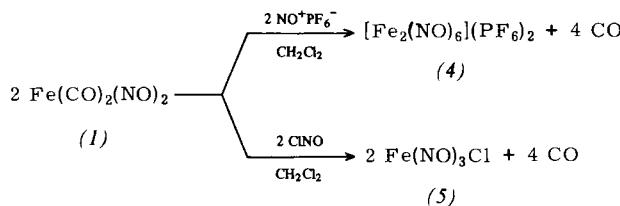
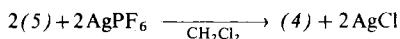


Bei einem Versuch zur Darstellung von (2) haben wir den neutralen Komplex (1) mit NO^+PF_6^- umgesetzt. Bereits ein Unterschluß des Nitrosylsalzes bewirkt jedoch Abspaltung beider CO-Liganden von (1), und es entsteht das tiefgrüne Salz $[\text{Fe}_2(\text{NO})_6](\text{PF}_6)_2$ (4). Diese Oxidation von (1) entspricht formal der bekannten^[1] Bildung des einkernigen Komplexes $\text{Fe}(\text{NO})_3\text{Cl}$ (5) aus (1) und Nitrosylchlorid.

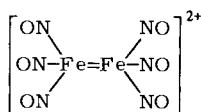


Die neue Verbindung (4) ist auch durch Halogenid-Abspaltung aus (5) erhältlich:



Besonders bemerkenswert erscheint die Reaktion von Eisenpulver mit NO^+PF_6^- in Nitromethan, die – auch ohne Zufuhr von NO-Gas – zu (4) führt.

Für das Kation des grünen Salzes (4) nehmen wir eine zweikernige Struktur an, bei der die Eisenatome Edelgaskonfiguration erreichen:



Diese Struktur ist in Einklang mit den experimentellen Befunden an Nitromethan-Lösungen von (4):

- Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt Diamagnetismus an.
 - Die Äquivalentleitfähigkeit ($A_e = 148 \pm 2 \text{ cm}^2/\Omega \cdot \text{mol}$ der 10^{-3} M Lösung bei -25.5°C) liegt in dem für 2:1-Elektrolyte typischen Bereich (150 – $180 \text{ cm}^2/\Omega \cdot \text{mol}$)^[2].
 - Das Mößbauer-Spektrum^[3] einer eingefrorenen Lösung ($\delta = 0.33 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 0.49 \text{ mm/s}$ rel. Fe-Metall; -196°C) lässt nur eine Sorte von Eisenatomen erkennen.
 - Das IR-Spektrum gibt keine Hinweise auf brückenbildende Nitrosyl-Liganden. Das Muster der beiden NO-Valenzabsorptionen entspricht der Erwartung für terminale Gruppen (A + E). Es lässt sich jedoch nicht entscheiden, ob die NO-Liganden der beiden $[\text{Fe}(\text{NO})_3]$ -Kationenhälften auf Lücke (Symmetrie D_{3d}) oder auf Deckung (Symmetrie D_{3h}) angeordnet sind.

Das Salz (4) ist nur unterhalb -20°C beständig. Es läßt sich in polaren Solventien handhaben, die keine koordinativen Eigenschaften besitzen (CH_2Cl_2 , CHCl_3); in Nitromethan ist es besonders gut löslich. Bei Zugabe von Tetraalkylammonium-

Tabelle 1. IR-Spektren in Nitromethan-Lösung (in cm^{-1}).

$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$	(1)	$\nu(\text{NO})$	1805 s, 1765 s;
		$\nu(\text{CO})$	2095 s, 2043 s
$[\text{Fe}_2(\text{NO})_6](\text{PF}_6)_2$	(4)		1937 w, 1828 s
$\text{Fe}(\text{NO})_3\text{Cl}$	(5)		1898 w, 1790 s
$[\text{Fe}(\text{NO})_3\text{PPh}_3]\text{PF}_6$	(6)		1919 m, 1828 s
$[\text{Fe}(\text{NO})_3\text{PMe}_3]\text{PF}_6$	(7)		1917 m, 1824 s

numhalogeniden, $\text{NR}_4^+ \text{X}^-$, treten im IR-Spektrum sofort die charakteristischen $\nu(\text{NO})$ -Banden^[4] von $\text{Fe}(\text{NO})_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) auf. Phosphane bilden mit (4) Addukte des Typs $[\text{Fe}(\text{NO})_3\text{L}] \text{PF}_6^-$, die sich wie 1:1-Elektrolyte verhalten (z. B. (6), $\text{L} = \text{PPh}_3$; $A_{\text{e}} = 82 \text{ cm}^2/\Omega \cdot \text{mol}$ in CH_3NO_2 bei -25.5°C).

