

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

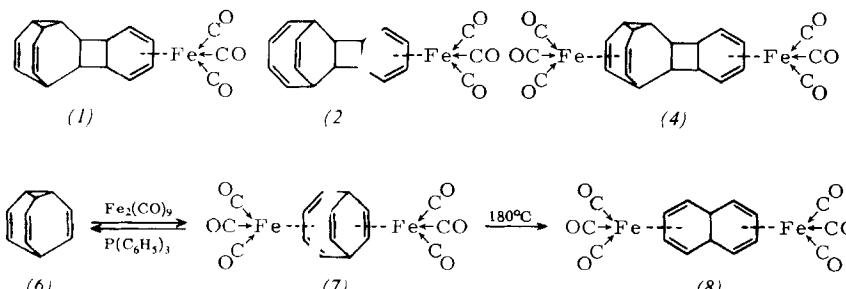
Von Priv.-Doz. Dr. G. N. Schrauzer und Dipl.-Chem. P. Glockner

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 π -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^{4,6}]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 π -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 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 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 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 $SnCl_2$