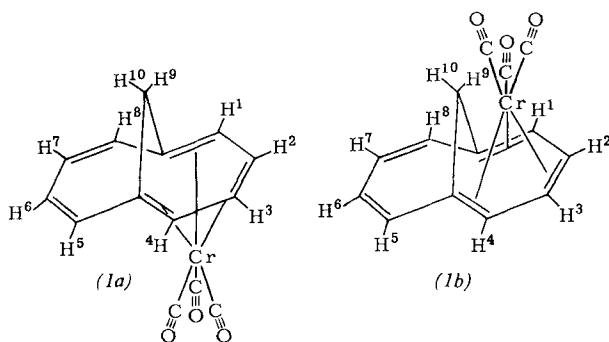


daß zwei mit der Kopplungskonstante $J = 8,8$ Hz aufgespaltene Doublets bei -66 Hz (H-10) und -104 Hz (H-9) entstehen; d.h. die Chromtricarbonyl-Gruppierung muß unsymmetrisch an den Liganden gebunden sein.

Wir halten die Strukturen (1a) und (1b) mit unseren Befunden für verträglich.



Die große Verschiebung der Methylenprotonen nach höheren Feldern spricht jedoch, besonders auch nach den Erfahrungen an der ursprünglich aus NMR-Daten gefolgerten^[7], inzwischen röntgenographisch bestätigten Molekelpaket des Norbornadien-cyclopentadienyl-mangandicarbonyls $C_5H_5Mn(CO)_2C_7H_8$ ^[8], für (1b). Eine Röntgenstrukturanalyse ist im Gange. Die Umsetzung von 1,6-Methanocyclo-decapentaen mit Molybdänhexacarbonyl ergab zwei hellrote Komplexe, von denen der eine offenbar ein Analoges der Verbindung (1) ist.

Eingegangen am 11. März 1966 [Z 176]

[*] Hg-Hochdruckbrenner Q 81 der Quarzlampen-G.m.b.H., Hanau.

[1] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964); E. Vogel u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 784 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964); E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzler u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964); E. Vogel, W. Pretzler u. W. A. Böll, Tetrahedron Letters 1965, 3613.

[2] F. Sondheimer u. A. Shani, J. Amer. chem. Soc. 86, 3168 (1964).

[3] H. Günther, Z. Naturforsch. 20b, 948 (1965).

[4] M. Dobler u. J. D. Dunitz, Helv. chim. Acta 48, 1429 (1965).

[5] Für zahlreiche Diskussionen danken wir Dr. C. G. Kreiter und Dr. K. E. Schwarzhans.

[6] C. G. Kreiter, Dissertation, Universität München, 1964.

[7] H. P. Fritz u. H. Keller, Chem. Ber. 96, 1676 (1963).

[8] E. O. Fischer u. M. Herberhold: Essays in Coordination Chemistry. Experientia Supplementum IX, Birkhäuser, Basel 1964, S. 275.

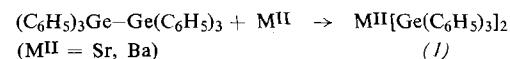
Germylverbindungen des Strontiums, Bariums und Zinks

Von Univ.-Doz. Dr. E. Amberger, Dipl.-Chem. W. Stoeger und Dr. R. Höngschmid-Grossich

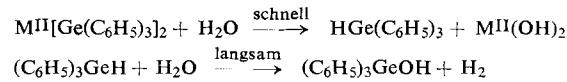
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Während Silyl- und Stannylierbindungen $M^{II}(SiR_3)_2$ bzw. $M^{II}(SnR_3)_2$ ($R = CH_3, C_6H_5$) der Elemente der II. Haupt- und Nebengruppe eingehend untersucht wurden^[1,2], waren analoge Germylverbindungen $M^{II}(GeR_3)_2$ unbekannt.

Hexaphenyldigerman setzt sich mit Strontium und Barium im Molverhältnis 1:1 in flüssigem Ammoniak bei $-40^{\circ}C$ zu den entsprechenden Bis(triphenylgermyle)metall-Derivaten (1) um.

