

beider Lösungen sind identisch; gefundenes Molekulargewicht $3010 \pm 5\%$ (ber. für das Ion $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$: 2846). 3. Instabiles Zwischenprodukt bei der Bildung von Metawolframat. Lösungen gleicher Konzentration und Zusammensetzung wie unter 2. wurden unmittelbar nach der Herstellung gemessen⁴: gefundenes Molekulargewicht $3130 \pm 5\%$. Das Absorptionspektrum der frisch bereiteten Lösung zeigt ein charakteristisches Maximum bei $320 \text{ m}\mu$. Das instabile Zwischenprodukt wandelt sich innerhalb von 5 Tagen in das beständige Metawolframat um.

Im untersuchten Bereich liegen also Dodekawolframat-Ionen vor. Es sind keine Anzeichen vorhanden, daß unter diesen Versuchsbedingungen niedrig- oder höherkondensierte Isopolywolframat-Ionen auftreten. Damit sind erstmals mit Sicherheit Dodekawolframat-Ionen in Lösung nachgewiesen. Der starke Unterschied ihrer Absorptionspektren beweist, daß sie in ihrer Struktur nicht übereinstimmen.

Wir danken der Spino-Abteilung der Fa. Beckman Instruments/München für mehrere Messungen und der Physic AG/Göttingen für die Benutzung ihrer Ultrazentrifuge.

Eingegangen am 5. Oktober 1960 [Z 999]

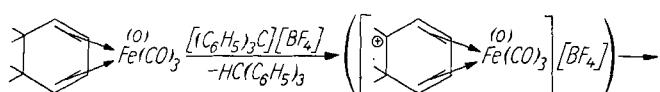
¹⁾ E. Schwarzmüller u. O. Glemser, Vortr. Nordwestdeutsche Chemiedozententagung, Hannover, Sept. 1960. — ²⁾ O. Glemser u. E. Preisler, Z. anorg. allg. Chem. 303, 303, 316 [1960]. — ³⁾ Sedimentationsgeschwindigkeit. — ⁴⁾ Die Ermittlung der Werte für die Berechnung der Sedimentations- und Diffusionskonstanten erfordert etwa 1 h.

Ein Cyclohexadienyl-eisen-tricarbonyl-Kation

Von Prof. Dr. E. O. FISCHER
und Dipl.-Chem. R. DIETER FISCHER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Aus Cyclohexadien-eisen-tricarbonyl¹⁾ erhielten wir durch Abspaltung eines Hydrid-Anions mit Triphenylmethyl-tetrafluoroborat in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur kristallines Cyclohexadienyl-eisen-tricarbonyl-tetrafluoroborat:



Wir nehmen einen Übergang zweier Elektronen vom Metall zum hiermit pseudoaromatisch werdenden Ringsystem²⁾ und Ausbildung eines Durchdringungskomplexes mit 6-fach koordiniertem Fe(II) an. — Das mattgelbe, diamagnetische, luftstabile Salz löst sich leicht in Wasser, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid, jedoch nicht in weniger polaren Solventien. In wässriger Lösung ist das Kation stabil, fällbar als Tetraphenylborat und Perchlorat sowie unempfindlich z.B. gegen Halogenid-Ionen. Zersetzung tritt ab 190°C ein. Die überaus kurzwellige $\nu\text{-C}-\text{O}$ -Banden sind charakteristisch für eine positive Ladung auf dem Metallatom.

Eingegangen am 7. Oktober 1960 [Z 1000]

¹⁾ B. F. Hallam u. P. L. Pauson, J. chem. Soc. [London] 1958, 642. — ²⁾ Auf anderem Wege wurde kürzlich ein analoger Mangan-Komplex dargestellt, vgl. G. Winkhaus u. G. Wilkinson, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 311.

Hydrazin aus Bromamin

Untersuchungen an Stickstoff-Brom-Verbindungen¹⁾

Von Doz. Dr. J. JANDER und Dipl.-Chem. E. KURZBACH
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Br.,
Anorganische Abteilung

Moldenhauer und Burger²⁾ zeigten, daß Monobromamin mit wässrigem Ammoniak nicht analog der Raschig-Synthese zu Hydrazin, sondern quantitativ zu Stickstoff und Ammoniumbromid reagiert; auch in ammoniumbromid-haltigem^{3,4)}, und, wie wir jetzt fanden, reinem flüssigem Ammoniak ist das Monobromamin nicht zur Hydrazin-Bildung zu bewegen.

Gibt man jedoch Monobromamin in kaliumamid-haltiges flüssiges Ammoniak, so entsteht Hydrazin in guter Ausbeute; z. B. lieferten 0,0158 Mol NH_2Br , in 65 ml $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ gelöst und in mehreren Anteilen im Abstand von je 1 min zugegeben (dabei färbte sich die Lösung jedesmal vorübergehend gelb), mit 0,0224 Mol KNH_2 in ca. 50 ml flüssigem Ammoniak bei -75°C 0,0046 Mol $\text{N}_2\text{H}_4 = 29,1\%$, bezogen auf die NH_2Br -Menge. Bei anderen, gleichartigen Versuchen lag die Ausbeute niemals unter 12,2%; zweifellos läßt sie sich durch systematische Variation der Versuchsbedingungen noch steigern. — Bei dem angegebenen Versuch (ähnlich bei allen anderen) lag das $\text{NH}_2\text{Br}:\text{KNH}_2$ -Verhältnis unter 1; wurde es > 1, so sank die Hydrazin-Ausbeute auf prak-

tisch 0 ab. Daraus schlossen wir, daß das Monobromamin, welches über den Verhältniswert 1 hinaus in die Lösung gelangt, das schon gebildete Hydrazin nicht vermehrt, sondern zerstört. Versuche, bei welchen wir einerseits ätherische Monobromamin-Lösungen zu Lösungen von Hydrazin und Kaliumbromid in flüssigem Ammoniak und andererseits Hydrazin zu Lösungen von Monobromamin und Ammoniumbromid in flüssigem Ammoniak gaben, bestätigten diesen Schluß: Das Hydrazin wurde jedesmal vollkommen zerstört.

