

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) weist symmetrisch zu  $\tau = 6.33$  zwei aus je drei verbreiterten Banden bestehende Signalgruppen auf. Daraus kann ebenfalls auf die *cis*-Anordnung der CO- und  $\text{PH}_3$ -Liganden geschlossen werden [\*\*\*].

Beim *trans*-Isomeren wären nämlich zwei  $\text{PH}_3$ -Gruppen gleich, die dritte wahrscheinlich verschieden abgeschirmt, was ein anderes Erscheinungsbild des Spektrums zur Folge hätte. Die Abstände der zueinander symmetrischen Banden sind 338, 308 und 282 Hz, ihre Intensitäten verhalten sich wie 1:0.98:0.46. Eine Auflösung der Banden in Einzellinien gelang nicht.

Die ziemlich komplizierte Struktur des Protonenresonanzspektrums wird durch die kernmagnetische Nichtäquivalenz der drei  $\text{PH}_3$ -Gruppen bedingt: Es liegt das  $\text{X}_3\text{X}'_3\text{X}''_3$ -Teilspektrum eines  $\text{AA}'\text{A}''\text{XX}'\text{X}''$ -Spinsystems vor. Die praktisch gleichen chemischen Verschiebungen der PH-Protonen von (2) und *cis*-( $\text{PH}_3$ ) $_2\text{Cr}(\text{CO})_4$  ( $\tau = 6.26$  in  $\text{CDCl}_3$  [9]) lassen auf sehr ähnliche elektronische Verhältnisse der Cr-P-H $_3$ -Bindung schließen. Die Annahme, daß in (2) auch ähnliche Kopplungskonstanten zwischen H und P wie in *cis*-( $\text{PH}_3$ ) $_2\text{Cr}(\text{CO})_4$  auftreten sollten, scheint plausibel.

#### Arbeitsvorschrift:

100 mg (0.33 mmol) reines (1), nach [6] aus  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  dargestellt, wurden in 30 ml Cyclohexan suspendiert und bei Raumtemperatur unter reinem  $\text{PH}_3$  (ca. 800 Torr) intensiv gerührt. Bereits nach 10 min war eine Farbänderung von orangegelb nach blaßgelb vollständig; (2) setzte sich als feiner, blaßgelber Niederschlag ab. Von größeren Mengen (1) ausgehend, dauert die Umsetzung entsprechend länger, da der Bodenkörper von (1) wegen dessen geringer Löslichkeit nur langsam reagiert.

Zur Reinigung wurde (2) auf einer G $_4$ -Fritte gesammelt, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und anschließend 2 Std. bei 0°C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute (roh): 70 mg (88%). Die Feinreinigung kleiner Mengen von (2) gelang bei raschem Arbeiten durch Bereiten einer bei 25°C gesättigten Hexanlösung des Rohprodukts (ca. 12 mg (2)/100 ml Hexan), Filtration über Filterwatte, Einengen des Filtrats im Wasserstrahlvakuum auf 1/3 des Volumens und Abkühlen auf 0°C; nach Dekantieren, Waschen mit kaltem Pentan und Trocknen im Hochvakuum erhielten wir so analysenreines (2) vom Zers.P. 133–137°C. Sauerstoff und Feuchtigkeit müssen dabei ausgeschlossen bleiben. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist (2) sehr wenig, in Äther mäßig gut, in Dimethoxyäthan, Tetrahydrofuran und Aceton recht gut löslich; in Lösung tritt jedoch, besonders bei Erwärmung und Lichteinwirkung, rasch Zersetzung ein. (2) sublimiert bei 50–60°C langsam unter geringer Zersetzung. Mol.-Gew. (massenspektrometrisch): 238.

Eingegangen am 17. Februar 1969 [Z 969]

[\*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. E. Louis und Dr. C. G. Kreiter  
Anorganisch-Chemisches Laboratorium  
der Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*] Anmerkung bei der Korrektur (5. Mai 1969): Verbindungen dieser Art wurden inzwischen auch von anderer Seite erhalten; E. L. Muttarties, persönliche Mitteilung; C. G. Barlow u. G. C. Holywell, J. organometallic Chem. 16, 439 (1969).

[\*\*\*] Anmerkung bei der Korrektur (5. Mai 1969): Eine inzwischen abgeschlossene Röntgenstrukturanalyse von (2) bestätigt dies; G. Huttner u. S. Schelle, noch unveröffentlicht.

