Zur Kenntnis des Silyltriazens

N. WIBERG und W. CH. JOO

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforschg. **21 b**, 1234 [1966]; eingegangen am 22. September 1966)

mit Nitrosylchlorid als Stickstoffhalogenid darstellbare Silylnitrosamin I ($\text{Y}=\text{O}$) zerfällt bereits bei -78°C unter Silylwanderung (2) (vgl. Z. Naturforschg. **21 b**, 1107 [1966]). Ersetzt man den Sauerstoff im Nitrosylchlorid durch eine Phenylimino-Gruppe, verwendet man als Stickstoffhalogenid demnach Phenyl diazoniumchlorid ($\text{Y}=\text{NC}_6\text{H}_5$), so sollte die Geschwindigkeit der Reaktion (2) wegen der räumlichen Behinderung der Silylgruppe durch die Phenylgruppe während der Umlagerung abnehmen.

¹ Über Verbindungen des Siliciums, IV; III. Mitt.: Z. Naturforschg. **21 b**, 1107 [1966].

² $\text{Me} = \text{CH}_3$.

In der Tat läßt sich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ in Äther bei -30°C mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ zu 1-Phenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-triazen (II) ($\text{Y}=\text{NC}_6\text{H}_5$ in I) umsetzen und nach mehrmaligem Umfällen aus Pentan bei tiefer Temperatur (Kühlen von -15° auf -78°) analysenrein in 60-proz. Ausbeute isolieren. II hält sich bei -15°C (hellgelbe Kristalle) unbegrenzt. Das bei 0°C flüssige II ($n_D^{21} = 1,5201$) zersetzt sich aber bereits langsam gemäß (2) unter ausschließlicher Bildung von Stickstoff und N-Phenylhexamethyldisilazan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}_6\text{H}_5$ ³.

Als Konstitution für II schlagen wir die Formel II a vor, da im Protonenresonanzspektrum nur ein einziges Trimethylsilyl-Protonensignal bei $-19,5\text{ Hz}$ (i. TMS) auftritt (Phenylmultiplett bei -440 bis -426 Hz ; Flächenverhältnis $\text{H}(\text{CH}_3\text{Si}) : \text{H}(\text{Phenyl}) = 18 : 5,15$):

II b sollte zwei deutlich voneinander getrennte Signale liefern.

³ F. E. BRINCKMAN, H. S. HAISS u. R. A. ROBB (Inorg. Chem. **4**, 936 [1965]) beschrieben die erstmalige Darstellung eines thermisch stabilen, monosilylierten Dimethyltriazens.

Über Halogeno- bzw. Pseudohalogeno-decarbonyldichromat(O)-Anionen

HELMUT BEHRENS und DIETER HERRMANN

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforschg. **21 b**, 1234—1235 [1966]; eingeg. am 31. Oktober 1966)

In früheren Arbeiten haben BEHRENS und Mitarbb.^{1,2} Darstellung und Eigenschaften der beiden zweikernigen paramagnetischen, nur unterhalb -30° stabilen Neutralkomplexe

$(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{J}-\text{Cr}(\text{CO})_5$ und $(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{SCN}-\text{Cr}(\text{CO})_5$ beschrieben, in denen die beiden Chromatome durch eine Jod- bzw. Thiocyanatbrücke miteinander verbunden sind. Während die Jodverbindung¹ durch Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit Jod (Molverhältnis 1:1,5) in schwach essigsauerm Medium

erstmal in unserem Arbeitskreis³ dargestellten einkernigen Neutralkomplex $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ gemäß

erhalten werden kann, läßt sich die entsprechende Thiocyanat-Verbindung² durch Oxydation von $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ mit FeCl_3 bei Anwesenheit von KSCN zugänglich machen:

Dagegen ist es bisher nicht gelungen, vom $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ ausgehend, auf analogen Wegen die entsprechende Cyanid-Verbindung

darzustellen.

Nachdem außer den paramagnetischen, einkernigen Verbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}$ ³, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}$ ⁴ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCS}$ ⁴ auch deren diamagnetischen Anionen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^\ominus$ ^{3,5,6}, $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]^\ominus$ ^{7,8} und

¹ H. BEHRENS u. R. SCHWAB, Z. Naturforschg. **19 b**, 768 [1964].

² H. BEHRENS, R. SCHWAB u. D. HERRMANN, Z. Naturforschg. **21 b**, 590 [1966].

³ H. BEHRENS u. H. ZIZLSPERGER, Z. Naturforschg. **16 b**, 349 [1961].

⁴ H. BEHRENS u. D. HERRMANN, Z. Naturforschg. **21 b**, 1236 [1966].

⁵ E. O. FISCHER u. K. ÖFELE, Chem. Ber **93**, 1156 [1960].

⁶ E. W. ABEL, I. S. BUTLER u. J. G. REID, J. chem. Soc. [London] **1963**, 2068.

⁷ H. BEHRENS u. J. KÖHLER, Z. Naturforschg. **14 b**, 463 [1959].

⁸ H. BEHRENS u. J. KÖHLER, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 94 [1960].

⁹ A. WOJCICKI u. M. F. FARONA, J. inorg. nuclear Chem. **26**, 2289 [1964].

bekannt sind, lag die Frage nahe, ob von den oben erwähnten zweikernigen Neutralkomplexen $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ und $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}$ auch die entsprechenden Anionen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]^{\ominus}$ und $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}]^{\ominus}$ existieren.

Diesbezügliche Versuche haben ergeben, daß sich $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$ und $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}$ mit Natriumamalgam in THF gemäß

reduzieren und die gebildeten Anionen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]^{\ominus}$ und $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}]^{\ominus}$ mit großvolumigen Kationen, zum Beispiel als $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]_2$ und $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}]_2$, ausfällen und stabilisieren lassen.

Ber. Ni 3,62 Cr 12,83 C 41,48 H 1,48 N 5,18 J 15,65,
Gef. Ni 3,50 Cr 12,71 C 41,26 H 1,94 N 5,11 J 15,86.

Ber. Ni 3,95 Cr 14,02 C 46,95 H 1,68 N 7,55 S 4,32,
Gef. Ni 4,13 Cr 13,89 C 47,13 H 2,07 N 8,20 S 4,21.

Wie magnetische Messungen nach Gouy gezeigt haben, weisen beide Verbindungen den gleichen Paramagnetismus wie das $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ -Kation auf (gefunden $\mu_{\text{eff}} = 2,93$ B.M. bzw. $3,02$ B.M.), woraus auf den Diamagnetismus der $[\text{Cr}(\text{CO})_{10}\text{J}]^{\ominus}$ - und $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}]^{\ominus}$ -Anionen geschlossen werden kann.

Die okter- bzw. zitronengelben Verbindungen lösen sich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 mäßig, in Wasser, Petroläther und Benzol nur schwer. In Aceton sind sie dagegen sehr leicht löslich; allerdings zersetzen sich diese Lösungen rasch unter Bildung der einkernigen Ionen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]^{\ominus}$ und $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NCS}]^{\ominus}$.

Bereits früher haben BEHRENS und KÖHLER⁷ bei der Darstellung von $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]$ durch Oxydation von $\text{Na}_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]$ mit $(\text{CN})_2$ darauf hingewiesen, daß in einer Nebenreaktion wahrscheinlich die zweikernige Verbindung $\text{Na}[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{CN}]$ gebildet wird. Diese Vermutung konnte nunmehr bestätigt und die Struktur des $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{CN}]^{\ominus}$ -Anions durch das IR-Spektrum des $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{CN}]$ aufgeklärt werden.

IR-Spektren von Dr. E. LINDNER

Die C—O-Valenzfrequenzen der zweikernigen Decacarbonyl-chromat-Anionen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}]^{\ominus}$ ($\text{X} = \text{J}, \text{SCN}$) sind gegenüber denjenigen der Neutralkomplexe

$\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{X}$ nach langen und im Vergleich zu den einkernigen Anionen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{X}]^{\ominus}$ etwas nach kürzeren Wellen verschoben. Auch die C—O-Absorptionsfrequenzen des $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{CN}]^{\ominus}$ liegen erwartungsgemäß etwas höher als diejenigen von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]^{\ominus}$.

Während im $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{CN}]^{\ominus}$ die kurzwellige, schwache Absorption bei 2129 cm^{-1} einer C—N- und die langwellige, sehr schwache Bande bei 328 cm^{-1} (Lösung in CH_2Cl_2) einer Cr—C- oder Cr—N-Schwingung entspricht, beobachtet man im Spektrum des $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}]^{\ominus}$ entsprechend 1 kurzwellige und 2 längerwellige Absorptionen (Lösung in CH_2Cl_2 : 2145 ss ; 764 s und 303 s), die einer C—N-, C—S- sowie einer Cr—S- oder Cr—N-Valenzschwingung zuzuordnen sind. Damit hat sich erwiesen, daß in den beiden zuletzt genannten Komplexen die Cr-Atome über eine CN- bzw. eine SCN-Brücke miteinander verbunden sind. Infolge der Ungleichheit der Atome in den Brücken CN bzw. SCN fehlen die zu einer D_{4d} -Symmetrie gehörenden Drehspeigellachsen. Dies macht sich jedoch im IR-Spektrum nicht bemerkbar, so daß entsprechend der pseudo- D_{4d} -Symmetrie jeweils drei ν_{CO} -Banden (in cm^{-1}) gefunden werden (Lösung in CH_2Cl_2): 1983 m (B_2); 1942 sst (E_1); 1879 m (B_2) für $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{CN}]^{\ominus}$ und 1982 s (B_2); 1940 sst (E_1); 1883 m (B_2) für $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}]^{\ominus}$.

Infolge der verminderten π -Acceptor-eigenschaften des Jods gegenüber der CN- bzw. SCN-Gruppe liegen die C—O-Frequenzen (in cm^{-1}) des $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]^{\ominus}$ gegenüber denjenigen der $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{CN}]^{\ominus}$ - oder $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{SCN}]^{\ominus}$ -Anionen bei etwas längeren Wellen (Lösung in CH_2Cl_2): 1971 s (B_2); 1925 sst (E_1); 1868 m (B_2). Die Anzahl der C—O-Absorptionen läßt auch im $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}]^{\ominus}$, wie im neutralen zweikernigen $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}\text{J}$, auf eine Cr—J—Cr-Bindung schließen, so daß in beiden Fällen die D_{4d} -Symmetrie erfüllt ist.

Schließlich sei noch bemerkt, daß auf Grund der IR-Auswahlregeln für die oben beschriebenen zweikernigen Komplexe grundsätzlich auch eine D_{4h} -Symmetrie in Frage kommt. Nachdem jedoch eine Röntgenstrukturanalyse beim $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ¹⁰ eindeutig eine D_{4d} -Symmetrie ergeben hat, dürfte dieser Analogieschluß bei den genannten Anionen mit einer J-, CN- und SCN-Brücke gerechtfertigt sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie sowie der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen a. Rh., danken wir besonders für die großzügige Unterstützung dieser Untersuchungen.

¹⁰ L. F. DAHL, E. ISHISHI u. R. E. RUNDLE, J. chem. Physics **26**, 1750 [1957].