Kationische Nitrosylmetall-Komplexe sind für katalytische Untersuchungen interessant^[5]. Hexanitrosyldiesen(2+) ist das erste Beispiel eines binären Nitrosylmetall-Kations.

Arbeitsvorschrift^[6]

(4): Zu 0.52 g (3 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ in 20 ml Dichlormethan gibt man 0.77 g (4.4 mmol) $\text{NO}^+ \text{PF}_6^-$, röhrt 2 h (Gasentwicklung), kühlt dann auf -30°C und filtriert unter N_2 -Druck über eine gekühlte (-30°C) Fritte. Der dunkelgrüne, aus (4) und unverändertem $\text{NO}^+ \text{PF}_6^-$ bestehende Rückstand wird noch zweimal mit je 30 ml CH_2Cl_2 ausgewaschen. Aus den vereinigten Filtraten kristallisieren bei langsamem Abkühlen auf -78°C dunkelgrüne, feinfaserige Nadeln, die mehrmals mit Pentan (-40°C) gewaschen und 3 h bei $-78^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr getrocknet werden. Ausbeute 0.08–0.10 g (ca. 10 %).

(6): Zur auf -30°C gekühlten Lösung von 0.34 g (2 mmol) (1) in 20 ml Nitromethan werden unter Rühren portionsweise 0.35 g (2 mmol) NO^+PF_6^- gegeben. Wenn die CO-Entwicklung (nach ca. 5 min) aufhört, wird eine gekühlte (-30°C) Nitromethan-Lösung von 0.54 g (2 mmol) Triphenylphosphoran zugetropft. Bei Zugabe von gekühltem Toluol kristallisieren grüne, glänzende Blättchen von (6) aus, die bei tiefer Temperatur mit Toluol und Pentan gewaschen, aus $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umkristallisiert und 3 h im Hochvakuum getrocknet werden; Zers. 118°C (im N_2 -gefüllten Röhrchen). Ausbeute 80–90 %.

Der Trimethylphosphan-Komplex $[\text{Fe}(\text{NO})_3\text{PMe}_3]\text{PF}_6$ (7) entsteht analog; Zers. 143°C.

Eingegangen am 5. April 1978 [Z 979]

- [1] P. Legzdins, J. T. Malito, Inorg. Chem. 14, 1875 (1975).
 - [2] W. J. Geary, Coord. Chem. Rev. 7, 81 (1971).
 - [3] Messungen von Dr. F. J. Litterst, Physik-Department der Technischen Universität München.
 - [4] W. Beck, K. Lottes, Chem. Ber. 98, 2657 (1965).
 - [5] I. Tkatchenko, J. Organomet. Chem. 124, C39 (1977); D. Ballivet, C. Billard, I. Tkatchenko, ibid. 124, C9 (1977); D. Ballivet, I. Tkatchenko, Inorg. Chem. 16, 945 (1977).
 - [6] Alle Operationen unter N₂-Schutz.

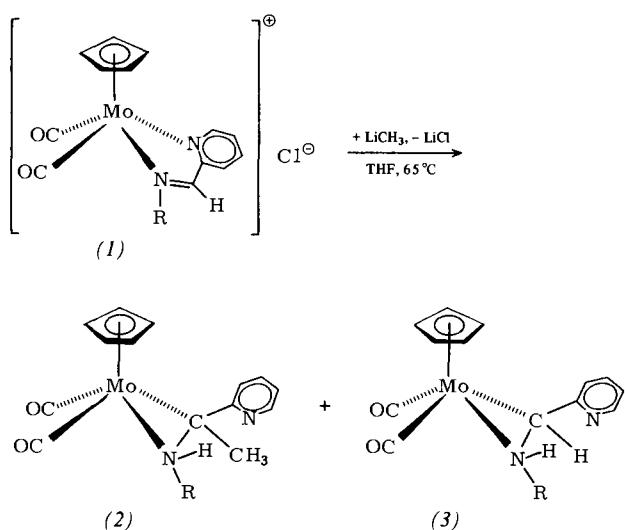
Ringverengung bei der Reaktion kationischer $C_5H_5Mo(CO)_2$ -Chelatkomplexe mit Methylolithium