[1] 5. Mitteilung über Übergangsmetall-Phosphin-Komplexe. — 4. Mitteilung s. [4].

[2] E. O. Fischer, E. Louis u. R. J. J. Schneider, Angew. Chem. 80, 122 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 136 (1968).

[3] E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, E. Moser u. J. Müller, J. organometallic Chem. 14, 9 (1968); F. Klanberg u. E. L. Muttarties, J. Amer. chem. Soc. 90, 3296 (1968); E. Moser u. E. O. Fischer, J. organometallic Chem. 15, 157 (1968).

[4] E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt u. J. Müller, Chem. Ber., im Druck.

[5] J. M. Campbell u. F. G. A. Stone, Angew. Chem. 81, 120 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 140 (1969).

[6] R. Prinz u. H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 93 (1967).

[7] E. Deckelmann, Diplomarbeit, Technische Hochschule München 1968.

[8] H. Werner, R. Prinz u. E. Deckelmann, Chem. Ber. 102, 95 (1969).

[9] E. Moser u. E. O. Fischer [3].

## Assoziation im festen Zustand von Bis(trimethylsilyl)amidolithium und Methyltrimethylsilanolatoberyllium

Von D. Mootz, A. Zinnius und B. Böttcher[\*]

Bis(trimethylsilyl)amidolithium,  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLi}$  — seit 1961 bekannt [1] und heute ein vielseitiges Reagens in der präparativen anorganischen Chemie [2] — ist in Lösung dimer, im festen Zustand dagegen trimer, wie wir durch eine Kristallstrukturanalyse zeigen konnten.

Aus Petroläther erhaltene Kristalle [3] gehören zur Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$  mit zwölf Monomeren pro Elementarzelle. Die hierdurch bereits nahegelegte trimere Einheit wurde durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse mit über 3000 photographischen Daten bestätigt: Drei kristallographisch unabhängige Monomere sind assoziiert unter Bildung eines planaren Sechsrings mit alternierenden Stickstoff- und Lithiumatomen. Die in Abbildung 1 wiedergegebenen Bindungsparameter sind Mittelwerte über gering und meistens nicht signifikant streuende, chemisch äquivalente Einzelabstände und -winkel.

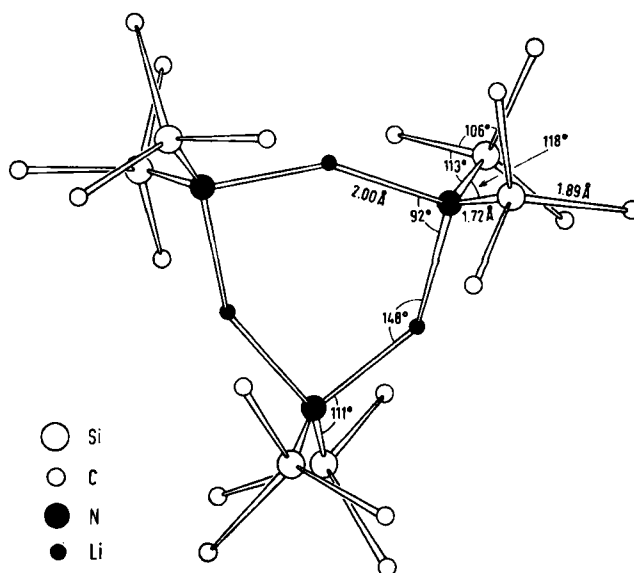


Abb. 1. *cyclo*-Tris[bis(trimethylsilyl)amidolithium]-Molekül mit Bindungslängen und -winkeln. Die geschätzten Standardabweichungen betragen 0.02 bis 0.05 Å bzw. 1 bis 2°.

Ein Vergleich mit den kürzlich untersuchten Strukturen von  $\{[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}\}_3\text{Fe}$  (Kristallstrukturanalyse [4]) und  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$  (Elektronenbeugung [5]) zeigt ähnliche Werte für die Si-N-Bindungsabstände und ein deutliches Minimum des SiNSi-Bindungswinkels bei der hier bestimmten Struktur mit Onium-Konfiguration des Stickstoffatoms:

	$\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\}$	$\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\}\text{Fe}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$
Si-N	1.72 Å	1.731 Å	1.735 Å
$\angle$ SiNSi	118°	121.2°	125.5°