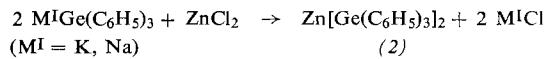


Die nach Abziehen des Ammoniaks bei $-35^{\circ}C$ in Tetrahydrofuran als goldgelbe Lösungen extrahierbaren Verbindungen liefern nach Abziehen des Tetrahydrofurans und Trocknen im Vakuum (≈ 2 Tage bei $+40^{\circ}C$) gelbe THF-Addukte (1:1). Sie zersetzen sich ohne zu schmelzen unter Schwarzfärbung bei 40 bis $45^{\circ}C$ (Sr) bzw. 60 bis $70^{\circ}C$ (Ba). Die Verbindungen (1)·THF sind luft- und etwas lichtempfindlich, reduzieren $AgNO_3$ zu Ag, sind in Ammoniak löslich, in Benzol und Kohlenwasserstoffen unlöslich; in Lösung sind sie unbeständig. Die Zusammensetzungen wurden durch Bestimmung des Erdalkalimetallgehalts und C-H-Analyse bewiesen. Die THF-freien Verbindungen (1) konnten nicht isoliert werden. Bei der Hydrolyse mit feuchtem Methanol entsteht wegen der relativ hohen Hydrolysebeständigkeit von Triphenylgerman nur zum geringem Teil Wasserstoff:



Das gebildete Triphenylgerman und das beim Erhitzen im Vakuum aus den THF-Monoaddukten freiwerdende Tetrahydrofuran wurden IR-spektroskopisch identifiziert. Eine Ammonolyse, wie sie bei den analogen Silylverbindungen beobachtet worden ist^[11], konnte nicht festgestellt werden.

Die Darstellung des Bis(triphenylgermyle)zinks (2) gelang durch doppelte Umsetzung von Zinkchlorid mit Triphenylgermyle-natrium oder -kalium in flüssigem Ammoniak (Reaktionsbedingungen: $-40^{\circ}C$; Molverh. 1:2):



Nach Abziehen des Ammoniaks im Vakuum bei $-35^{\circ}C$ kann (2) mit Tetrahydrofuran extrahiert werden (gelbe Lösung). Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben ein gelbes Addukt (2)·THF (bei Einsatz von $KGe(C_6H_5)_3$) oder ein schwach gelbes Addukt $Zn[Ge(C_6H_5)_3]_2 \cdot 0,5$ THF · 0,5 NH_3 (bei Einsatz von $NaGe(C_6H_5)_3$). Beide zersetzen sich bei 110 bis $120^{\circ}C$, zeigen ähnliche Eigenschaften wie (1)·THF und wurden analog identifiziert.

Eingegangen am 22. März 1966 [Z 183]

[1] E. Wiberg, O. Stecher, H. J. Andrascheck, L. Kreuzbichler u. E. Staude, Angew. Chem. 75, 516 (1963), Angew. Chem. internat. Edit. 2, 507 (1963).

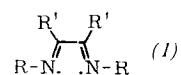
[2] R. Egger, Dissertation, Universität München, 1961.

1,4-Diazabutadien-metall-carbonyle^[1]

Von Priv.-Doz. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. H. tom Dieck^[2]

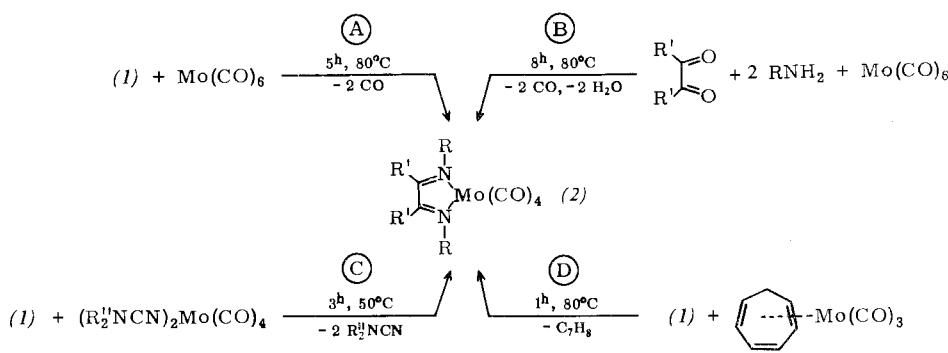
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

