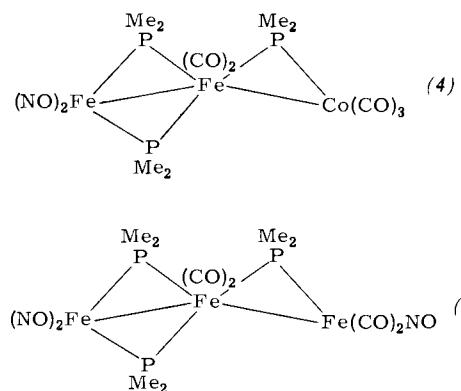


Die Umsetzung führte jedoch nicht zu (3), sondern als Folge von Umlagerungs- und Austauschreaktionen bildeten sich mehrere einfache Komplexe sowie die beiden neuen Drei-kernkomplexe (4) und (5).



Die kristallographischen Daten^[3] und Moleküldimensionen von (4) und (5) sind fast identisch. Es liegt hier also der seltene Fall vor, daß zur Identifizierung der Verbindungen den Analysen und Spektren^[4] eine größere Bedeutung kommt als der Strukturbestimmung. Wichtigstes Strukturmerkmal von (4) und (5) sind die sequentiellen Metall-Metall-Bindungen, die am zentralen Eisenatom einen Valenzwinkel von 160° einschließen, und die drei brückenbildenden Dimethylphosphido-Liganden (Abb. 1).

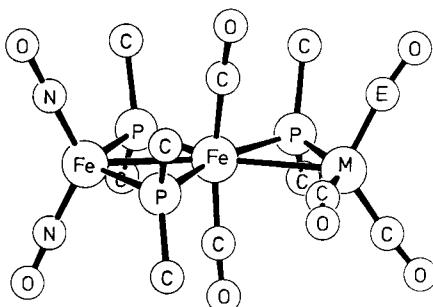


Abb. 1. Molekülstrukturen der dreikernigen Komplexe (4) [$M = Co$, $E = C$; $Fe-Fe = 2.67$, $Fe-M = 2.66 \text{ \AA}$] und (5) [$M = Fe$, $E = N$; $Fe-Fe = 2.66$, $Fe-M = 2.71 \text{ \AA}$].

Neutrale Dreikernkomplexe mit zwei aufeinanderfolgenden basenverbrückten Metall-Metall-Bindungen sind unseres Wissens bisher unbekannt. Die Stabilisierung von (4) und (5) scheint darin begründet, daß der durch die Brückennatome hervorgerufene Elektronenreichtum, der die Metall-Metall-Bindungen schwächt^[5], durch die guten π -Acceptor-Liganden CO und NO aufgefangen wird, während es in anderen Komplexen dieser Art^[5, 6] dazu positiver Ladungen und 16-Elektronen-Zentralatome bedarf. Außergewöhnlich ist auch, daß in (4) und (5) alle drei Metallatome eine andere Koordination besitzen.

Das Ausbleiben der Bildung von (3) führen wir wie in anderen Fällen^[7] darauf zurück, daß dieser Komplex eine zu offene Ligandensphäre aufweisen würde und somit energetisch ungünstig gegenüber einfacheren ligandenreichereren Komplexen ist. Andererseits ist die geringe Ligandenanzahl eine

notwendige Voraussetzung zur Aggregation, wie sie in der Bildung von (4) und (5) beobachtet wird. Der Aufbau phosphor-verbrückter Cluster sollte deshalb mit (1) und (2) und noch ligandenärmeren Reaktionspartnern möglich sein.

Arbeitsvorschrift

Ein Gemisch aus 2.5 g (12 mmol) (1) und 2.0 g (11 mmol) (2) wird ohne Lösungsmittel 2d gerührt, wobei sich 170 cm³ Gas (Propen, Kohlenmonoxid) entwickeln. Nach Abkondensieren von 1.3 g (70 %) Co(NO)(CO)₃ chromatographiert man an Kieselgel. Elution mit Cyclohexan ergibt zunächst nacheinander (CO)₄Fe(μ-PMe₂)Co(CO)₃, [(CO)₃Fe-μ-PMe₂]₂ und [(NO)₂Fe-μ-PMe₂]₂. Aus der mit Benzol/Cyclohexan (1:3) eluierten vierten, rotvioletten Fraktion werden nach Umkristallisation aus Benzol 420 mg (13 %) braunes (4), Fp = 182°C, erhalten. Die fünfte, braune Fraktion liefert aus Hexan 15 mg (0.7 %) braunes (5), Fp = 162°C.

