

Tabelle 1. Raman-Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ von NCl_4^+ in **1** [cm^{-1}].

gen.	$^{14}\text{NCl}_4^+$		$^{15}\text{NCl}_4^+$		$\Delta\tilde{\nu}(^{14}\text{N}, ^{15}\text{N})$	Zuordnung
	ber.	gem.	ber.	gem.		
635	634.9	618(50)	618.1	618.1	16.8	$\nu_{\text{as}}(\text{F}_2)$
430	430.1	430(90)	430.1	430.1	0	$\nu_{\text{s}}(\text{A}_1)$
282	283.1	281.8(20)	281.9	281.9	1.2	$\delta_{\text{as}}(\text{F}_2)$
232	232.4	231.5(70)	232.4	232.4	0	$\delta_{\text{s}}(\text{E})$

die Valenzkraftkonstante von NF_4^{+12} nimmt im Vergleich zu der von CF_4^{13} um ca. 15% ab. Dies ist sicherlich auf die erhöhte Ligandenrepulsion bei der Anordnung um das kline N-Atom zurückzuführen.

Arbeitsvorschrift

NCl_3 wird durch Einleiten von Cl_2 -Gas in 4 mL einer 2 M NH_4Cl -Lösung hergestellt. Das entweichende NCl_3/Cl_2 -Gasgemisch wird in einem vorher mit diesem Gemisch konditionierten CaCl_2 -Turm getrocknet und innerhalb von 3 h bei -78°C in eine Lösung von 375 mg (2.1 mmol) AsF_5 in 1.5 mL SO_2 eingeleitet. Das Reaktionsgefäß wird dann verschlossen 14 h lang bei gleicher Temperatur aufbewahrt. Dabei färbt sich die Lösung dunkelrot bis braun. Lösungsmittel und Edukte werden im dynamischen Hochvakuum innerhalb von 48 bis 60 h entfernt. Diese Zeit ist erforderlich, um gleichzeitig gebildetes $\text{AsF}_5 \cdot \text{SO}_2$ -Addukt quantitativ zu entfernen. (Verunreinigungen an Addukt geben sich durch eine intensive Raman-Linie bei 721 cm^{-1} zu erkennen.) Es bleiben ca. 150 mg farbloses **1** zurück.

Eingegangen am 14. Juli,
ergänzte Fassung am 23. Oktober 1989 [Z 3439]

CAS-Registry-Nummern:

1: 124604-83-7; NCl_3 , 10025-85-1; Cl_2 , 7782-50-5; AsF_5 , 7784-36-3; HCl , 7647-01-0; CH_3Br , 74-83-9; CF_3SCl , 421-17-0; $\text{NH}_4^+\text{AsF}_6^-$, 23377-90-4; $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{AsF}_6^-$, 16893-80-4; $\text{SiCl}_4^+\text{AsF}_6^-$, 27075-96-3.

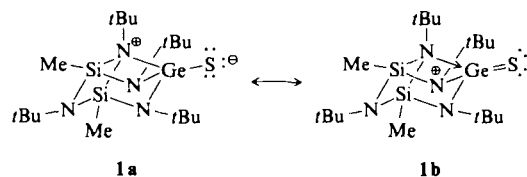
- [1] P. Martlet in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Vol. 5(4), Springer, Berlin 1986, S. 171 ff.
- [2] J. Jander, U. Engelhardt in C. B. Colburn (Hrsg.): *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam 1973, S. 70.
- [3] G. C. Sinke, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 359.
- [4] K. O. Christe, W. W. Wilson, C. J. Schack, R. D. Wilson, *Inorg. Synth.* 24 (1986) 39.
- [5] L. H. Long, *Q. Rev. Chem. Soc.* 7 (1953) 155.
- [6] J. Jander, J. Knackmuss, K. U. Thiedemann, *Z. Naturforsch. B30* (1975) 464.
- [7] J. Jander, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 19 (1976) 1.
- [8] P. Pulay, *Mol. Phys.* 17 (1969) 197.
- [9] P. Pulay in H. F. Schaefer III (Hrsg.): *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 4, Plenum Press, New York 1977.
- [10] W. Sawodny, H. Härtner, R. Minkwitz, D. Bernstein, *J. Mol. Struct.* 213 (1989) 145.
- [11] H. J. Becher: *Z. Phys. Chem. (München) NF81* (1972) 225.
- [12] K. O. Christe, *Spectrochim. Acta A36* (1980) 921.
- [13] H. Siebert: *Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer, Berlin 1966.