1,4-Diaza-1,3-butadiene besitzen in der cis-anti-Konfiguration (1) für eine zweizähnige Donatorbindung geometrisch günstige n -Orbitale. Da ihr niedrigster unbesetzter π^* -Term



(Symmetrie B_2) auch die für eine π -Rückbindung aus Metall-d-Funktionen erforderliche Symmetrie und Energie aufweist, erwarteten wir^[3], daß sich diese Verbindungen als Metall(0)-Liganden eignen.

Tatsächlich sind die metallisch glänzenden, gegen Luftsauerstoff meist beständigen, in Lösung blauen bis orangefarbenen Diazabutadien-molybdän-tetracarbonyle (2) auf den im Formelschema gezeigten Wegen zugänglich. Als Lösungsmittel für die Reaktionen dient Benzol. Die Komplexe fallen sofort oder beim Einengen der Lösungen aus und können – wenn nötig – aus Benzol umkristallisiert werden.



$R' = C_6H_5$; $R = OH$

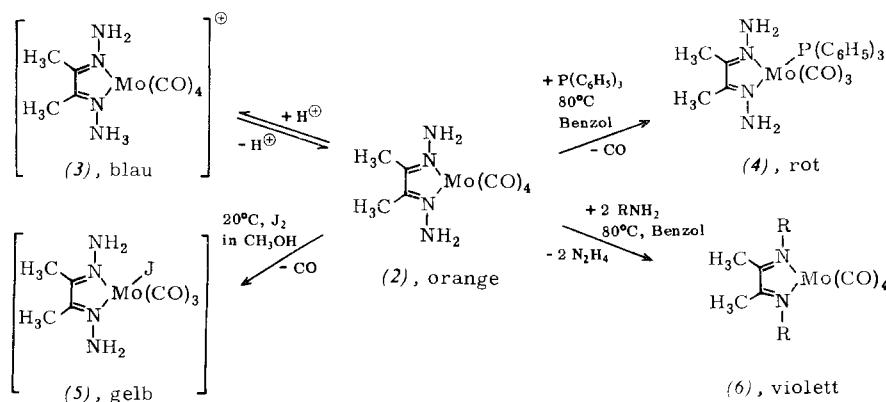
$R' = CH_3$; $R = OH, OCH_3, NH_2, NR''_2$, Alkyl, Aryl

$R'' =$ Alkyl, Cyclopropyl, C_6H_{11} , $C_6H_5-CH_2$, C_6H_5 , $p-Cl-C_6H_4$, etc.

Verfahren A ist allgemein anwendbar, B als komplexinduzierte Synthese im Falle schwer zugänglicher Liganden (z. B. $R =$ Alkyl^[4]) die eleganteste Methode. Daneben hat sich Verfahren C zur Reindarstellung thermisch empfindlicher Komplexe (2) (z. B. $R = OH$ oder OH/NH_2) als vorteilhaft erwiesen.

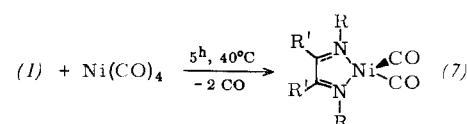
bis 3000 cm^{-1}) stärker beeinflußt werden als durch die Substituenten R am Stickstoff ($\Delta\nu_m = 1000-2000 \text{ cm}^{-1}$). Die molaren Extinktionen liegen zwischen 5000 und 12000 $1 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Diese langwellige Bande kann einem erlaubten $A_2 \rightarrow B_2$ -Übergang zugeordnet werden, der aus einer A_2 -Kombination von Metall-d-Orbitalen in den niedrigsten antibindenden Zustand des Systems (Wechselwirkung des unbesetzten Liganden-Orbitals Ψ_3 (B_2) mit der B_2 -Kombination zweier d-Orbitale) erfolgt.