Auffällig ist der Unterschied zwischen dem Reaktionsverhalten des Chloramins und dem des Bromamins in flüssigem Ammoniak: Beim Chloramin steigt die Hydrazin-Ausbeute beim Übergang von ammoniumchloridhaltiger zu reiner Lösung stark an und fällt beim Übergang zu kaliumamid-haltiger Lösung wieder stark ab⁵⁻⁷⁾; Bromamin dagegen liefert in ammoniumbromid-haltiger und reiner Lösung kein Hydrazin (s. o.), und erst in kaliumamid-haltiger Lösung steigt die Hydrazin-Ausbeute hier auf die genannten Werte an.

Eingegangen am 6. Oktober 1960 [Z 5]

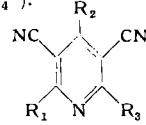
¹⁾ 2. Mitteilung; wird andernorts nicht mehr veröffentlicht. — 1. Mitteilung: J. Jander u. E. Kurzbach, Z. anorg. allg. Chem. 296, 117 [1958]. — ²⁾ W. Moldenhauer u. M. Burger, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1615 [1929]. — ³⁾ R. Mattair u. H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. 73, 1619 [1951]. — ⁴⁾ J. Jander u. E. Kurzbach, Z. anorg. allg. Chem. 296, 117 [1958]. — ⁵⁾ H. H. Sisler, F. T. Neth u. F. R. Hurley, J. Amer. chem. Soc. 76, 3909 [1954]. — ⁶⁾ J. Jander, Z. anorg. allg. Chem. 280, 264 [1955]. — ⁷⁾ G. M. Omietanski, A. D. Kelmers, R. W. Shellman u. H. H. Sisler, J. Amer. chem. Soc. 78, 3874 [1956].

Die Reaktion von Grignard-Reagens mit 3,5-Dicyanpyridinen

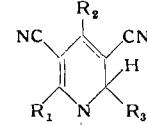
Von Prof. Dr.-Ing. Dr. Sc. R. LUKES
und Dipl.-Ing. J. KUTHAN

Institut für organische Chemie der T. H. für Chemie, Prag

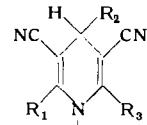
Ätherische Lösungen von 3,5-Dicyanpyridinen (I–VI) reagieren bei $20\text{--}40^\circ\text{C}$ mit Methylmagnesiumjodid bzw. Äthylmagnesiumbromid (4- bis 6-facher Überschuß) zu 3,5-Dicyan-1,2-dihydropyridinen (VII–XI) oder 3,5-Dicyan-1,4-dihydropyridinen (XII bis XV). Die Konstitution der Substanzen VII–XV wurde spektroskopisch^{1–3)} sowie durch Oxydation mit salpetriger Säure⁴⁾ zu den 3,5-Dicyanpyridinen gesichert. Damit gelang es zum erstenmal Pyridin-Verbindungen mit Grignard-Reagentien in Dihydropyridine umzuwandeln. Die Reaktionen verlaufen ähnlich, wie analoge Umsetzungen mit LiAlH_4 ⁵⁾.



- I: $R_1=R_2=R_3=H$
II: $R_1=R_3=H$, $R_2=\text{CH}_3$
III: $R_1=R_3=\text{H}$, $R_2=\text{C}_2\text{H}_5$
IV: $R_1=\text{CH}_3$, $R_2=R_3=\text{H}$
V: $R_1=R_2=\text{CH}_3$, $R_3=\text{H}$
VI: $R_1=R_3=\text{CH}_3$, $R_2=\text{H}$



- VII: $R_1=\text{H}$, $R_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$
VIII: $R_1=\text{H}$, $R_2=\text{CH}_3$, $R_3=\text{C}_2\text{H}_5$
IX: $R_1=\text{H}$, $R_2=\text{C}_2\text{H}_5$, $R_3=\text{CH}_3$
X: $R_1=\text{R}_3=\text{CH}_3$, $R_2=\text{H}$
XI: $R_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$



- XII: $R_1=\text{R}_2=\text{H}$, $R_3=\text{CH}_3$
XIII: $R_1=\text{R}_3=\text{H}$, $R_2=\text{C}_2\text{H}_5$
XIV: $R_1=\text{R}_2=\text{CH}_3$, $R_3=\text{H}$
XV: $R_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{CH}_3$

Pyridin	Reagens	Produkt	Ausb. [%]
I	CH_3MgJ	XII	76
I	$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	XIII	65
II	CH_3MgJ	VII	66
II	$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	VIII	48
III	CH_3MgJ	IX	89
IV	CH_3MgJ	X und XIV	ca. 43
V	CH_3MgJ	XI	82
VI	CH_3MgJ	XV	35

Eingegangen am 19. September 1960 [Z 989]

¹⁾ W. Traber u. P. Karrer, Helv. chim. Acta 41, 2066 [1958]. — ²⁾ K. Wallenfels u. H. Schüller, Liebigs Ann. Chem. 621, 86, 106, 178 [1959]. — ³⁾ K. Schenker u. J. Druey, Helv. chim. Acta 42, 1960 [1959]. — ⁴⁾ E. Meyer, J. prakt. Chem. [2] 78, 497 [1908]. — ⁵⁾ F. Bohlmann u. M. Bohlmann, Chem. Ber. 86, 1419 [1953].