Eine intramolekular Lewis-Basen-stabilisierte $\text{Ge}=\text{N}$ -Verbindung und ein verwandter Ge-Fe-Komplex

Von Michael Veith*, Sabine Becker und Volker Huch

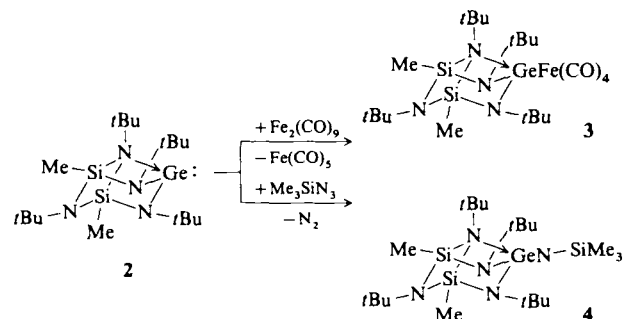
Wie wir vor kurzem zeigten, kann man eine Germanium-Schwefel-Doppelbindung durch intramolekulare Basenaddition an das Germaniumatom stabilisieren. Die Bindungen in diesem polycyclischen Azasilagerman **1** lassen sich formal mit den Resonanzstrukturen **1a** und **1b** beschreiben^[1].

[*] Prof. Dr. M. Veith, Dipl.-Chem. S. Becker, Dr. V. Huch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken 11



Wir haben uns nun gefragt, ob auch zu **1** analoge Verbindungen mit Germanium-Stickstoff-Doppelbindung („Germanimine“) und Komplexe mit Germanium-Übergangsmetall-Doppelbindung hergestellt werden können, d.h. ob formal das Schwefelatom in **1** durch ein Nitren, z.B. $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}^-$, bzw. ein isolobales Komplexfragment wie $\text{Fe}(\text{CO})_4$ auszuwechseln ist. Stabile Germanimine konnten vor kurzem isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden^[2], Germandiylkomplexe der Übergangsmetalle sind schon länger bekannt^[3]. Röntgenstrukturanalysen von Silandiylaminen (Silaniminen) und basenstabilisierten Silaniminen sind unabhängig von uns durchgeführt worden^[4].

Gemäß Schema 1 erhält man die Zielverbindungen **3** und **4** durch Umsetzung des Germandiyls **2** mit Diisennonacarbonyl bzw. Trimethylsilylazid bei Raumtemperatur unter Eliminierung von Eisenpentacarbonyl bzw. Distickstoff in hohen Ausbeuten.



Schema 1. Synthese von **3** und **4**.