Eingegangen am 16. März 1966 [Z 193]



Durch konzentrierte Mineralsäuren lassen sich alle Komplexe (2) mit $R = NH_2$ oder NR_2 reversibel zu (3) protonieren. Der Diazabutadien-Ligand kann durch Triphenylphosphin nicht verdrängt werden; es tritt Kohlenoxid-Substitution zum Tricarbonyl-Derivat (4) ein. Quecksilber- oder Silberoxid oxidieren (2) nicht; mit Jod in Methanol entstehen vermutlich Carbonyl-jodide (5). Primäres Amin ersetzt seltsamerweise die Hydrazongruppe durch eine Imingruppe (6).

Die Bildung von Diazabutadien-metall-carbonylen ist nicht auf Molybdän beschränkt; aus Chrom- und Wolfram-hexacarbonyl entstehen nach Verfahren A bei zusätzlicher UV-Bestrahlung analoge Komplexe. Nickel-tetracarbonyl reagiert mit einigen Liganden (1) bereits bei Zimmertemperatur zu luftunempfindlichen, metallisch^[5] glänzenden, in Lösung weinroten Diazabutadien-nickel-dicarbonylen (7)^[5]:



C_{2v} -Symmetrie sowie Diamagnetismus der Chrom-, Molybdän-, Wolfram- und Nickel-Verbindungen werden durch die IR- und ^1H -NMR-Spektren belegt. Allen Diazabutadien-Metall(0)-Komplexen ist – weitgehend unabhängig von Zentralmetall und vom Substituenten R am Stickstoff – eine intensive, langwellige Absorption eigenständig, deren Maxima (in Cyclohexan $18000-19000 \text{ cm}^{-1}$; in Methanol $19000-21000 \text{ cm}^{-1}$) durch Solvatochromie ($\Delta\nu_m = 2000$

[1] 4. Mitteilung über Metall(0)-Verbindungen mit nichtaromatischen Stickstoff- π -Systemen. – 2. Mitteilung: H. Bock u. H. tom Dieck, Chem. Ber. 99, 213 (1966).

[2] H. tom Dieck, Teil der Dissertation, Univers. München, 1966.

[3] 3. Mitteilung: H. Bock u. H. tom Dieck, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[4] Peralkylierte Diazabutadiene (1), $R = CH_3$, $R' =$ Cyclopropyl, Cyclohexyl, Benzyl) konnten durch direkte Kondensation von Diacetyl und prim. Alkylamin in Benzol bei 80°C in Ausbeuten von 10–35% erhalten werden.

[5] Ein Vergleich der CO-Valenzfrequenzen von 2,2-Bipyridyl-nickel-dicarbonyl [6] und den Diazabutadien-nickel-dicarbonylen (7) (z. B. $R = OCH_3$: $A_1 = 1912$, $B_2 = 1946 \text{ cm}^{-1}$ in Nujol) läßt wegen der geringeren Donatorstärke von (1) die Existenz von Bis-diazabutadien-nickel(0) erwarten (vgl. auch [7]).

[6] R.S. Nyholm u. L.N. Short, J. chem. Soc. (London) 1953, 2670.

[7] H. Behrens u. A. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 341, 124 (1965).

Zusammenhang zwischen Phosphorylierung und Chlorophyll-b-Dissociation bei der Photosynthese

Von Dr. B. Rumberg, Dipl.-Physiker P. Schmidt-Mende, Dipl.-Ing. U. Sigggel und Prof. Dr. H. T. Witt

Max-Volmer-Institut für Physikalische Chemie,
Technische Universität Berlin

Bei den Primärvorgängen der Photosynthese werden Elektronen vom Wasser auf Triphosphopyridin-nucleotid übertragen. Die Größe dieses Elektronentransportes läßt sich durch die Menge des dabei freiwerdenden Sauerstoffs cha-