wurden mit einem 200MHz-Gerät in CDCl₃, alle IR-Spektren in KBr aufgenommen.

[3] L. Horner, E. H. Winkelmann, *Angew. Chem.* 71 (1959) 349.

[4] 2 kann mit Diazomethan in Ether verestert werden. 2-Me-Ester: Farblose Kristalle, Fp = 121°C (Ether/Petrolether), $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.18$ (s, 9H, *t*Bu), 1.44 (s, 3H, 7a-CH₃), 3.77 (s, 3H, Ester), 3.56 (dd, 1H, $J_{1,2} = 10.5$, $J_{1,2'} = 7.5$ Hz, C¹-H), 5.06 (dd, 1H, $J_{3,2} = 9$, $J_{3,2'} = 7$ Hz, C³-H).

[5] Dr. K. Pachler (Analytisches Zentrallabor, E. Merck Darmstadt) danken wir für Aufnahme und Diskussion der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

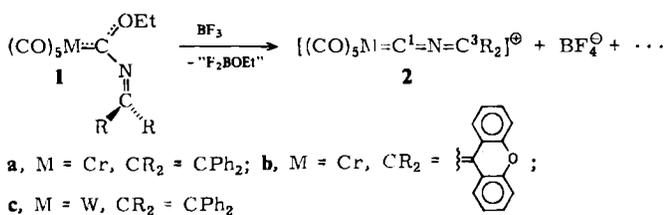
[6] Z. G. Hajos, D. R. Parrish, E. P. Olivec, *Tetrahedron* 24 (1968) 2039; U. Eder, H. P. Lorenz, DOS 2320285 (7. 11. 1974), Schering AG; T. C. McKenzie, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 629; R. L. Augustine, D. C. Migliorini, R. E. Foscano, C. S. Sodano, M. J. Sisbarro, *ibid.* 34 (1969) 1075.

- [7] Gesamtausbeute für alle vier Verbindungen: quantitativ. Die Produktverteilung ist wechselnd (CO₂-Abspaltung!). - **5**: Farblose Kristalle, Fp = 118.5°C (Ether), IR: 3300–2500 (br.), 1740, 1650, 1603 cm⁻¹, (CO); ¹H-NMR: δ = 1.04 (s, 3 H, 7a-CH₃), 1.14 (s, 9 H, *t*Bu), 1.97 (s, 3 H, Acetat), 3.73 (dd, 1 H, J_{1,2} = 7.9, J_{1,2'} = 9.2 Hz, C¹-H), 5.04 (ddd, 1 H, J_{3,2} = 10.0, J_{3,2'} = 4.2, J_{3,3a} = 9.6 Hz, C³-H), 2.37 (dd, 1 H, J_{3a,3} = 9.6, J_{3a,4} = 13.1 Hz, C^{3a}-H), 3.44 (d, 1 H, J_{4,3a} = 13.1 Hz, C⁴-H). - **6**: Farblose Kristalle, Fp = 104°C (Ether/Petrolether), IR: 3400–2500 (br.), 1730, 1700, 1640, 1595 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ = 0.98 (s, 3 H, 7a-CH₃), 1.17 (s, 9 H, *t*Bu), 1.94 (s, 3 H, Acetat), 2.85 (d, 1 H, J_{3a,3} = 6.8 Hz, C^{3a}-H), 3.66 (dd, 1 H, J_{1,2} = 6.7, J_{1,2'} = 6.7 Hz, C¹-H), 5.46 (m, 1 H, C³-H). - **7**: Farblose Kristalle, Fp = 94°C (Ether/Petrolether), IR: 1740, 1720 cm⁻¹ (CO); ¹H-NMR: δ = 1.03 (s, 3 H, 7a-CH₃), 1.14 (s, 9 H, *t*Bu), 1.9 (m, 1 H, C^{3a}-H), 2.02 (s, 3 H, Acetat), 3.66 (dd, 1 H, J_{1,2} = 7.8, J_{1,2'} = 9.2 Hz, C¹-H), 4.88 (ddd, 1 H, J_{3,2} = 9.8, J_{3,2'} = 4.3, J_{3,3a} = 9.2 Hz, C³-H). - **8**: Farblose Kristalle, Fp = 77°C (Ether/Petrolether), ¹H-NMR: δ = 1.14 (s, 3 H, 7a-CH₃), 1.16 (s, 9 H, *t*Bu), 1.94 (s, 3 H, Acetat), 2.3 (m, 1 H, C^{3a}-H), 3.81 (dd, 1 H, J_{1,2} = 6.2, J_{1,2'} = 5.4 Hz, C¹-H), 5.31 (ddd, 1 H, J_{3,2} = 6.1, J_{3,2'} = 3.4, J_{3,3a} = 5.7 Hz, C³-H).
- [8] Die Methylester von **5** und **6** lassen sich durch Veresterung mit Diazomethan herstellen: **5**-Me-Ester: Farblose Kristalle, Fp = 119–121°C (Petrolether), ¹H-NMR: δ = 1.05 (s, 3 H, 7a-CH₃), 1.14 (s, 9 H, *t*Bu), 1.98 (s, 3 H, Acetat), 3.7 (s, 3 H, OMe). - **6**-Me-Ester: Farbloses Öl, ¹H-NMR: δ = 0.97 (s, 3 H, 7a-CH₃), 1.16 (s, 9 H, *t*Bu), 1.91 (s, 3 H, Acetat), 3.74 (s, 3 H, OMe). Lage und Kopplungen der übrigen Protonen wie bei **5** und **6** [7].

