

- [9] *B. Metz, D. Moras & R. Weiss*, Chem. Commun. 1971, 444.
 [10] *J. M. Lehn*, Structure and Bonding 16, 1 (1973).
 [11] *K. K. Kelley & E. G. King*, Bulletin 592, Bureau of Mines (1961).
 [12] *B. Dietrich, J. M. Lehn & J. P. Sauvage*, Tetrahedron 29, 1647 (1973).
 [13] *S. J. Ashcroft & C. T. Mortimer*, Thermochemistry of Transition Metal Complexes, Academic Press, London and New York 1970.
 [14] *G. Anderegg*, Helv. 48, 1712 (1965).
 [15] *G. Schwarzenbach*, Chimia 27, 1 (1973).
 [16] *G. Anderegg*, Helv. 48, 220 (1965); *G. Anderegg*, Helv. 54, 509 (1971); *G. Schwarzenbach & G. Anderegg*, Helv. 40, 1773 (1957).

132. Darstellung und Konfiguration von Tricarbonylchromat-Anionen mit SnCl_3^- und GeCl_3^- als Liganden¹⁾

von **Brigitte Herber, Mario Scotti und Helmut Werner**

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich (Schweiz)

(15. IV. 75)

Summary. $\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ reacts with $[\text{AsPh}_4][\text{SnCl}_3^-]$ and $[\text{AsPh}_4][\text{GeCl}_3^-]$ in tetrahydrofuran to give $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_3]$ and $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{GeCl}_3)_3]$, respectively. According to IR. and ^{13}C -NMR.-data, the tricarbonylate anions possess a *meridional* configuration. The donor-acceptor properties of SnCl_3^- and GeCl_3^- in the anions $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{ECl}_3)_3]^{3-}$ (E = Sn, Ge) are very similar. A similar synthesis of $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnF}_3)_3]$ was not successful.

1. Einleitung. – Die formale Analogie zwischen Aromaten- und Borazin-chrom-tricarbonylen, $\text{C}_6\text{R}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ und $\text{B}_3\text{N}_3\text{R}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$, hatte uns schon bald nach der erstmaligen Darstellung der Hexaalkylborazin-Komplexe [2] [3] veranlasst, vergleichende Untersuchungen über die Reaktivität dieser beiden Verbindungstypen anzustellen. Dabei hatten wir gefunden [4], dass z. B. $\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit tertiären Phosphinen oder Phosphiten bereits bei Raumtemperatur reagiert²⁾. Mit $\text{L} = \text{PEt}_3, \text{PBU}_3, \text{PET}_2\text{Ph}, \text{P}(\text{OMe})_3, \text{P}(\text{OEt})_3$ und $\text{P}(\text{OPh})_3$ entstehen die *facialen* Tricarbonyle $\text{fac-Cr}(\text{CO})_3\text{L}_3$, während mit $\text{L} = \text{PPh}_3$ und PCy_3 (wahrscheinlich aus sterischen Gründen) die *trans-Tetracarbonyle* $\text{trans-Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ erhalten werden. Die entsprechenden Reaktionen der Aromaten-chrom-tricarbonyle verlaufen weniger leicht [5]; sie erfordern höhere Temperaturen und führen teilweise zu einem Produktgemisch von Tri- und Tetracarbonyl-Komplexen.

Wir haben uns – im Zusammenhang mit kürzlich durchgeführten Arbeiten zur Synthese von Metall- SnX_3 -Komplexen (X = F, Cl, Br, I) [6] [7] – die Frage vorgelegt, ob die Reaktionsfähigkeit der Hexaalkylborazin-chrom-tricarbonyle auch zur Darstellung von Komplex-Anionen wie z. B. $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnX}_3)_3]^{3-}$ genutzt werden kann. Mit Verbindungen dieses Typs haben sich unabhängig von uns in letzter Zeit auch andere Arbeitskreise wie z. B. *Kruck et al.* [8] [9] beschäftigt. Wir berichten im folgenden über die Darstellung von $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_3]$ und $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{GeCl}_3)_3]$, über die Festlegung der Konfiguration dieser Carbonylatanionen sowie über Umsetzungen von $\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit $[\text{AsPh}_4][\text{SnF}_3^-]$.

¹⁾ 7. Mitt. über «Borazin-Metallkomplexe»; 6. Mitt., siehe [1].

²⁾ Verwendete Abkürzungen: Me = CH_3 , Et = C_2H_5 , Bu = C_4H_9 , Ph = C_6H_5 , Cy = C_6H_{11} .

2. Ergebnisse. – In Anlehnung an die Untersuchungen von *Kruck et al.* über die Synthese von $[\text{NMe}_4][\text{M}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [8] und $[\text{NEt}_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{GeCl}_3]$ [9] aus $\text{M}(\text{CO})_6$ und $[\text{NMe}_4][\text{SnCl}_3]$ bzw. $[\text{NEt}_4][\text{GeCl}_3]$ in *Tetrahydrofuran* (THF) haben wir dieses Lösungsmittel ebenfalls für die Reaktionen von $\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ (I) mit Tetraphenylarsoniumsalzen verwendet. Mit $[\text{AsPh}_4][\text{SnCl}_3]$ und $[\text{AsPh}_4][\text{GeCl}_3]$ entstehen schon bei 25° in sehr guter Ausbeute die erwarteten Tricarbonyle:

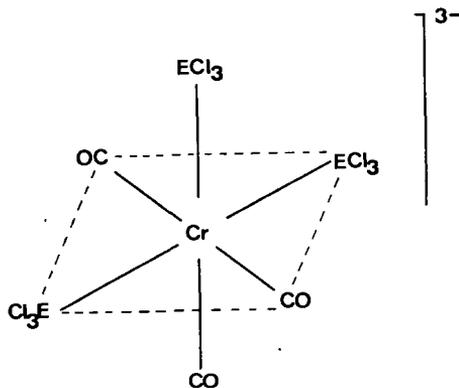


Für die entsprechenden Reaktionen der *Benzol*-Komplexe $\text{C}_6\text{H}_6\text{M}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) mit $[\text{NMe}_4][\text{SnCl}_3]$ in THF sind Rückflussbedingungen erforderlich [8].

Die gelben bzw. gelbgrünen Kristalle von II a bzw. II b sind nur wenig luftempfindlich und in Aceton, CH_2Cl_2 sowie CH_3NO_2 gut löslich. Der Trichlorstannanido-Komplex II a ist in Lösung wesentlich labiler als II b. Daher findet man z. B. in dem IR.-Spektrum von II a in Nitromethan neben den CO-Valenzschwingungen des Tricarbonylanions $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_3]^{3-}$ bei 2009, 1910 und 1886 cm^{-1} (siehe Tabelle) noch zwei schwächere Banden bei 2058 und 1940 cm^{-1} , die dem durch Zersetzung bzw. Disproportionierung entstehenden Pentacarbonylat $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]^-$ entsprechen [8].

Noch gravierender macht sich die Labilität von II a in Lösung bei der Aufnahme des FT- ^{13}C -NMR.-Spektrums bemerkbar. Wir waren hieran vor allem aus dem Grund interessiert, weil wir eine zuverlässige Aussage über die Konfiguration der Anionen $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{ECl}_3)_3]^{3-}$ treffen wollten. Der aus *Benzol*-chrom-tricarbonyl und $[\text{NMe}_4][\text{SnCl}_3]$ erhaltenen Species $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_3]^{3-}$ wird aufgrund der IR.-Daten im $\nu(\text{CO})$ -Bereich eine *faciale* Konfiguration zugeschrieben [8]. Sollten die von uns dargestellten Carbonylanionen ebenfalls diese Konfiguration besitzen, so wäre in den ^{13}C -NMR.-Spektren von II a und II b nur ein Signal für die Kohlenstoffatome der CO-Gruppen zu erwarten.

Tatsächlich beobachtet man dies auch im Fall von II a; nach einer Messdauer von 20 Stunden zeigt das Spektrum in CD_3NO_2 ein Singulett bei $217,48 \text{ ppm}^3$). Das unter gleichen Bedingungen aufgenommene ^{13}C -NMR.-Spektrum von II b weist dagegen –



³⁾ Alle Angaben über die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR.-Signale sind relativ zu internem TMS, positiv nach tieferem Feld.

nach einer Messdauer von 20 Stunden – zwei Singulette bei 229,7 und 221,96 ppm auf. Nach 3 Tagen zeigt das Spektrum der gleichen Lösung drei Signale bei 229,7, 221,96 und 217,48 ppm, während nach 6 Tagen nur noch das Signal bei 217,48 ppm (in etwas stärkerer Intensität) zu beobachten ist. Wir interpretieren diesen Befund in dem Sinn, dass das Anion von II b, $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{GeCl}_3)_3]^{3-}$ (und sehr wahrscheinlich auch das Anion von II a, $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_3]^{3-}$), eine *meridionale* und nicht eine faciale Konfiguration besitzt (siehe Figur). In diesem Fall sind nur zwei der drei CO-Gruppen (in *trans*-Stellung zueinander) äquivalent, während die dritte CO-Gruppe (*trans* zu ECl_3) davon verschieden ist. Aufgrund der etwas unterschiedlichen Intensität ordnen wir im ^{13}C -NMR.-Spektrum von II b das Signal bei etwas *tieferen* Feldern (bei 229,7 ppm) der einen zu GeCl_3 *trans*-ständigen CO-Gruppe und das Signal bei 221,96 ppm den beiden anderen äquivalenten CO-Gruppen zu⁴⁾.

Das im ^{13}C -NMR.-Spektrum der Nitromethanolösung von II a beobachtete Singulett bei 217,48 ppm stammt von dem Pentacarbonylat $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]^-$, das durch Zersetzung oder Disproportionierung aus dem Tricarbonylat $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_3]^{3-}$ entsteht. Wir haben das Tetraphenylarsoniumsalz des $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]^-$ -Anions aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $[\text{AsPh}_4] [\text{SnCl}_3]$ in THF synthetisiert und das ^{13}C -NMR.-Spektrum aufgenommen. Es zeigt (in CD_3NO_2) zwei Signale bei 225,31 und 217,48 ppm, die der einen zu SnCl_3 *trans*-ständigen CO-Gruppe und den vier zu SnCl_3 *cis*-ständigen CO-Gruppen entsprechen. Für das strukturell analoge Anion $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Cl}]^-$ werden die zu erwartenden 2 Signale bei 223,8 und 217,6 ppm (in Aceton- d_6) gefunden [10]. Dass in dem Spektrum der aus II a entstehenden Verbindung nur das Singulett bei 217,48 ppm zu beobachten ist, muss darauf zurückgeführt werden, dass aufgrund des ungünstigen, in erster Linie konzentrationsbedingten Signal-Rausch-Verhältnisses der intensitätsschwächere Pik bei 225,31 ppm nicht genügend hervortritt. Das beim Stehenlassen der Lösungen von II a gebildete CO-haltige Produkt ist mit Sicherheit nicht Chromhexacarbonyl; der Wert der chemischen Verschiebung des ^{13}C -NMR.-Signals schliesst dies aus [12]. Die IR.-Spektren der nach Beendigung der ^{13}C -NMR.-Messungen von II a und II b erhaltenen Lösungen zeigen im übrigen stets 2 CO-Valenzschwingungen bei ~ 2060 und 1940 cm^{-1} und beweisen damit das Vorliegen der Pentacarbonylate $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{ECl}_3]^-$.

Die *meridionale* Konfiguration der Anionen von II a und II b wird auch eindeutig durch die in Tabelle 1 angegebenen $\nu(\text{CO})$ -Daten gestützt. Im Gegensatz zu den von Kruck *et al.* [8] [9] isolierten Verbindungen $[\text{NMe}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_3]$ und $[\text{NEt}_4]_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{GeCl}_3)_3]$ weisen II a und II b im IR.-Spektrum jeweils drei CO-Valenzschwingungen ($2A_1$ und B_1 entsprechend Punktgruppe C_{2v}) auf, und zwar in einem Intensitätsverhältnis, wie man es auch bei anderen Komplexen des Typs *mer*- $[\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3]$ findet [13] [14]. Die praktisch identische Lage der CO-Banden von II a und II b bestätigt ebenso wie die Übereinstimmung der chemischen Verschiebung der beobachteten ^{13}C -NMR.-Signale von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]^-$ und $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{GeCl}_3]^-$, dass die Liganden SnCl_3^- und GeCl_3^- in den Carbonylchromatanionen *sehr ähnliche Donator-Akzeptor-Eigenschaften* besitzen. Im Fall von $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{SnCl}_3]^-$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{GeCl}_3]^-$

⁴⁾ Unseres Wissens sind bisher noch keine ^{13}C -NMR.-Daten von Verbindungen des Typs *mer*- $[\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3]$ mitgeteilt worden. In den Spektren der Pentacarbonyl-Komplexe $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$ beobachtet man das Signal der zu L *trans*-ständigen CO-Gruppe stets bei tieferen Feldern als das Signal der zu L *cis*-ständigen CO-Gruppen [10–12].

Lage der CO-Valenzschwingungen in den IR.-Spektren der Carbonylantanionen $[M(CO)_3(EO_3)_3]^{3-}$
(in cm^{-1})

Verbindung	$\nu(\text{CO})$ -Banden
$[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_3]$	1999 w 1921 s 1886 vs (in KBr)
$[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{GeCl}_3)_3]$	2000 w 1920 s 1888 vs (in KBr)
$[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_3]$	2009 w 1910 vs 1886 sh (in CH_3NO_2)
$[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{GeCl}_3)_3]$	2007 w 1908 vs 1884 sh (in CH_3NO_2)
$[\text{NMe}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_3]$ [8]	1945 1855 (in Nujol)
$[\text{NEt}_4]_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{GeCl}_3)_3]$ [9]	1935 s 1840 vs (in KBr)

trifft dies ebenfalls zu [15]. Wir nehmen an, dass die bevorzugte Bildung von *mer*- und nicht von *fac*- $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{EO}_3)_3]^{3-}$ bei den Reaktionen von I mit $[\text{EO}_3]^-$ kinetisch kontrolliert ist.

Die Syntheseversuche von $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnF}_3)_3]$ ausgehend von I und $[\text{AsPh}_4]_3[\text{SnF}_3]$ führten zu keinem Erfolg. Sowohl in THF als auch in CH_3NO_2 trat bei Reaktionstemperaturen von 20 bis 50° Zersetzung des Borazin-Komplexes unter Bildung beigefarbiger bis brauner, in Wasser und organischen Solventien unlöslicher Feststoffe ein. Auch bei tieferer Temperatur (–30 bis –40°) gelang die Darstellung des gewünschten Tricarbonylchromatanions nicht. Die Zersetzung von I erfolgte unter diesen Bedingungen zwar wesentlich langsamer, doch zeigten die IR.-Spektren der entsprechenden Lösungen, dass auch nach mehrstündigem Rühren neben $\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ (und wenig $\text{Cr}(\text{CO})_6$) keine weitere CO-haltige Verbindung vorlag.

Das negative Ergebnis dieser Untersuchungen ist sehr wahrscheinlich nicht auf eine geringe chemische Stabilität des Endproduktes zurückzuführen. Wir haben kürzlich aus $\text{M}(\text{CO})_6$ und $[\text{AsPh}_4]_3[\text{SnF}_3]$ die Anionen $[\text{M}(\text{CO})_5\text{SnF}_3]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) dargestellt und gefunden, dass sie sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften praktisch kaum von den entsprechenden Trichlorstannanido-Verbindungen $[\text{M}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]^-$ unterscheiden [7]. Den Grund für die Erfolglosigkeit unserer Versuche zur Synthese von $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnF}_3)_3]$ sehen wir darin, dass beim Lösen von I in THF bereitwillig der Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{THF})_3$ entsteht [16] (Hinweis: Farbänderung von Orange nach Braunrot), der sich relativ rasch – ebenso wie die Lösung von I in CH_3NO_2 – zersetzt. Eine Substitution von THF in $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{THF})_3$ oder dem daraus entstehenden $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{THF})_2$ [16] durch SnF_3^- kommt wahrscheinlich deshalb nicht zum Zuge, weil $[\text{AsPh}_4]_3[\text{SnF}_3]$ in THF wenig löslich und die Konzentration der SnF_3^- -Anionen in Lösung daher nur sehr gering ist. Es gelang uns auch nicht, $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnF}_3)_3]$ aus Benzol-chrom-tricarbonyl (das in Nitromethan wesentlich stabiler als I ist) und $[\text{AsPh}_4]_3[\text{SnF}_3]$ darzustellen. Die geringere Nucleophilie von SnF_3^- verglichen mit SnCl_3^- dürfte hierbei ebenfalls eine Rolle spielen.

Wie orientierende Versuche gezeigt haben, kann die Reaktionsfähigkeit der Borazin-Komplexe $\text{R}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{R}'_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ möglicherweise auch dazu benutzt werden, die bisher noch nicht bekannten Trihalogenotricarbonylchromat-Anionen $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{X}_3]^{3-}$ zu erhalten. I reagiert z. B. mit $[\text{AsPh}_4]\text{F}$ in THF bei 25° unter Bildung einer orangen Lösung, aus der in sehr geringer Ausbeute ein gelber, wenig stabiler Feststoff isoliert werden kann. Die zwei im IR.-Spektrum beobachteten CO-Valenzschwingungen bei 1910 und 1777 cm^{-1} (die letztere Bande besitzt eine Dublettstruktur und ist etwa doppelt so intensiv wie diejenige bei höheren Wellenzahlen) weisen auf das Vorliegen

eines *facialen* Tricarbonylanions hin. *White & Farona* [17] haben kürzlich einen sehr instabilen, analytisch nicht näher charakterisierten Komplex der vermuteten Zusammensetzung $[\text{NMe}_4]_3[(\text{CO})_3\text{Cr}(\mu\text{-F})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ beschrieben, der zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden bei ~ 1880 und 1740 cm^{-1} besitzt. Erste Ergebnisse deuten darauf hin [18], dass solche ein- bzw. zweikernigen Anionen des Typs $[\text{M}(\text{CO})_3\text{X}_3]^{3-}$ bzw. $[(\text{CO})_3\text{M}(\mu\text{-X})_3\text{M}(\text{CO})_3]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) vorteilhafte Ausgangsverbindungen für die Synthese anderer substituierter Chromtricarbonyl-Komplexe sind.

Herrn Doz. Dr. *P. Jutzi*, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Würzburg, danken wir sehr herzlich für die Überlassung von CsGeCl_3 , Herrn Prof. Dr. *W. v. Philipsborn* und seinen Mitarbeitern für die Unterstützung bei der Durchführung der ^{13}C -NMR-Messungen. Der *Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützte im Rahmen des Projektes 2.062–0.73 in grosszügiger Weise die vorliegenden Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in Stickstoff-Atmosphäre und in mit Stickstoff gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. $[\text{AsPh}_4][\text{SnCl}_3]$ bzw. $[\text{AsPh}_4][\text{GeCl}_3]$ wurden ausgehend von SnCl_2 bzw. CsGeCl_3 und $[\text{AsPh}_4]\text{Cl}$ in salzsaurer Lösung erhalten. Die Darstellung von $\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ erfolgte nach [3]. Für die Aufnahme der IR.-Spektren diente ein *Beckman-IR-12*-, für die der ^{13}C -NMR.-Spektren ein *Varian-XL-100*-Gerät.

a) $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_3]$. 0,1 g (0,33 mmol) $\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ und 0,61 g (1 mmol) $[\text{AsPh}_4][\text{SnCl}_3]$ werden in ein Schlenkrohr gegeben und unter Rühren mit 30 ml THF versetzt. Nach ca. 15 Min. resultiert eine hellbraune klare Lösung, die noch 2 Std. bei RT. gerührt wird. Die über Celit filtrierte Lösung wird mit 60 ml Pentan versetzt und der entstandene Niederschlag mehrmals mit Pentan gewaschen und getrocknet. Durch Erhitzen im Hochvakuum auf $\sim 80^\circ$ entfernt man $\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_6$ sowie nicht umgesetztes $\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ und kristallisiert dann den Rückstand aus THF/Äther um. Man erhält gelbe Kristalle (0,42 g = 65% d. Th.), Zers. ab 180° unter Grünfärbung.

$\text{C}_{75}\text{H}_{60}\text{As}_3\text{Cl}_9\text{CrO}_3\text{Sn}_3$	Ber. C 45,93	H 3,08	As 11,46	Cl 16,27	Cr 2,65	O 2,48	Sn 18,15%
	Gef. „ 46,07	„ 3,17	„ 11,58	„ 16,39	„ 2,52	„ 2,56	„ 18,11%

b) $[\text{AsPh}_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{GeCl}_3)_3]$. 0,15 g (0,5 mmol) $\text{B}_3\text{N}_3\text{Me}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ und 0,84 g (1,5 mmol) $[\text{AsPh}_4][\text{GeCl}_3]$ werden in einem Schlenkrohr mit 30 ml THF versetzt und die gelbe Suspension 4 Std. bei RT. gerührt. Die Farbe der nicht gelösten Substanz ändert dabei nach Gelbgrün. Man filtriert den Niederschlag ab, wäscht mehrmals mit THF und kristallisiert aus Nitromethan/Äther um: gelbgrüne Kristalle (0,78 g = 71% d. Th.), Zers. ab 130° unter Grünfärbung.

$\text{C}_{75}\text{H}_{60}\text{As}_3\text{Cl}_9\text{CrGe}_3\text{O}_3$	Ber. C 49,41	H 3,31	Cr 2,85	Ge 11,94%
	Gef. „ 49,56	„ 3,46	„ 2,83	„ 11,22%

c) $[\text{AsPh}_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]$. Die Darstellung erfolgte in Analogie zu der für $[\text{NMe}_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]$ angegebenen Vorschrift [8]. 1,2 g (5,45 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 3 g (5,45 mmol) $[\text{AsPh}_4][\text{SnCl}_3]$ werden in 40 ml THF 36 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das gelbe Reaktionsprodukt wurde aus Nitromethan/Äther umkristallisiert. Ausbeute: 2 g (50% d. Th.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{AsCl}_3\text{CrO}_5\text{Sn}$	Ber. C 43,51	H 2,51	Cl 13,28	Cr 6,49%
	Gef. „ 43,33	„ 2,49	„ 13,05	„ 6,46%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Scotti & H. Werner*, J. organometal. Chemistry 81, C17 (1974).
- [2] *R. Prinz & H. Werner*, Angew. Chem. 79, 63 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 91 (1967).
- [3] *H. Werner, R. Prinz & E. Deckelmann*, Chem. Ber. 102, 95 (1969).
- [4] *E. Deckelmann & H. Werner*, Helv. 52, 892 (1969).
- [5] *F. Zingales, A. Chiesa & F. Basolo*, J. Amer. chem. Soc. 88, 2707 (1966).
- [6] *W. Kläui & H. Werner*, J. organometal. Chemistry 60, C19 (1973).
- [7] *B. Herber & H. Werner*, Syn. React. Inorg. Metal-org. Chem., im Druck.
- [8] *Th. Kruck & H. Breuer*, Chem. Ber. 107, 263 (1974).
- [9] *Th. Kruck & W. Molls*, Z. Naturforsch. 29b, 198 (1974).
- [10] *E.O. Fischer, K.R. Schmid, W. Kalbfus & C.G. Kreiter*, Chem. Ber. 106, 3893 (1973).

- [11] *B. E. Mann*, Adv. Organometal. Chemistry 12, 135 (1974).
[12] *L. J. Todd & J. R. Wilkinson*, J. organometal. Chemistry 77, 1 (1974).
[13] *R. Poiblanc & M. Bigorgne*, J. organometal. Chemistry 5, 93 (1966).
[14] *R. B. King & M. S. Saran*, Inorg. Chemistry 13, 74 (1974).
[15] *W. M. Butler, W. A. McAllister & W. M. Risen jr.*, Inorg. Chemistry 13, 1702 (1974).
[16] *G. Yagupsky & M. Cais*, Inorg. chim. Acta 12, L27 (1975).
[17] *J. F. White & M. F. Farona*, J. organometal. Chemistry 37, 119 (1972).
[18] *J. A. Connor*, University of Manchester, persönliche Mitteilung.

133. Studien über die *Thorpe-Ziegler-Reaktion* Eine neue Synthese des Pyrimidinteils von Thiamin

von **Albrecht Edenhofer, Hans Spiegelberg***

Chemische Forschungsabteilung
und **Willi E. Oberhänsli**

Physikalische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG., 4002 Basel, Schweiz

(17. III. 75)

Herrn Professor *H. Bredereck* zum 70. Geburtstag gewidmet

Summary. *Thorpe-Ziegler* cyclization of *N*'-cyano-*N*-(2-cyanoethyl)-acetamidine (**5a**) yields 4-amino-2-methyl-1,6-dihydro-5-pyrimidinecarbonitrile (**8a**). The acetamidine **5a** is accessible either from the *N*-cyanoimidate **1** and β -aminopropionitrile (**3a**) or the *N*-cyanoamidine **2** and acrylonitrile (**4**). The dihydropyrimidine **8a** is easily converted to 4-amino-2-methyl-5-pyrimidinecarbonitrile (**13**) by dehydrogenation or to 4-amino-5-aminomethyl-2-methylpyrimidine (**15**) by hydrogenation-dehydrogenation. Both products are important intermediates in the synthesis of thiamine.

Die *Thorpe-Ziegler-Reaktion* (TZR) wurde bisher nur begrenzt zur Synthese von heterocyclischen Enaminonitrilen angewendet [1]. Doch lassen sich beispielsweise 4-Amino-1,2,5,6-tetrahydro-3-pyridincarbonitrile in hoher Ausbeute unter den Bedingungen der TZR aus den bis-cyanoäthylierten Derivaten des Ammoniaks, sowie primären Alkyl- und Arylaminen herstellen [2].

Unseres Wissens wurden bisher keine Beispiele mit einer Beteiligung der N-CN-Gruppe zur Synthese von 6gliedrigen Enaminonitrilen mit Hilfe der TZR beschrieben, wohl aber solche für 7gliedrige [3] als auch 5gliedrige Ringe [4]. Diese Tatsache wurde von *Taylor & McKillop* wie folgt kommentiert [5]: "The synthetic potential of the TZR appears to be virtually unexplored for the preparation of other and more useful heterocyclic intermediates." Wir beschreiben nachstehend ein Verfahren, in dem erstmals die TZR für die Synthese von Pyrimidinen verwendet wird.

N-Cyanoacetamidine und *N*-Cyanoimidoester gehören zu einer lange bekannten Stoffklasse, wurden aber erst seit den Arbeiten von *Huffman & Schaefer* [6] in ihrer Bedeutung als Zwischenprodukte für die Synthese von *N*-Heterocyclen erkannt. Derivate des *N*-Cyanoacetamidins der Formeln **5a** und **5b** werden in einfacher Weise durch Reaktion von *N*-Cyanoacetimidomethylester (**1**) [7] mit den Aminopropionitrilen **3a** und **3b** erhalten.

*) Gestorben am 20. 1. 1974.