Die ^1H -NMR-Spektren von **3** und **4** in Lösung^[5] unterscheiden sich bei Raumtemperatur vor allem darin, daß bei **3** drei Resonanzsignale für die *tert*-Butylgruppen, bei **4** dagegen nur zwei Signale auftreten. Auf der ^1H -NMR-Zeitskala ist die Donorbindung vom Stickstoff- zum Germaniumatom in **3** also geschlossen, während bei **4** (wie bei **1**^[1]) eine Bindungsfluktuation auftritt (siehe auch ^{13}C -NMR-Spektrum von **4**^[5]). Der aus der Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren abgeleitete ΔG^\ddagger -Wert von **4** beträgt bei 298 K $56(9) \text{ kJ mol}^{-1}$ und ist somit 8 kJ mol^{-1} kleiner als der von **1**. Der deutliche Unterschied in den Aktivierungsentropien von **1** und **4** ($\Delta S^\ddagger(\text{1}) = -51(5)$, $\Delta S^\ddagger(\text{4}) = -95(9) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) hängt offenbar mit der zusätzlichen Trimethylsilylgruppe in **4** zusammen.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **3** und **4** sind in Abbildung 1 zusammengefaßt^[6]. Beide Verbindungen liegen im Festkörper als isolierte Moleküle vor, die nur van-der-Waals-Kontakte untereinander aufweisen. Während bei **3** eine kristallographische Spiegelebene existiert, verliert **4** seine NMR-spektroskopisch nachgewiesene $C_s(m)$ -Punktsymmetrie im Kristall. In beiden Molekülen ist das Germaniumatom durch Bindung an drei Stickstoffatome in einen seconorcubanartigen $\text{Si}_2\text{N}_4\text{Ge}$ -Käfig eingebaut. Die vierte Koordinationsstelle des Germaniumatoms wird von einer $\text{Fe}(\text{CO})_4$ - bzw. $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe eingenommen. Das Stickstoffatom N5 in **4** ist nur zweifach koordiniert; der Ge-N5-Si3-Winkel beträgt $151.2(7)^\circ$.