Kationische 2-Azaallenyliden-Komplexe, neuartige Verbindungen mit ungewöhnlichen photochemischen Eigenschaften**

Von Helmut Fischer*, Friedrich Seitz, Jürgen Riede und Jürgen Vogel

Komplexe, in denen das Ligand-Metall-Fragment Bestandteil eines cumulierten π-Elektronensystems ist, finden zunehmend Interesse^[1], da sich die Eigenschaften von Metall-Kohlenstoff-Doppelbindungen durch Einbau in ein cumuliertes Mehrfachbindungssystem erheblich verändern. Dies zeigt ein Vergleich von Carben-^[2] mit Vinyliden- und Allenyliden-Komplexen^[1]. Wir berichten hier über neuartige Komplexe, die sich formal von Allenyliden-Komplexen durch Austausch des zentralen C-Atoms durch N⁺ ableiten.



Bereits zwischen –100 und –60°C reagieren die Pentacarbonyl[diorganomethylenamino(ethoxy)carben]-Komplexe **1a–1c**^[3,4] in Dichlormethan/Pentan mit BF₃ unter Abspaltung der Ethoxygruppe^[5] zu diamagnetischen, tiefblauen Kationen **2a–2c**, die sich als BF₄[–]-Salze (**2a–2c**][BF₄[–]) isolieren lassen; diese sind in Pentan nicht, in CH₂Cl₂ jedoch gut löslich. Die Kationen **2a–2c** zeigen im IR-Spektrum^[6] zusätzlich zu den drei für Pentacarbonylmetallfragmente im ν(CO)-Bereich zu erwartenden Banden

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Fischer, Dr. F. Seitz, J. Riede
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Dr. J. Vogel
Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Metallaheterocumulene, I. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