Me =  $\text{CH}_3$

Bei der Umsetzung von Trimethylsilanol mit Dimethylberyllium entsteht eine Verbindung<sup>[6]</sup>, die aus Petroläther in der Raumgruppe C<sub>2/c</sub> kristallisiert. Die Pattersonfunktion mit ca. 900 auf einem Einkristalldiffraktometer gemessenen Daten erlaubte die Lokalisierung von zwei unabhängigen Siliciumatomen. Eine hiermit phasierte Elektronendichtefunktion ergab ein tetrameres Molekül der Formel [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOBeCH<sub>3</sub>]<sub>4</sub> mit cubanaloger Struktur, die durch Verfeinerung bestätigt werden konnte. Die Sauerstoff- und Berylliumatome bilden abwechselnd die Ecken eines nur ganz wenig verzerrten Würfels (Abb. 2); die Bindungen O—Si und Be—C liegen auf dessen nach außen verlängerten Raumdiagonalen. Eine zweizählige Symmetrieachse der Raumgruppe geht durch die Mitte des Moleküls parallel zu den in der Abbildung ungefähr vertikalen Würfelfanten.

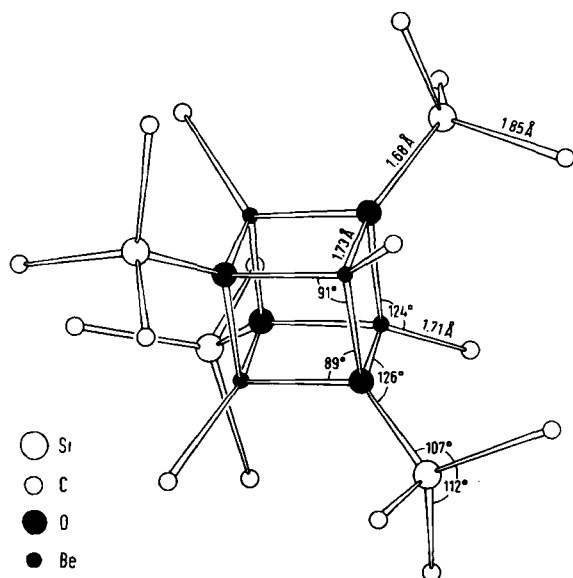


Abb. 2. *closo*-Tetrakis(methyltrimethylsilanolatoberyllium)-Molekül mit Bindungslängen und -winkeln. Die geschätzten Standardabweichungen betragen 0.01 bis 0.02 Å und 1°.

Die kristallographisch unabhängigen, aber chemisch äquivalenten Bindungsparameter weichen in keinem Fall signifikant von den angegebenen Mittelwerten ab. Der Be—O-Abstand ist mit 1.73 Å deutlich länger als in Berylliumoxid<sup>[7]</sup> (1.65 Å). Dies resultiert aus der Abstoßung zwischen den großen Sauerstoffatomen, deren Abstand voneinander im Würfel auch so noch erheblich kleiner ist (2.47 Å) als in der offeneren tetraedrischen BeO-Struktur (2.70 Å).

Die von uns bestimmte Struktur ist das erste gesicherte Beryllium-Sauerstoff-Cuban. Ähnliche Strukturen wurden für [ROBeCH<sub>3</sub>]<sub>4</sub> mit R = Benzyl und Phenyl diskutiert<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 27. Februar 1969 [Z 970]

[\*] Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Min. A. Zinnius und Dipl.-Chem. B. Böttcher  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität  
33 Braunschweig, Pockelstraße 4  
und Abteilung für Röntgenstrukturanalyse  
im Institut für Molekulare Biologie, Biophysik und Biochemie  
3301 Stöckheim über Braunschweig, Mascheroder Weg 1

[1] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

[2] U. Wannagat, Hauptvortrag auf dem II. Int. Sympos. über die Chemie siliciumorganischer Verbindungen, Bordeaux 1968.

[3] Wir danken Herrn Dozent Dr. Bürger für Kristalle der Lithiumverbindung.

[4] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse u. P. F. Rodesiler, Chem. Commun. 1969, 14.

[5] A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, J. J. Monaghan, B. J. Aylett u. I. A. Ellis, Chem. Commun. 1968, 909.

[6] U. Wannagat u. B. Böttcher, noch nicht veröffentlicht.

[7] G. A. Jeffrey, G. S. Parry u. R. L. Mozzi, J. chem. Physics 25, 1024 (1956).

[8] N. A. Bell u. G. E. Coates, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1069; G. E. Coates u. M. Tranah, ibid. A 1967, 236.