Von *Henri Brunner, Heinrich Schwägerl, Joachim Wachter, George M. Reisner und Ivan Bernal*^[*]

Bei der Umsetzung von C_6H_5Li mit $[C_5H_5Mo(CO)_2NN']PF_6$ (NN' = Schiffsche Base aus 2-Pyridincarbaldehyd und (*S*)-1-Phenylethylamin) wurde bisher eine stereospezifische Phenyladdition am Azomethinkohlenstoff angenommen^[1]. Mit CH_3Li als Reaktionspartner von $[C_5H_5Mo(CO)_2NN']PF_6$ konnte nunmehr gezeigt werden, daß das im Komplex vorliegende fünfgliedrige Chelatsystem^[2] eine überraschende Ringverengung erfährt. Die anhand von IR-, 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie einer Röntgen-Strukturanalyse bewiesene Umstrukturierung des Bindungsgerüsts in (2) erfordert mehrere Einzelschritte, die formal als Austausch von

[*] Prof. Dr. H. Brunner, H. Schwägerl, Dr. J. Wachter
 Institut für Chemie der Universität
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 2
 Prof. Dr. I. Bernal, Dr. G. M. Reisner
 Chemistry Department, University of Houston
 Houston, Texas 77004 (USA)

H gegen CH₃ am Azomethinkohlenstoff, Anlagerung von H an den Iminostickstoff, Spaltung der Mo—N(Pyridin)-Bindung und Knüpfung der neuen Mo—C-Bindung unter Bildung eines dreigliedrigen Rings aufzufassen sind.



R = CH₃, C₆H₅, CH(CH₃)₂, CH₂C₆H₅, CH(CH₃)C₆H₅

Die kationischen Pyridincarbaldimin-Komplexe (1) reagieren mit CH₃Li im Überschuß zu den neutralen Verbindungen (2) und (3). Einer starken N—H-Valenzschwingung im IR-Spektrum entspricht im ¹H-NMR-Spektrum eine Kopplung NH—CH im N-Alkylrest von (2) und (3) und eine Kopplung NH—CH im Dreiring von (3), die beide bei Zusatz von D₂O zusammenbrechen. Für den in die Komplexe (2) eingebrachten Methylsubstituenten beobachtet man ein Singulett. Die strukturelle Verwandtschaft beider Komplextypen (2) und (3) wird auch in den ähnlichen ¹³C-NMR-Spektren deutlich.

Verbindung (2) mit R=CH(CH₃)C₆H₅ bildet orangegelbe, monokline Kristalle (Raumgruppe P2₁/a) mit den Zellkonstanten a=17.053(9), b=11.185(5), c=11.011(3) Å, β=104.48(3)°; V=2033.5 Å³, d_{ber}=1.44 g·cm⁻³; Z=4. Von 6364 gemessenen Reflexen (MoK_α-Strahlung, λ=0.71069 Å) wurden 3268 zur Verfeinerung der Struktur herangezogen (R-Wert 5.4%). Das dominierende Strukturelement im Molekül ist ein n²-Amino-

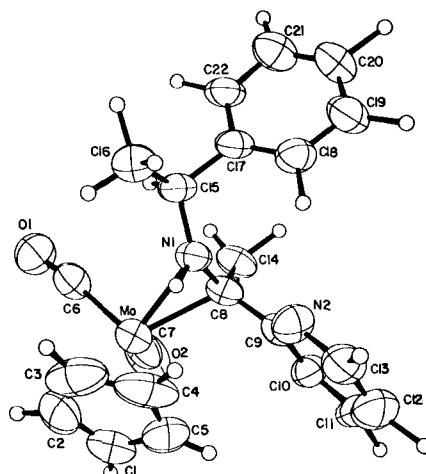


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von (2), R=CH(CH₃)C₆H₅. Bindungsängen: Mo—N1 2.178(8), Mo—C8 2.223(12), C8—N1 1.418(16), Mo—C6 1.933(12), Mo—C7 1.932(13), Mo—Cp 2.348–2.407, C—C(Phenyl- und Pyridylring) 1.381–1.415, C—N(Pyridylring) 1.356(17) und 1.344(13) Å; Bindungswinkel: N1—Mo—C8 37.6(4), N1—Mo—C6 92.3(4), C6—Mo—C7 78.4(6), C7—Mo—C8 78.9(5), Mo—N1—C8 72.9(6), Mo—C8—N1 69.5(6)°.