Eingegangen am 20. Mai 1977 [Z 744]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63105-21-5 / (2): 12144-85-3 / (3): 63133-65-3 / (4): 63105-22-6 /

(5): 63105-23-7 / (CO)₄Fe(μ-PMe₂)Co(CO)₃: 62589-30-4 /

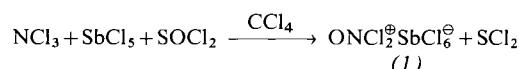
$[(CO)_3Fe-\mu-PMe_2]_2$: 14871-43-3 / $[(NO)_2Fe-\mu-PMe_2]_2$: 63105-24-8.

- [1] E. Keller, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 430 (1977); H. J. Langenbach, H. Vahrenkamp, ibid. 110, 1195, 1206 (1977); H. J. Langenbach, E. Keller, H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 89, 197 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 188 (1977).
 - [2] B. C. Benson, R. Jackson, K. K. Joshi, D. T. Thompson, Chem. Commun. 1968, 1506.
 - [3] Beide triklin, P1, $Z=1$. (4): $a=8.479(9)$, $b=9.482(13)$, $c=8.482(6)\text{\AA}$, $\alpha=95.85(9)$, $\beta=112.00(7)$, $\gamma=115.33(8)^\circ$; 1212 Reflexe, $R=0.085$. (5): $a=8.465(8)$, $b=9.479(10)$, $c=8.447(8)\text{\AA}$, $\alpha=94.81(8)$, $\beta=112.06(7)$, $\gamma=116.36(8)^\circ$; 1387 Reflexe, $R=0.083$.
 - [4] Die Komplexe wurden durch C-, H-, N- und Metallanalysen charakterisiert. ^1H - und ^{31}P -NMR-, IR- und Massenspektren liegen vor. Besonders informativ sind die ^{31}P -NMR-Spektren, die ein ABX-System zeigen.
 - [5] R. J. Haines, R. Mason, J. A. Zubietta, C. R. Nolte, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 990.
 - [6] W. E. Douglas, M. L. H. Green, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 1796.
 - [7] W. Ehrl, H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 63, 389 (1973).

Dichloronitronium-hexamethoxyantimonat, $\text{ONCl}_2^{\oplus}\text{SbCl}_6^{\ominus}$

Von Kurt Dehnicke, Henning Aeissen, Marianne Kölmel und Joachim Strähle^[]*

Das mit Phosgen isoelektronische Dichloronitronium-Ion war bisher nicht bekannt. Wir erhielten dieses Kation jetzt in Form seines Hexachloroantimonats bei der Reaktion von Stickstofftrichlorid mit Antimonpentachlorid in Anwesenheit von Sulfurylchlorid:

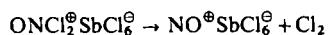


Das Salz (1) bildet glänzende, blaßgelbe, in CCl_4 schwerlösliche, hygroskopische Kristalle, die bis 145°C stabil sind. Die Vakuumthermolyse ergibt unter Chlorabspaltung Nitrosyl-hexachloroantimonat:

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke [+], Dipl.-Chem. H. Aeissen
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

Lamberg, D-3500 Marburg
Prof. Dr. J. Strähle, M. Kölbel
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[+] Korrespondenzautor.



Wir haben (1) durch Elementaranalyse, IR- und Raman-Spektrum sowie durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Es ist die erste NCl_2 -Verbindung mit fünfwertigem Stickstoff.

Die Kristallstruktur (1817 symmetrieeunabhängige Reflexe, $R = 4.26\%$)^[1] besteht aus nahezu unverzerrten SbCl_6^{\ominus} -Oktaedern und fast völlig planaren ONCl_2^{\oplus} -Ionen (maximale Abweichung von der Ebene 0.038 Å). Die Elementarzelle enthält zwei symmetrieeunabhängige Kationensorten, die sich nur innerhalb der Standardabweichungen voneinander unterscheiden (Tabelle 1).

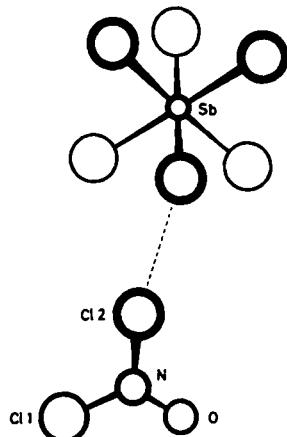


Abb. 1. Darstellung eines Ionenpaares $\text{NOCl}_2^{\oplus}\text{SbCl}_6^{\ominus}$ in Projektion parallel [100]. Die in der Elementarzelle enthaltenen symmetrieeunabhängigen Ionenpaare unterscheiden sich nur geringfügig. Gezeigt wird deshalb lediglich das Kation vom Typ II mit dem zugehörigen Anion.

Tabelle 1. Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] des ONCl_2^{\oplus} -Ions.

Abstände, Winkel	Typ I	Typ II
N—O	1.30 (2)	1.32 (2)
N—Cl1	1.61 (2)	1.64 (2)
N—Cl2	1.72 (2)	1.69 (2)
Cl1—Cl2	2.857 (7)	2.851 (7)
O—Cl1	2.570 (15)	2.605 (16)
O—Cl2	2.599 (16)	2.590 (16)
Cl1—N—Cl2	118 (1)	118 (1)
O—N—Cl1	124 (2)	124 (1)
O—N—Cl2	118 (1)	119 (1)

Der NO-Abstand in ONCl_2^{\oplus} liegt mit 1.31 Å etwa zwischen den Abständen einer NO-Doppelbindung (NO-Gas: 1.151 Å)^[2] und einer NO-Einfachbindung ($\text{H}_2\text{N—OH}$: 1.47 Å)^[3], was gegenüber OCCl_2 (CO-Abstand = 1.166 Å)^[4a] einer deutlichen Abschwächung des π -Bindungsanteils entspricht. Andererseits sind die NCl-Abstände mit im Mittel 1.665 Å auffällig kurz im Vergleich zu NCl_3 (1.75 Å)^[5] und N-Chlorsuccinimid (1.69 Å)^[6], so daß der NCl-Bindung ein π -Bindungsanteil zukommt. Bemerkenswert sind die unterschiedlich großen Bindungslängen N—Cl1 und N—Cl2 (1.63 bzw. 1.71 Å), die für das ONCl_2^{\oplus} -Ion C_s -Symmetrie bewirken. Sie haben ihre Ursache in einer Kation-Anion-Wechselwirkung, wie sie in Abbildung 1 angedeutet ist. Das Cl-Atom der langen NCl-Bindung kommt einem der Cl-Atome des SbCl_6^{\ominus} -Ions im Mittel bis auf 3.33 Å nahe – eine Distanz, die geringer ist als der van-der-Waals-Abstand (3.5–3.6 Å) und einem Ionenpaar entspricht. Der Effekt ist vergleichbar mit den intermolekularen Cl···Cl-Wechselwirkungen, wie sie in

den Kristallstrukturen von Cl_2 (3.34 Å)^[7], NCl_3 (3.37 und 3.42 Å)^[8] und Cl_3VNCI (3.25 Å)^[8] beobachtet werden.

Das Schwingungsspektrum von (1) ist in Einklang mit den kristallographischen Befunden (Tabelle 2). Für das SbCl_6^{\ominus} -Ion erscheinen die bei O_h -Symmetrie zu erwartenden Banden [Raman: 330 (A_{1g}), 278 (E_g), 171 cm^{-1} (F_{2g}); IR: 347 cm^{-1} (F_{1u})].

Tabelle 2. Raman-Spektrum des ONCl_2^{\oplus} -Ions.

ν [cm ⁻¹]	Int.	Zuordnung
1650 (IR)	m	ν_{NO}
747	m	$\nu_{\text{as}}\text{NCl}_2$
635	m	$\nu_{\text{s}}\text{NCl}_2$
420	w-m	δ_{ONCl}
220	vw	δ_{NCl_2}

Entsprechend des gegenüber der CO-Bindung in Phosgen ($\nu_{\text{CO}} = 1827 \text{ cm}^{-1}$)^[4b] abgeschwächten π -Bindungsanteils der NO-Bindung beobachten wir die NO-Valenzschwingung des ONCl_2^{\oplus} -Ions bei 1650 cm^{-1} , was den Verhältnissen des ONF_3 -Moleküls (1690 cm^{-1})^[9] nahekommt. Die wegen des π -Bindungsanteils der NCl-Bindung zu erwartende kurzwellige Verschiebung der NCl-Valenzschwingungen im Vergleich zu den CCl-Schwingungen von OCCl_2 ($\nu_{\text{as}} = 849$, $\nu_{\text{s}} = 569 \text{ cm}^{-1}$)^[4b] äußert sich nur bei der Schwingung des symmetrischen Typs, während die des asymmetrischen Typs als Folge der Kation-Anion-Wechselwirkung Brückencharakter besitzt und demgemäß mit 747 cm^{-1} deutlich langwelliger auftritt als im Phosgenmolekül.

Eingegangen am 27. Mai 1977 [Z 751]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63163-43-9.

- [1] Kristalldaten: Monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/c$, $a = 9.870(2)$, $b = 11.390(4)$, $c = 21.783(6)$, $\beta = 102.14(2)^\circ$, $Z = 8$. Einkristalldiffraktometer CAD 4 (Enraf Nonius, Delft), Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator.
- [2] N. L. Nichols, C. D. Hause, R. H. Noble, J. Chem. Phys. 23, 57 (1955).
- [3] E. A. Meyers, W. N. Lipscomb, Acta Crystallogr. 8, 853 (1955).
- [4] a) B. Zaslow, M. Atoji, W. N. Lipscomb, Acta Crystallogr. 5, 833 (1952); b) J. Overend, J. C. Evans, Trans. Faraday Soc. 55, 1817 (1959).
- [5] H. Hartl, J. Schöner, J. Jander, H. Schulz, Z. Anorg. Allg. Chem. 413, 61 (1975).
- [6] R. N. Brown, Acta Crystallogr. 14, 711 (1961).
- [7] R. L. Collin, Acta Crystallogr. 5, 431 (1952).
- [8] J. Strähle, H. Bärnighausen, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 325 (1968).
- [9] N. Bartlett, J. Passmore, E. J. Wells, Chem. Commun. 1966, 213.

Synthese *N*-geschützter ω -Aminosäuren mit Hilfe von Stannylaziden

Von Hans R. Kricheldorf, Gerd Schwarz und Jürgen Kaschig^[*]

Carbonsäure-chloride, -anhydride und -thioanhydride lassen sich mit Stannylaziden zu Isocyanaten umsetzen. Stannylazide addieren sich aber auch an Isocyanate unter Bildung leicht zersetlicher *N*-Stannylcarbamoyl-azide. Diese Nebenreaktion wird vermieden, wenn man die Stannylazide z. B. mit äquimolaren Mengen an Dicarbonsäure-anhydriden zunächst bei 25–35°C acyliert und die resultierenden Acylazide (1) anschließend dem Curtius-Abbau unterwirft. Auf diese Weise bilden sich die ω -Isocyanatocarbonsäure-stannylester (2) nahezu quantitativ. Da Stannylester im Gegensatz zu Silylestern nicht alkoholyseempfindlich sind, lassen sich Alkohole

[*] Dr. H.-R. Kricheldorf, Dipl.-Chem. G. Schwarz, Dipl.-Chem. J. Kaschig
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
Stefan-Meier-Straße 31, D-7800 Freiburg