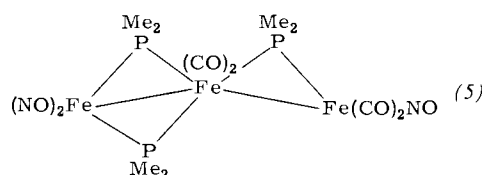
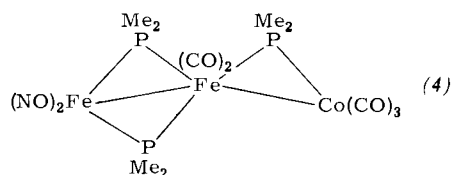


Die Umsetzung führte jedoch nicht zu (3), sondern als Folge von Umlagerungs- und Austauschreaktionen bildeten sich mehrere einfache Komplexe sowie die beiden neuen Dreikernkomplexe (4) und (5).



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 zukommt 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 Dime-thylphosphido-Liganden (Abb. 1).

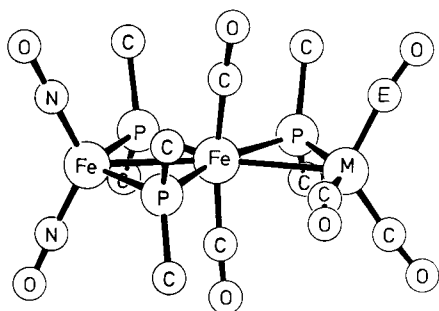


Abb. 1. Molekülstrukturen der dreikernigen Komplexe (4) [M=Co, E=C; Fe—Fe=2.67, Fe—M=2.66 Å] und (5) [M=Fe, E=N; Fe—Fe=2.66, Fe—M=2.71 Å].

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 Brückenatome 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 ligandenreicheren Komplexen ist. Andererseits ist die geringe Ligandenzahl 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 2 d 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:

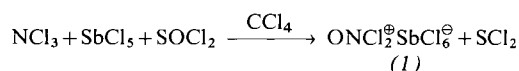
(1): 63105-21-5 / (2): 12144-85-3 / (3): 63133-65-3 / (4): 63105-22-6 / (5): 63105-23-7 / (CO)₄Fe(μ -PMe₂)Co(CO)₃: 62589-30-4 / [(CO)₃Fe- μ -PMe₂]₂: 14871-43-3 / [(NO)₂Fe- μ -PMe₂]₂: 63105-24-8.

- [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) Å, α =95.85(9), β =112.00(7), γ =115.33(8)°; 1212 Reflexe, R=0.085. (5): a=8.465(8), b=9.479(10), c=8.447(8) Å, α =94.81(8), β =112.06(7), γ =116.36(8)°; 1387 Reflexe, R=0.083.
- [4] Die Komplexe wurden durch C-, H-, N- und Metallanalysen charakterisiert. ¹H- und ³¹P-NMR-, IR- und Massenspektren liegen vor. Besonders informativ sind die ³¹P-NMR-Spektren, die ein ABX-System zeigen.
- [5] R. J. Haines, R. Mason, J. A. Zubieta, 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-hexachloroantimonat, ONCl₂⁺SbCl₆⁻

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

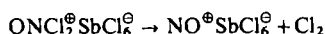
Das mit Phosgen isoelektronische Dichloronitronium-Ion war bisher nicht bekannt. Wir erhielten dieses Kation jetzt in Form seines Hexachloroantimonats bei der Reaktion von Stickstofftrichlorid mit Antimonpentachlorid in Anwesenheit von Sulfinylchlorid:



Das Salz (1) bildet glänzende, blaßgelbe, in CCl₄ schwerlösliche, hygroskopische Kristalle, die bis 145°C stabil sind. Die Vakuumthermolyse ergibt unter Chlorabspaltung Nitrosylhexachloroantimonat:

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke^[+], Dipl.-Chem. H. Aeissen
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg
Prof. Dr. J. Strähle, M. Kölmel
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 NCl₂-Verbindung mit fünfwertigem Stickstoff.

Die Kristallstruktur (1817 symmetrieeunabhängige Reflexe, R=4.26%)⁽¹⁾ besteht aus nahezu unverzerrten SbCl₆[⊖]-Oktaedern und fast völlig planaren ONCl₂[⊕]-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).

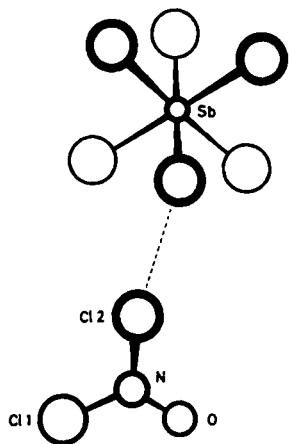


Abb. 1. Darstellung eines Ionenpaares NOCl₂[⊕]SbCl₆[⊖] in Projektion parallel [100]. Die in der Elementarzelle enthaltenen symmetrieeunabhängigen Ionenpaare unterscheiden sich nur geringfügig. Gezeigt wird deshalb lediglich das Kation vom Typ II mit dem zugehörigen Anion.

Tabelle 1. Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°] des ONCl₂[⊕]-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 ONCl₂[⊕] liegt mit 1.31 Å etwa zwischen den Abständen einer NO-Doppelbindung (NO-Gas: 1.151 Å)⁽²⁾ und einer NO-Einfachbindung (H₂N—OH: 1.47 Å)⁽³⁾, was gegenüber OCCL₂ (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 NCl₃ (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 ONCl₂[⊕]-Ion C_{2v}-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 SbCl₆[⊖]-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 Cl₂ (3.34 Å)⁽⁷⁾, NCl₃ (3.37 und 3.42 Å)⁽⁵⁾ und Cl₃VNCl (3.25 Å)⁽⁸⁾ beobachtet werden.

Das Schwingungsspektrum von (1) ist in Einklang mit den kristallographischen Befunden (Tabelle 2). Für das SbCl₆[⊖]-Ion erscheinen die bei O_h-Symmetrie zu erwartenden Banden [Raman: 330 (A_g), 278 (E_g), 171 cm⁻¹ (F_{2g}); IR: 347 cm⁻¹ (F_{1u})].

Tabelle 2. Raman-Spektrum des ONCl₂[⊕]-Ions.

$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Int.	Zuordnung
1650 (IR)	m	νNO
747	m	ν _{as} NCl ₂
635	m	ν _s NCl ₂
420	w-m	δONCl
220	vw	δNCl ₂

Entsprechend des gegenüber der CO-Bindung in Phosgen (νCO = 1827 cm⁻¹)^(4b) abgeschwächten π-Bindungsanteils der NO-Bindung beobachten wir die NO-Valenzschwingung des ONCl₂[⊕]-Ions bei 1650 cm⁻¹, was den Verhältnissen des ONF₃-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 OCCL₂ (ν_{as} = 849, ν_s = 569 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 P2₁/c, a = 9.870(2), b = 11.390(4), c = 21.783(6) Å, β = 102.14(2)°, Z = 8. Einkristalldiffraktometer CAD 4 (Enraf Nonius, Delft), Mo-Kα-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 zersetzlicher N-Stannylcarbonyl-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 Alko-

[*] 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