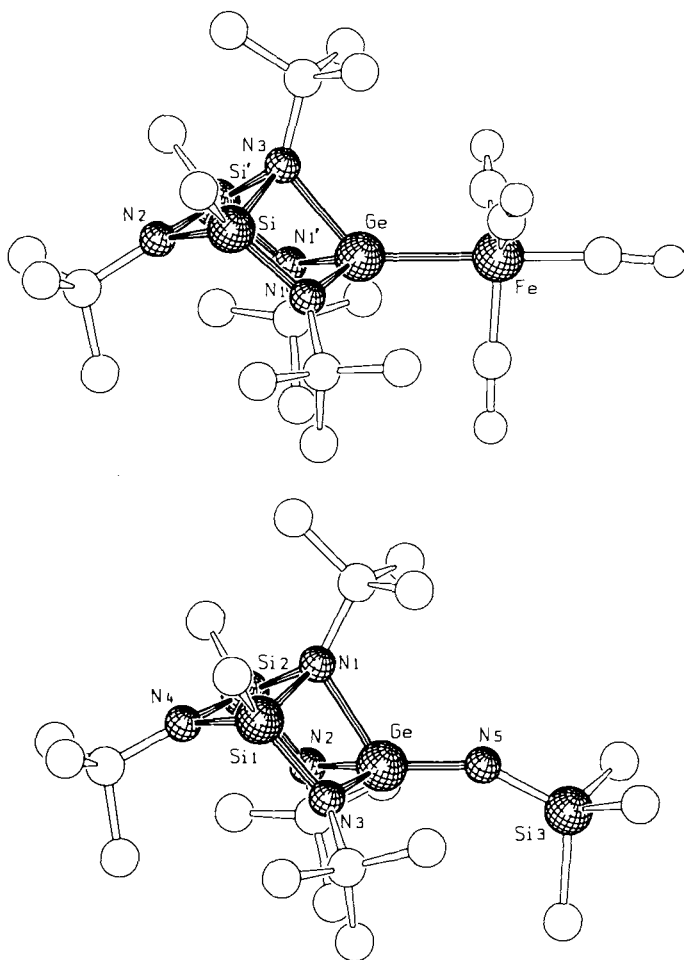


Abb. 1. Die Strukturen von **3** (oben) und **4** (unten) im Kristall (Schakal-Zeichnungen, die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome sind nicht bezeichnet). Einige wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **3**: Ge-Fe 2.348(1), Ge-N1 1.916(3), Ge-N3 2.060(4), Si-N1 1.718(3), Si-N2 1.735(3), Si-N3 1.821(3); N3-Ge-Fe 130.6(1), N1-Ge-Fe 122.8(1), N1-Ge-N1' 109.1(1), N1-Ge-N3 78.8(1). **4**: Ge-N1 2.045(7), Ge-N2 1.896(7), Ge-N3 1.882(7), Ge-N5 1.688(9), Si1-N1 1.819(7), Si1-N3 1.710(7), Si2-N1 1.803(7), Si2-N2 1.697(8), Si3-N5 1.648(9); N1-Ge-N5 122.6(4), N2-Ge-N3 108.3(3), N2-Ge-N5 125.8(4), N3-Ge-N5 123.6(4), N2-Ge-N1 78.5(3), N3-Ge-N1 79.5(3), Ge-N5-Si3 151.2(7).

Die Germaniumatome in **3** und **4** sind *nicht* tetraedrisch umgeben, sondern liegen zusammen mit den Bindungspartnern N1, N1' und Fe bzw. N2, N3 und N5 nahezu in einer Ebene (Winkelsumme an Ge bei **3**: 354.7°, bei **4**: 357.7°). Die vierte Bindung zu einem weiteren Stickstoffatom des Polycyclus bildet mit dieser Ebene einen Winkel von 49 bzw. 57°. Aus dem Vergleich der Ge-N-Bindungslängen folgt, daß diese vierte Wechselwirkung die schwächste ist (**3**: $\Delta(\text{N3-Ge/N1-Ge}) = 0.144 \text{ Å}$; **4**: $\Delta(\text{N1-Ge/N(2,3)-Ge}) = 0.156 \text{ Å}$).

Die Ge-N-Bindungslängen für die drei unterschiedlichen Stickstoffatome in **4** (N1 vierfach, N2 und N3 jeweils dreifach und N5 nur zweifach koordiniert) korrelieren wie üblich mit den Koordinationszahlen.

Von besonderem Interesse sind die Ge-Fe- und die Ge- λ^2 -N-Bindungslänge. Sie sind unterschiedlich zu bewerten! Der für Ge-Fe gefundene Wert entspricht in etwa der Summe der Einfachbindungsradien beider Elemente (2.39 Å^[7a], 2.37 Å^[7b]). Der Abstand Ge-N5 ist sehr viel kleiner als für eine Einfachbindung zu erwarten (1.86 Å^[7b]) und bei Berücksichtigung des größeren Atomradius von Germanium mit Si- λ^2 -N-Abständen (1.57–1.60 Å) in freien und basenstabilisierten Silanaminen^[4] vergleichbar. Die Bindungsverkürzung relativ zur Standard-einfachbindung beträgt bei Ge- λ^2 -N in **4** etwa 9%, während sie bei Ge-S in **1** (Ge-

λ^1 -S = 2.063(3)^[1], Ge- λ^2 -S = 2.21^[7b]) mit 7% etwas kleiner ausfällt. Die Si3-N5-Bindungslänge und der Ge-N5-Si3-Winkel in **4** ähneln den entsprechenden Größen in der Verbindung (thf)Me₂Si=N-Si^tBu₃ (N-Si 1.66 Å, Si=N-Si 161.3°^[4]).

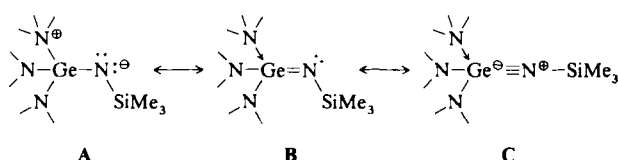
Als Quintessenz für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in **3** und **4** folgt aus den experimentellen Daten:

1) Die Germanium-Eisen-Bindung in **3** ist analog der Bindung eines klassischen Zwei-Elektronen-Donors an ein Übergangsmetall. Eine Rückbindung vom Metall zum Germanium ist nicht ausschließbar, geht aber, sofern vorhanden, nicht mit einer drastischen Bindungsverkürzung einher. Die Addition des Fe(CO)₄-Fragments an **2** führt zu einer Festigung der Donor-Bindung N3 → Ge, was sich aus den unterschiedlichen ¹H-NMR-Spektren^[1] ablesen läßt (bis 90 °C wird bei **3** keine Koaleszenz der nichtäquivalenten *tert*-Butylgruppen beobachtet).