noch jeweils eine Absorption (zwischen 1880 und 1926 cm⁻¹), die der antisymmetrischen Streckschwingung des 2-Azaallenylidenliganden zugeordnet werden kann. Das ¹³C-NMR-Spektrum^[6] von **2a** enthält für das metallständige C-Atom ein Signal bei δ = 200.4 und für das andere Cumulen-C-Atom eines bei δ = 166.5. Diese Werte sind vergleichbar mit denen der entsprechenden Signale im Allenyliden-Komplex **3** [δ(C¹) = 226.6, δ(C³) = 155.6, [D₈]Tetrahydrofuran (THF)]^[7] und im Isocyanid-Komplex **4** [δ(C¹) = 200.0, [D₈]THF]^[8]. Im Gegensatz dazu erscheint das Signal des Carbinkohlenstoffatoms des kationischen Komplexes [(CO)₅Cr=C≡C–NPh₂][SbCl₆] bei δ = 273.7^[9]. Die Variation des Zentralmetalls (**2a** → **2c**) bewirkt eine diamagnetische Verschiebung des Signals des metallständigen C-Atoms (**2c**: δ(C¹) = 182.3), die Resonanz des endständigen Cumulen-C-Atoms bleibt praktisch unverändert (δ(C³) = 166.1).

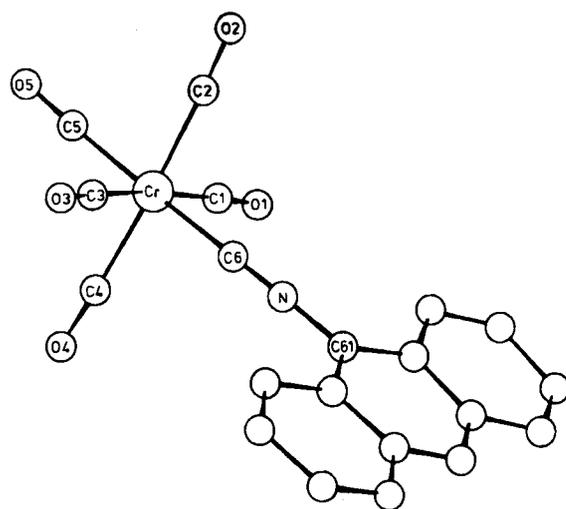
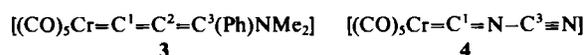
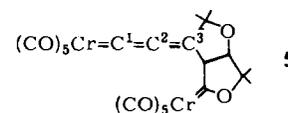


Abb. 1. Struktur des Kations **2b** im Kristall. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: Cr-C6 189.9(6), C6-N 118.2(8), N-C61 134.5(8), Cr-CO(*cis*) 191.2 (Mittel), Cr-CO(*trans*) 191.8(7); Cr-C6-N 179.0(6), C6-N-C61 170.9(6).

Von **2b** wurde eine Röntgen-Strukturanalyse angefertigt (Abb. 1)^[10]. Der Cr-C⁶-Abstand (189.9(6) pm) stimmt mit dem entsprechenden Abstand im Allenyliden-Komplex **5** (191.3(7) pm)^[11] nahezu überein und unterscheidet sich nur wenig von dem im Isocyanid-Komplex **4** (Cr-C¹ 188.3(3) pm)^[8]. In [(CO)₅Cr≡C–NEt₂][BF₄[–]] ist die Cr-C(Carbin)-Bindung hingegen wesentlich kürzer (179.7(9) pm)^[12]. Die beiden NC-Abstände in **2b** (C6-N 118.2(8) und N-C61



134.5(8) pm) weichen stark voneinander ab (C¹-N in **4**: 116.7(5) pm). Unterschiedliche Bindungslängen im Cumulenliganden sind jedoch auch ein typisches Strukturmerkmal von Allenyliden-Komplexen (z. B. in **5**: C¹-C² 126(1), C²-C³ 135.9(9) pm). Das gleiche gilt für die geringe, aber signifikante Abweichung des Cumulensystems von einer linearen Anordnung (**2a**: C6-N-C61 170.9(6); **5**: C¹-C²-C³ 174.3(7)[°]). Die Bildung zweier orthogonaler π-Systeme wird dadurch nur wenig beeinträchtigt. **2a–2c** werden deshalb am besten durch Grenzstruktur A mit einer Beteili-