methyl-Ligand mit *trans*-Anordnung der großen Pyridyl- und α-Phenylethylsubstituenten. Übereinstimmend mit der ausschließlichen Bildung der *trans*-Formen tritt in den NMR-Spektren von (2) und von (3) jeder Satz von Signalen nur einfach auf.

Die Verbindungen (2) und (3) entsprechen einem bereits beschriebenen Komplextyp^[3]; Abstände und Winkel im Dreiring von (2) sind denen in (CO)₄MnCH₂NR₂^[4] vergleichbar.

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 5.6 mmol (1) in 100 ml Tetrahydrofuran tropft man bei Raumtemperatur 11.2 mmol LiCH₃ in Diethylether. Die Reaktion wird durch 30 min Erhitzen unter Rückfluß vervollständigt. Bei Chromatographie an SiO₂ wird mit Benzol zunächst [C₅H₅(CO)₃Mo]₂ eluiert, dann (2), bei Zusatz von wenig Ether auch (3). Die Produkte werden aus Ether/Pentan bei -35°C umkristallisiert. Ausbeuten (2) und (3) 3–23%, abhängig von den Substituenten R.

Eingegangen am 3. April 1978 [Z 978]

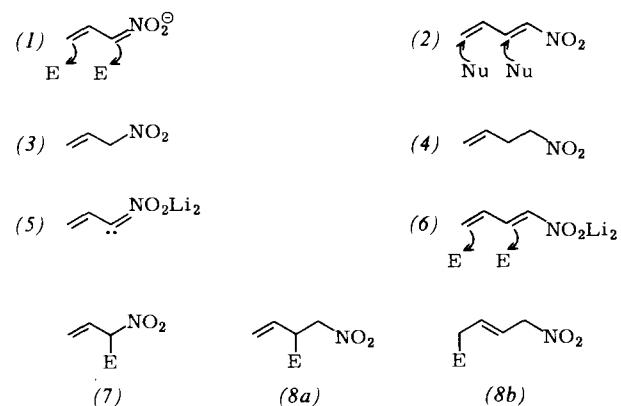
- [1] H. Brunner, J. Wachter, J. Organomet. Chem. 113, C58 (1976).
- [2] S. J. LaPlaca, I. Bernal, H. Brunner, W. A. Herrmann, Angew. Chem. 87, 379 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 353 (1975).
- [3] C. W. Fong, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 1100.
- [4] E. W. Abel, R. J. Rowley, R. Mason, K. M. Thomas, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 72; E. W. Abel, R. J. Rowley, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 1096.

Doppelte Deprotonierung von 3-Nitropropen und 4-Nitro-1-buten: Derivate ihrer Dianionen als neuartige Reagenzien zur CC-Verknüpfung

Von Dieter Seebach, Rainer Henning und Friedrich Lehr^[*]

C—C-Verknüpfungsreaktionen mit dem allylischen Nitronat (1) sind unseres Wissens bisher unbekannt, an das Nitrobutadien (2) können sich *Nucleophile* in 2- oder 4-Stellung addieren^[1].

Unter den schon früher von uns beschriebenen Bedingungen (2 Äquivalente n-Butyllithium bei -80 bis -90°C in HMPTA-haltigem THF)^[2] zur Erzeugung einfacher Nitroalkan-Dianionen entstehen aus der Allylverbindung (3)^[3] unter α,α-Doppeldeprotonierung (5), aus dem Homoallylderivat (4)^[4] dagegen tiefrote Lösungen des Produktes (6) der α,β-Abstraktion. Dies beweisen die Umsetzungen von (5) und (6) mit *Elektrophilen*.



[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. F. Lehr
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Dr. R. Henning
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen