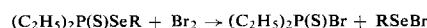
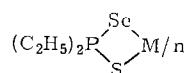


$(C_2H_5)_2P(S)Se-n-C_3H_7$ ,  $K_p = 86 - 87^\circ C / 0,06 \text{ Torr}$ ,  $n_D^{20} = 1,5738$ . Für die vorgeschlagene Konstitution dieser Ester spricht, daß aus den Produkten ihrer Umsetzung mit 1 Mol Brom, die vermutlich primär nach



verläuft, das Diäthylphosphorthiobromid isoliert werden konnte.

(1b) bildet mit Metallen Innerkomplex-Nichtelektrolyte des Typs



z. B. Bis(diäthylselenothiophosphinato)-zink(II),  $F_p = 157^\circ C$ , -cadmium(II),  $F_p = 160^\circ C$ ; oliv-grünes -nickel(II), Zers.  $> 142^\circ C$ ; grün-gelbes -blei(II),  $F_p = 132^\circ C$ ; orangefarbenes Tris(diäthylselenothiophosphinato)-wismut(III),  $F_p = 94^\circ C$ . Die Zn- und Cd-Komplexe sind wie die entsprechenden Dialkyldithiophosphinato-Komplexe (4) dieser beiden Metalle in Benzol assoziiert [3]. Die bei den Verbindungen (4) beobachtete thermische und chemische Stabilität [3] wird von ihren selenhaltigen Analoga nicht erreicht.

Eingegangen am 13. April 1964 [Z 726]

[1] W. Kuchen, K. Stroenberg u. J. Metten, Chem. Ber. 96, 1733 (1963).

[2] Nach M. J. Kabachnik, T. A. Mastrukowa, A. E. Shipow u. T. A. Melentyewa, Tetrahedron 9, 10 (1960), liegt die analoge Säure  $(C_2H_5)_2P(S)OH$  in wäßrig-alkoholischen Lösungen nahezu vollständig in der Thionoform vor. Die negative Ladung ist also erwartungsgemäß fast ausschließlich am elektronegativeren Atom fixiert.

[3] W. Kuchen u. J. Metten, Angew. Chem. 72, 584 (1960); W. Kuchen, J. Metten u. A. Judat, Chem. Ber., im Druck.

## Die Kristallstruktur der Rubidium- und Caesium-hexachloro-, -bromo- und -jodo-rhenate(IV)

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Berthold und cand. chem. G. Jakobson

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

Alle Rubidium- und Cäsium-hexachloro-, -bromo- und -jodo-rhenate(IV) kristallisieren im „Antifluoritgitter“ des  $K_2PtCl_6$  (Raumgruppe  $O_h^5$ -Fm3m). Die Gitterkonstanten (einschließlich der von uns für  $K_2ReCl_6$  [1–3] und  $K_2ReBr_6$  [2,4] gefundenen Werte) sind [5]:

M	$M_2ReCl_6$	$M_2ReBr_6$	$M_2ReJ_6$
K	$9,840 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$10,382 \pm 0,005 \text{ \AA}$	—
Rb	$9,974 \pm 0,005$	$10,485 \pm 0,01$	$11,31 \pm 0,02$
Cs	$10,260 \pm 0,005$	$10,685 \pm 0,01$	$11,44 \pm 0,02$

Die Werte für  $K_2ReCl_6$  und  $K_2ReBr_6$  entstammen Film- und Zählrohrgoniometeraufnahmen. Die übrigen Werte wurden durch Auswertung asymmetrischer Pulverfilme (Kameradurchmesser 57,3 mm) gewonnen. Die Genauigkeit der Angaben ist durch die bei der Herstellung sowie beim Umkristallisieren leicht eintretende teilweise hydrolytische Zersetzung der schwerlöslichen Substanzen unter Einbau von Hydroxyl- oder Sauerstoff-Ionen ins Gitter begrenzt.

Die Präparate wurden durch Kochen von  $Re_2O_7$  mit dem jeweils gewünschten Rb- oder Cs-Halogenid in konzentrierten Lösungen der entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren gewonnen. Nach dem Verkochen des bei der Reduktion des Rheniums freigesetzten Halogens wurde eingengt, das auskristallisierte Komplexsalz nach der Filtration durch

traktion von Alkalihalogenid (und Jod) befreit und aus der entsprechenden konzentrierten Halogenwasserstoffsäure umkristallisiert. Die Jodide konnten wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht umkristallisiert werden.