2) In **4** sind die Ebenen der Atome N2, Ge, N3 und N5 und der Atome Ge, N5 und Si3 orthogonal. Unabhängig von der Koordinationszahl an Ge ist daher aus geometrischen Gründen eine p_π-p_π-Bindung zwischen Ge und N5 auszuschließen.

3) Die Donorbindung N1 → Ge in **4** konkurriert ähnlich wie bei **1**^[1] in Lösung mit der Bindung N4 → Ge. Diese Bindungsfluktuation weist eine stark negative Aktivierungsentropie auf (ca. -95 J mol⁻¹ K⁻¹), was mit einem dreifach und symmetrisch koordinierten Germaniumatom im Übergangszustand erklärt werden könnte.

4) Von den mesomeren Grenzstrukturen A–C gibt A die polaren Anteile am besten wieder. Daher kann man **4** im weitesten Sinn als neutrales Pendant zu einem Germalysilylamid- oder Disilylamid-Ion^[8] bezeichnen. Auf die Stabilisierung negativer Partialladungen an N durch elektropositives Si ist schon öfter hingewiesen worden^[9]. Nicht befriedigend wird mit der Grenzstruktur A jedoch die am Germanium gefundene Koordinationsgeometrie erklärt.



Die Grenzstruktur **B** berücksichtigt mögliche d_π-p_π-Bindungen zwischen Ge und N5 und ist neben **A** durchaus zu diskutieren. Der beobachtete Ge-N-Si-Winkel legt eine Mesomerie zwischen **B** und **C** nahe, aus Details der Struktur läßt sich jedoch ableiten, daß die Winkelaufweitung weitgehend sterische Ursachen hat.

Arbeitsvorschrift

Zu 217 mg (0.49 mmol) **2** [1] in 5 mL Benzol tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 56 mg (0.49 mmol) Trimethylsilylazid in 2 mL Benzol, oder man fügt 178.2 mg (0.49 mmol) Fe₂(CO)₉ hinzu. Man läßt die Lösung bzw. Suspension 12 h rühren, destilliert das Lösungsmittel ab und sublimiert 185 mg (71%) **4** bei 80 °C/0.001 Torr, bzw. erhält durch Umkristallisation aus Toluol 291 mg (97%) gelbe Kristalle von **3**.

Eingegangen am 4. September 1989 [Z 3537]

CAS-Registry-Nummern:

2, 124686-70-0; **2** (Salz), 124686-67-5; **3**, 124686-68-6; **4**, 124686-69-7; Fe₂(CO)₉, 15321-51-4; Me₃SiN₃, 4648-54-8.

[1] M. Veith, S. Becker, V. Huch, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1989) 1237.

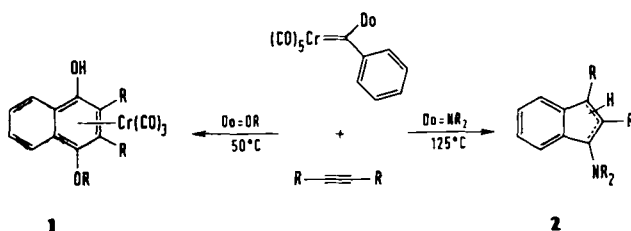
[2] a) C. Glidewell, D. Lloyd, K. W. Lumbar, J. S. McKechnie, M. B. Hursthouse, R. L. Short, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 2981; b) J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* 122 (1989) 245.