## Stabile Salze mit den ungewöhnlichen Anionen [Fe(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>3-</sup> und [Fe(CN)<sub>5</sub>NOH]<sup>2-</sup>

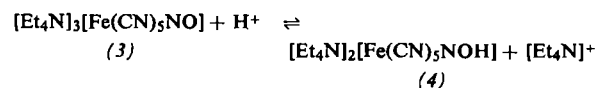
Von R. Nast und J. Schmidt[\*]

Dieschon vor einiger Zeit postulierten Anionen [Fe(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>3-</sup> und [Fe(CN)<sub>5</sub>NOH]<sup>2-</sup><sup>[1]</sup> können durch Reduktion von Na<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] (1) mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Wir stellten erstmals die bei -70°C schwerlösliche, luftempfindliche, ockergelbe Verbindung Trinatrium-pentacyanonitrosylferrat-2-Ammoniak, Na<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] · 2 NH<sub>3</sub> (2) dar, die – wie IR-spektroskopisch verfolgt werden kann – oberhalb etwa -30°C entsprechend



disproportioniert.

Aus den braunen Lösungen dieser Verbindung in flüssigem NH<sub>3</sub> bei -40°C fallen bei Zusatz von [Et<sub>4</sub>N]Cl (Et = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) goldbraune, bei Raumtemperatur stabile Kristalle von [Et<sub>4</sub>N]<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] (3) aus. Mit [Ph<sub>4</sub>X]Cl (Ph = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) erhielten wir jedoch blaue, ebenfalls stabile Verbindungen der Zusammensetzung [Ph<sub>4</sub>X]<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NOH] ((5): X = P, (6): X = As). Auch (3) liegt in protonenaktiven organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril im temperaturabhängigen Gleichgewicht



vor. Nach Zusatz von Essigsäure kann mit Äther das blaue, stabile Salz (4) ausgefällt werden.

Sämtliche beständigen Komplexe sind paramagnetisch mit  $\mu \approx 1.75$  BM. Die UV-Absorptionen von ca. 4000 und 6050 Å für die braunen bzw. blauen Anionen stimmen mit den in der Literatur<sup>[1]</sup> angegebenen Werten überein.

Tabelle 1. Valenzschwingungen (cm<sup>-1</sup>) der Komplexe (1)–(6).

	$\nu_{\text{NO}}$	$\nu_{\text{CN}}$	$F_{\text{NO}}$ [a]	$N_{\text{NO}}$ [b]
(1) · 2 H <sub>2</sub> O	1935	2142–2170	16.5	2.2 (KBr)
(2)	1608	2095; 2110 Sch	11.4	1.6 (Nujol)
(3)	1568	2075	10.9	1.6 (Nujol)
(4)	1746	2100; 2110 Sch	13.4	1.8 (Nujol)
(5)	1741	2110; 2120 Sch	13.4	1.8 (H <sub>3</sub> CCN)
(6)	1742	2103; 2110 Sch	13.4	1.8 (Nujol)

[a]  $F_{\text{NO}}$  (mdyn/Å): VFF-Kraftkonstante, bei -NOH ohne Berücksichtigung des Protons.

[b]  $N_{\text{NO}}$ : Bindungsordnung nach H. Siebert.

Die Abnahme der NO-Bindungsordnung um ca. 0.6 (s. Tabelle 1) beim Übergang von [Fe(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>2-</sup> zu [Fe(CN)<sub>5</sub>NO]<sup>3-</sup> stützt das Konzept von Manoharan und Gray<sup>[2]</sup>, wonach bei der Reduktion ein e\*-Orbital mit überwiegender  $\pi_{\text{NO}}^*$ -Charakter besetzt wird. Die Erhöhung der Bindungsordnung um ca. 0.2 bei der Protonierung scheint uns nur dann verständlich, wenn eine starke Beteiligung des H1s-Orbitals am ungepaarten e\*( $\pi_{\text{NO}}^*$ )-Elektron des Komplexes angenommen wird. Dafür spricht auch die Verschiedenheit der ESR-Spektren der blauen und braunen Anionen, die wir in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von van Voorst und Hemmerich<sup>[1]</sup> fanden. Demnach müßte das Proton unter Beteiligung des ungepaarten Elektrons in einem noch ungeklärten Bindungstyp an die NO-Gruppe gebunden sein. Eine FeCNH-Gruppierung kann aufgrund der IR-Spektren und der chemischen Reaktionen ausgeschlossen werden.