$Rb_2ReCl_6$  und  $Cs_2ReCl_6$  sind wie  $K_2ReCl_6$  grün gelb,  $Rb_2ReBr_6$  und  $Cs_2ReBr_6$  sind rot (etwas heller als das dunkelrote  $K_2ReBr_6$ ).  $Rb_2ReJ_6$  und  $Cs_2ReJ_6$  sind wie  $K_2ReJ_6$  tief schwarz.

Eingegangen am 9. April 1964 [Z 719]

[1] B. Aminoff, Z. Kristallogr. A 94, 246 (1936); C. M. Nelson, G. E. Boyd u. Wm. T. Smith, J. Amer. chem. Soc. 76, 348 (1954).

[2] J. Dalziel, N. S. Gill, R. S. Nyholm u. R. D. Peacock, J. chem. Soc. (London) 1958, 4012.

[3] H. G. Smith u. G. E. Bacon, Rome Abstracts S 2.19, Supplement zu Acta crystallogr. 16 (1963).

[4] D. H. Templeton u. C. H. Dauben, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4492 (1951).

[5] Die Struktur von  $K_2ReJ_6$  ist noch nicht bekannt; vgl. z. B. J. C. Morrow, J. physic. Chem. 60, 19 (1956).

## Darstellung fluorhaltiger Si–N-Verbindungen über $SiF_4$ [1]

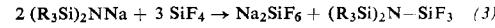
Von Prof. Dr. U. Wannagat und Dr. H. Bürger

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz (Österreich)

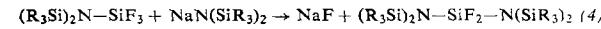
Während  $SiCl_4$  (und analog auch höhere Siliciumhalogenide) mit (a)  $NH_3$ , (b)  $RNH_2$ , (c) Pyridin (= Py) oder (d)  $(R_3Si)_2NH$  zu (a)  $[Si(NH_3)_2]_x$ , (b)  $Cl_3SiNHR$ , (c)  $SiCl_4Py_2$ , (d)  $Cl_3SiNHSiR_3$  reagiert, bildet  $SiF_4$  mit den gleichen Partnern nur die Addukte (a)  $SiF_4(NH_3)_2$  (1), (b)  $SiF_4(NH_2R)_2$  (2) und (c)  $SiF_4Py_2$ . Mit  $(R_3Si)_2NH$  setzt es sich bis  $120^\circ C$  nicht um. Dagegen reagiert es mit silylsubstituierten Alkali-amiden ( $R = CH_3$ ) bereits bei  $-78^\circ C$  lebhaft:



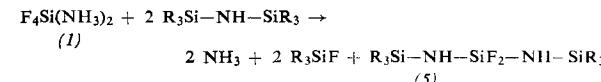
oder



(3) reagiert bei Raumtemperatur weiter:



Im Gegensatz zum  $SiF_4$  reagiert das feste, kristalline  $F_4Si(NH_3)_2$  (1), die älteste bekannte Si–N-Verbindung [3], lebhaft bei  $100^\circ C$  in Lösung oder Suspension mit Hexamethyldisilazan, im wesentlichen nach:



$F_4Si(NH_2R)_2$  an Stelle von (1) läßt daneben  $R_3SiNHR$  und  $(R_3Si)_2NR$  entstehen; das  $NH_3$  wird durch  $(R_3Si)_2NH$  anscheinend nicht nur aus seiner koordinativen Bindung an  $SiF_4$  verdrängt.

Cyclosilazane  $[-R_2Si-NH-]_3$  oder 4 werden beim Erhitzen in fein gemengtem Zustand mit  $F_4Si(NH_3)_2$  in ein Gemisch linearer Silazane  $F-[SiR_2-NH]_n-SiR_2F$  mit  $n = 0, 1$  (6), 2 und 3 zerlegt. Weitere Produkte sind  $[-F_2Si-NH-]_x$  und  $NH_3$ . Das 1,3-Difluortetramethyldisilazan (6),  $F-SiR_2-NH-SiR_2-F$ ,

Verb.	Siedepunkt [°C/Torr]	$n_D^{20}$	$\delta$ [*] [Hz]	J ( $H^{-1}F$ ) [Hz]
(2)	144/738	1,3876	-16,5	0,75
(3)	133/748	1,3760		
(4)	72–73/0,2	1,4511	-12,8	
(5)	175/740	1,4017	-5,1	0,9
(6)	118/745	1,3741	-10,2	5,8

[\*] Chemische Verschiebung (low field) bei 60 MHz gegen Tetramethylsilan als Standard.

ist wesentlich unempfindlicher als sein 1,3-Chlor-Analoges [4], auch die übrigen neu dargestellten F/Si/N-Verbindungen zeichnen sich durch eine erstaunliche thermische und hydrolytische Beständigkeit aus.

Eingegangen am 15. April 1964 [Z 721]

[1] 44. Mitteilung über SiN-Verbindungen. — 43. Mitteilung: Mh. Chem., im Druck.

[2] Erstmalig im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen dargestellt.

[3] J. Davy, Philos. Trans. 1812, I, 352.

[4] U. Wannagat, E. Bogusch u. P. Geymayer, Mh. Chem., im Druck.

## Eisencarbonylkomplexe von Cyclooctatetraen-Dimeren und von Bullvalen

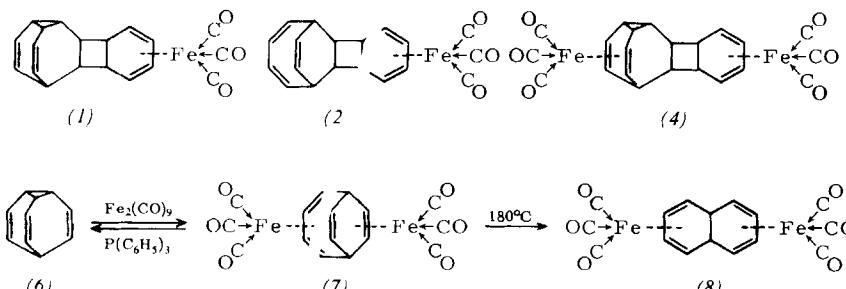
Von Priv.-Doz. Dr. G. N. Schrauzer und Dipl.-Chem. P. Glockner

Institut für Anorganische Chemie der Universität München und Dipl.-Ing. R. Merényi

Union Carbide European Research Associates, Brüssel (Belgien)

Bei der lichtinduzierten Addition von Cyclooctatetraen an Cyclooctatetraen-eisentrichcarbonyl [1] entstehen zwei strukturisomere Komplexe  $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$  vom  $F_p = 118^\circ C$  (1) und vom  $F_p = 172^\circ C$  (Zers.) (2). (1) bildet sich auch direkt aus  $Fe_2(CO)_9$  und dem Cyclooctatetraen-Dimeren  $C_{16}H_{16}$  vom  $F_p = 76^\circ C$  [2]. (1) ist ein  $\pi$ -Komplex mit einem Liganden, der eine schnelle und reversible Valenzisomerisierung zeigt. Sein Protonenresonanzspektrum ist deementsprechend temperaturabhängig. Die Struktur von (2) fluktuiert“ dagegen nicht.

Bei der Reaktion von  $C_{16}H_{16}$ ,  $F_p = 76^\circ C$ , mit  $Fe(CO)_5$  bei  $160-170^\circ C$  bilden sich neben (1) ein weiteres  $C_{16}H_{16}Fe(CO)_3$ -Isomeres (3), ein Zweikernkomplex  $C_{16}H_{16}Fe_2(CO)_6$  (4) und ein Dreikernkomplex  $C_{16}H_{16}Fe_3(CO)_9$  (5).  $F_p = 175-180^\circ C$ ,  $191^\circ C$  bzw.  $170^\circ C$  (Zers.) [3]. (4) entsteht auch aus (1) und  $Fe(CO)_5$  bei  $180^\circ C$ , sowie beim Erwärmen von (5) auf  $180^\circ C$ .



im Bombenrohr. Die signalreichen Protonenresonanzspektren von (3), (4) und (5) sind recht temperaturabhängig; die reversible Valenzisomerisierung wird somit durch die Komplexbildung aufgehoben. Die Strukturen von (3) und (5) sind noch unbekannt [4]. Die für (4) vorgeschlagene Struktur steht nicht im Widerspruch zum Protonenresonanzspektrum.

Bei der Reaktion von Tricyclo[3.3.2.0<sup>4,6</sup>]deca-2,7,9-trien (Bullvalen) (6) [2,5] mit  $Fe_2(CO)_9$  in siedendem Benzol entsteht ein Komplex  $C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$  (7) vom  $F_p = 120^\circ C$ ; er zerfällt sich beim Erhitzen auf  $140^\circ C$  in Gegenwart von überschüssigem Triphenylphosphin in Bullvalen und  $Fe(CO)_3 \cdot 2P(C_6H_5)_3$  und lagert sich bei  $180^\circ C$  im Autoklaven in das bereits bekannte 9,10-Dihydronaphthalin-dieisenhexacarbonyl (8) [6] von  $F_p = 195-197^\circ C$  (Zers.) um. Die Protonenresonanzspektren von (7) und (8) sind mit der angenommenen Struktur vereinbar und hängen im Gegensatz zum Spektrum des Bullvalens nicht von der Temperatur ab.

Die nicht isolierten Zwischenstufen der Umwandlung des Bullvalens in Naphthalin [2] konnten nun als Komplex-Derivate (7) und (8) erhalten werden. Die Anwesenheit der  $Fe(CO)_3$ -Gruppen begünstigt die Umlagerung, welche bei wesentlich tieferer Temperatur stattfindet als beim freien Bullvalen. Dadurch verliert das  $\pi$ -komplexgebundene Bullvalen seine „fluktuiierende“ Struktur.

Eingegangen am 27. April 1964 [Z 729]

[1] G. N. Schrauzer u. S. Eichler, Angew. Chem. 74, 585 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 454 (1962).

[2] G. Schröder, Angew. Chem. 75, 722 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 481 (1963).

[3] (5) bildet sich auch bei der Lichtbestrahlung von (1) und (2) in Gegenwart von  $Fe(CO)_5$  und wurde ursprünglich als Zweikernkomplex  $C_{10}H_{10}Fe_2(CO)_6$  aufgefaßt. Neuere osmotometrische Mol.-Gew.-Bestimmungen in  $C_6H_6$  und  $CHCl_3$  beweisen die Zusammensetzung  $C_{16}H_{16}Fe_3(CO)_9$ .

[4] Eine Strukturbestimmung von (5) ist im Gange. (M. R. Truter et al., Leeds, England.)

[5] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963); Tetrahedron 19, 715 (1963).

[6] E. Weiss, W. Hübel u. R. Merényi, Chem. Ber. 95, 1155 (1962).

## Struktur und Eigenschaften der Ätherate von Trihalogengermanen

Von Dr. O. M. Nefedow, cand. chem. S. P. Kolesnikow und Dipl.-Chem. W. I. Schejtschenko

N. D. Zelinskij-Institut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau (UdSSR)

$HGeCl_3$  (1) bildet mit Diäthyläther ein Ätherat,  $2(C_2H_5)_2O \cdot HGeCl_3$  (2), ein hellgelbes Öl, das unlöslich in überschüssigem Diäthyläther ist, aber seinerseits (1) löst. Das IR-Spektrum von (2) enthält keine Ge-H-Bande, die zwischen  $2000$  und  $2200\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten wäre. Das NMR-Spektrum von (2) (60 MHz, innerer Standard Tetramethylsilan) zeigt neben den Signalen der  $CH_2$ - und  $CH_3$ -Gruppen des Äthers ( $\delta = -1$  bis  $-4\text{ ppm}$ ) nur ein Singulett bei  $\delta = -14,7$  bis  $-14,5\text{ ppm}$ .

Der Vergleich mit den Werten für  $HGeCl_3$  ( $-7,6\text{ ppm}$ ) und verdünnte Salzsäure ( $-16,6\text{ ppm}$ ) zeigt, daß die H-Ge-Bindung im  $HGeCl_3$  stark polarisiert ist und das Proton sich an die freien Elektronenpaare der Äther-Sauerstoffatome anlagert.

Analoge Ätherate bildet (1) z. B. mit Di-n-butyläther und Tetrahydrofuran ( $\delta_{Ge-H} = -14,2\text{ ppm}$ ); das Ätherat mit Tetrahydrofuran ist in Tetrahydrofuran und Diäthyläther löslich.

Nach ein- bis zweitägigem Stehen löst sich das Ätherat (2) in Äther. Gleichzeitig tritt ein neues NMR-Signal bei etwa  $-11\text{ ppm}$  auf, weil sich das Ätherat teilweise in  $C_2H_5OH$  und  $C_2H_5GeCl_3$  zerlegt hat.

Ätherate anderer Trihalogengermane, z. B.  $HGeJ_2Cl$ , bilden sich, wenn  $GeJ_2$  in stark salzaurem Diäthyläther gelöst wird [ $2(C_2H_5)_2O \cdot HGeJ_2Cl$ , (3),  $\delta_{Ge-H} = -12,1\text{ ppm}$ ]. Aus  $SnCl_2$