- [2] a) W. Petz, *Chem. Rev.* 86 (1986) 1019; b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. A. Thomas, A. J. Thorne, A. J. Carty, N. J. Taylor, *J. Organomet. Chem.* 315 (1986) 27.
- [4] G. Reber, J. Riede, N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 786.
- [5] ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆, TMS als Standard): **3** (307 K): δ = 0.48 (s, 6H, Si(CH₃)₃), 1.07 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.28 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.43 (s, 18H, NC(CH₃)₃). Bis 363 K keine Koaleszenz der Signale bei δ = 1.07 und 1.28. **4** (307 K): δ = 0.50 (s, 6H, Si(CH₃)₃), 0.61 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.22 (s, 18H, NC(CH₃)₃), 1.46 (s, 18H, NC(CH₃)₃). **4** (217 K): δ = 0.48 (s, 6H, Si(CH₃)₃), 0.59 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.13 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.31 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.51 (s, 18H, NC(CH₃)₃). Koaleszenztemperatur T_c = 237 K. ¹³C{¹H}-NMR (20 MHz, 307 K): **4**: δ = 2.6 (Si(CH₃)₃), 6.0 (Si(CH₃)₃), 31.8 (NC(CH₃)₃), 33.6 (NC(CH₃)₃), 52.5 (NC(CH₃)₃), 59.3 (NC(CH₃)₃).
- [6] Kristallographische Daten: **3**: orthorhombisch, Pnma, a = 19.07(1), b = 14.629(7), c = 10.611(7) Å, V = 2961 Å³; Z = 4; 1936 Reflexe, 217 als nicht beobachtet eingestuft (F_o < 2σ_F), 197 Parameter, R = 0.037. – **4**: orthorhombisch, Pbca, a = 17.52(1), b = 17.52(1), c = 20.11(2), V = 6170 Å³; Z = 8; 3325 Reflexe, 1090 als nicht beobachtet eingestuft (F_o < 2σ_F), 303 Parameter, R = 0.066. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54198, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) J. E. Huhey: *Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, Berlin 1988; b) V. Schomaker, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 37.
- [8] R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 6509.
- [9] P. von R. Schleyer, P. D. Stout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1373.

Diastereoselektive intramolekulare Aminocarbon-Anellierung zu Stickstoffheterocyclen **

Von Karl Heinz Dötz*, Thomas Schäfer und Klaus Harms

Alkoxy-carbon(carbonyl)chrom-Komplexe reagieren mit Alkinen unter regioselektiver Alkin/Carben/CO-Verknüpfung zu Cr(CO)₃-koordinierten 4-Alkoxyphenolen **1**^[1]. Die entsprechenden Aminocarbon-Komplexe gehen dagegen eine Fünfring-Anellierung zu **2** ein^[2]; hierfür sind jedoch höhere Temperaturen erforderlich, was häufig zur Abspaltung

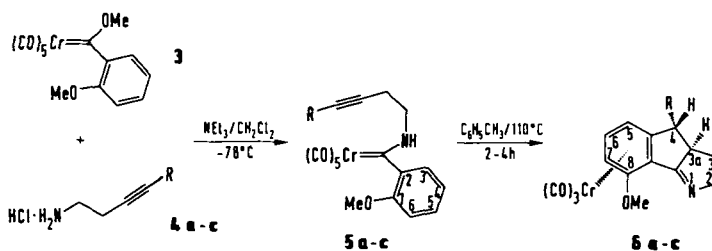


des Metallkomplexfragments führt, so daß die planare Chiralität als wichtiges stereogenes Element im Produkt nicht mehr vorhanden ist. Da durch ein Cr(CO)₃-Fragment sowohl im Arenliganden als auch in der Arylseitenkette eine effiziente Stereokontrolle bei Folgereaktionen ausgeübt würde^[3], versuchten wir, durch mildere Reaktionsbedingungen eine Dekomplexierung des Anellierungsprodukts zu verhindern. Dies sollte – außer durch die Verwendung von Chelatcarbon-Komplexen^[4] – auch durch eine intramolekulare Anellierung möglich sein.

[*] Prof. Dr. K. H. Dötz, T. Schäfer, K. Harms
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Reaktionen von Komplexliganden, 40. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 39. Mitteilung: K. H. Dötz, R. Noack, K. Harms, G. Müller, *Tetrahedron*, im Druck.

Zur Überprüfung dieses Konzepts haben wir die Alkynylaminocarbon-Komplexe **5a–c** untersucht (Schema 1). Sie sind in Abwandlung der bekannten Aminolysereaktion aus **3**



Schema 1. a, R = CH₃; b, R = C₂H₅; c, R = SiMe₃.

und den Aminhydrochloriden **4a–c** in Gegenwart einer Base in Ausbeuten von 85–95% zugänglich. Beim Erwärmen in siedendem Toluol tritt eine Anellierung des Arylsubstituenten zu den Tetrahydroindeno[1,2-*b*]pyrrol-Komplexen **6a–c** ein, die drei neue stereogene Elemente aufweisen. Die Cyclisierung verläuft streng diastereoselektiv: ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch wird jeweils nur ein einziges Diastereomer beobachtet. Die relative Konfiguration der beiden benachbarten Stereozentren im zentralen Fünfring (3a-C, 4-C) wurde bei **6a** durch ein ¹H-NOE-NMR-Experiment bestimmt. Einstrahlung in 3a-H bewirkte eine Intensitätszunahme von 5.2% für 4-H und von 5.9 bzw. 8.3% für die beiden 3-H-Atome; diese Intensitätszunahmen dienen als interner Standard für die Wechselwirkung mit vicinalen *trans*- und *cis*-H-Atomen. Ein Vergleich der Intensitätszunahmen ergibt somit eine *trans*-Anordnung von 3a-H und 4-H. Dagegen konnte erst anhand der Röntgenstrukturanalyse^[5] von **6a** (Abb. 1) eindeutig geklärt werden, daß das

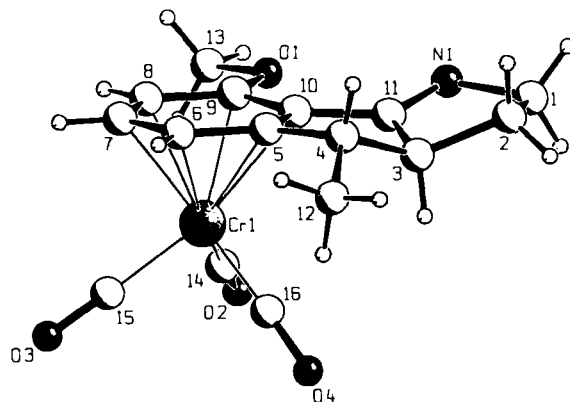


Abb. 1. Struktur von **6a** im Kristall (die C-Atome sind nur mit Nummern versehen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C5–C10 1.429(7), C10–C11 1.452(7), C3–C11 1.497(7), C3–C4 1.526(7), C4–C5 1.510(8), C11–N1 1.281(6), C1–N1 1.491(7); C10–C11–C3 108.5(4), C3–C11–N1 118.1(5), N1–C11–C10 132.8(5), C3–C4–C5 102.7(4), C1–N1–C11 105.2(4); Torsionswinkel [°]: C3–C4–C5–C10 –20.3(6), C3–C11–N1–C1 0.8(7), C11–C3–C4–C5 27.2(5), C1–C2–C3–C11 –25.4(5), C5–C10–C11–N1 –156.6(6).

Cr(CO)₃-Fragment und der ursprüngliche Alkinsubstituent R *cis*-ständig und somit an dieselbe Seite des Ringsystems wie 3a-H gebunden sind. Eine sterische Wechselwirkung zwischen der Trimethylsilylgruppe und dem Metallkomplexfragment aufgrund dieser Anordnung macht auch verständlich, daß bei **6c** der Tricyclus leicht dekomplexiert wird.