

nung einer weiteren Fraktion wird die wäßrige Phase des Filtrats mit Aktivkohle aufgekocht, filtriert und kontinuierlich mit Äther extrahiert. Gesamtausbeute: 56 g (50 %).

Eingegangen am 31. Oktober und 14. November 1966 [Z 353]

[*] Dr. H. Schick, Dr. G. Lehmann und Prof. Dr. G. Hilgetag
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der
Wissenschaften zu Berlin

X 1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee

[1] T. B. Windholz u. M. Windholz, Angew. Chem. 76, 249 (1964);
Angew. Chem. internat. Edit. 3, 353 (1964).

[2] L. Velluz, J. Valls u. G. Nominé, Angew. Chem. 77, 185
(1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 181 (1965).

[3] C. H. Kuo, D. Taub u. N. L. Wendler, Angew. Chem. 77, 1142
(1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1083 (1965).

[4] J. J. Panouse u. Ch. Sannié, Bull. Soc. chim. France 1955,
1036.

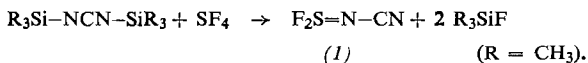
[5] H. Smith et al., J. chem. Soc. (London) 1964, 4472.

[6] R. Bucourt, A. Pierdet, G. Costerousse u. E. Toromanoff, Bull.
Soc. chim. France 1965, 645.

N-Cyaniminoschwefeldifluorid

Von W. Sundermeyer [*]

Durch Umsetzung von Bis-trimethylsilyl-carbodiimid^[1] mit Schwefeltetrafluorid erhielten wir in glatter Reaktion das N-Cyaniminoschwefeldifluorid (1)^[2].



Das Produkt bildet sich mit quantitativer Ausbeute, wenn die Ausgangssubstanzen (je 0,2 mol, SF₄ in geringem Überschuß) im geschlossenen Gefäß (200 ml) ca. 2 Std. auf 50 °C erhitzt werden. Trimethylfluorsilan kann mit überschüssigem Schwefeltetrafluorid durch Vakuumtieftemperaturdestillation abgetrennt werden, wobei (1) als wasserhelle Flüssigkeit rein zurückbleibt (K_p = 58 °C/100 Torr, 43 °C/49 Torr; Dampfdruck: 14 Torr bei 20 °C). Der auf Normaldruck extrapolierte Siedepunkt ist 111 °C. Oberhalb 50 °C zersetzt sich die Verbindung teilweise unter Gelbfärbung. Schmelzpunkt: -34 °C. Molekulargewicht nach Dumas: 111.

Das Massenspektrum weist neben dem Molekülion bei m/e = 110 u.a. die typischen Bruchstücke FSNCN (96), SNCN (72), SF₂ (70) und SF (51) auf. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei -48,1 ppm gegen CFCl₃ als äußeren Standard. Das im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommene IR-Spektrum zeigt Absorptionen (mit der versuchsweisen Zuordnung) bei 2255 (st, ν_{as}NC-N)^[3], 1463 (m), 1337 (sst, νS=N), 844 (sst, ν_sNCN), 764 (sst, ν_{as}SF), 725 (sst, ν_sSF), 615 (m) und 527 (m). Die spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit der angegebenen Struktur und den Daten für das soeben auf anderem Wege dargestellte N-Chloriminoschwefeldifluorid^[4].

Eingegangen am 7. November 1966 [Z 371]

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Sundermeyer
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-10

[1] J. Pump u. U. Wannagat, Angew. Chem. 74, 117 (1962);
Angew. Chem. internat. Edit. 1, 112 (1962). Darstellung in Salzschmelzen: J. Stenzel u. W. Sundermeyer, Chem. Ber., im Druck.

[2] Vgl. die erstmalige Einführung von Pseudohalogengruppen in fluorhaltige Verbindungen nach dieser Methode bei O. Glemser, U. Biermann u. M. Fild, Nachr. Chem. Techn. 14, 461 (1966).

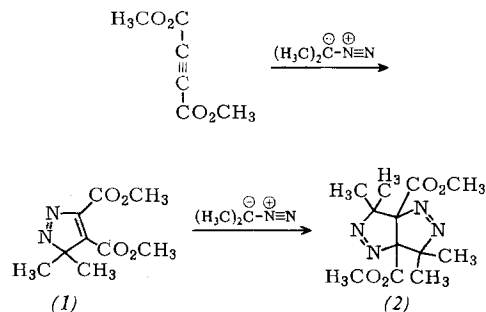
[3] sst = sehr stark, st = stark, m = mittel.

[4] J. K. Ruff, Inorg. Chem. 5, 1787 (1966).

Doppelte 1,3-dipolare Addition an eine Dreifachbindung zum Bicyclo[1.1.0]butan-System

Von M. Franck-Neumann [*]

Acetylene geben mit sekundären Diazoalkanen Pyrazoline^[1], die photochemisch zu Cyclopropenen führen können^[2]. Wir fanden, daß Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit dem sehr reaktiven 2-Diazopropan^[3] neben dem 3,4-Bis(methoxycarbonyl)-5,5-dimethylpyrazolenin (1) das 1,5-Bis(methoxycarbonyl)-4,4,8,8-tetramethyl-2,3,6,7-tetraazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (2) ergibt:



Mit einem 2-Diazopropan-Überschuß gewinnt man (2), Fp = 59 °C, in 85-proz. Ausbeute unter folgenden Reaktionsbedingungen: Man gibt Acetylendicarbonsäure-dimethylester tropfenweise zu einer roten, auf -20 °C gekühlten und schnell gerührten Diazopropanlösung in Äther/Xylol bis zur Entfärbung. Anschließend setzt man die 1,5-fache benötigte Menge Diazopropan in Äther/Xylol zu. Der Ansatz entfärbt sich beim Stehenlassen bei Zimmertemperatur, wird filtriert und im Vakuum von den Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand kristallisiert beim Stehenlassen.

(1) zeigt eine starke IR-Absorptionsbande bei 1735 cm⁻¹ (α,β-ungesättigter Ester) und eine für Pyrazolenine charakteristische^[4] starke Bande bei 1635 cm⁻¹, während (2) nur bei 1745 cm⁻¹ (Ester) und bei 1560 cm⁻¹ (Azogruppe) absorbiert. Die UV-Spektren (in C₂H₅OH) bestätigen die angegebene Konstitution [(1): λ_{max} = 358 mμ (ε = 168), 244 mμ (ε = 4450); (2): λ_{max} = 328 mμ (ε = 237)].

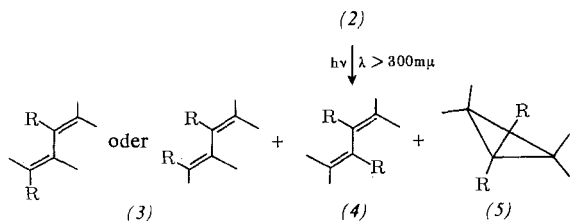
Bei der Bestrahlung des 2,3,6,7-Tetraza-bicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (2) in Benzol mit einem Hg-Hochdruckbrenner entstehen unter N₂-Abspaltung, neben nicht rein isolierten Pro-

NMR-Spektren der Verbindungen (1) bis (5) (Tetramethylsilan als innerer Standard, δ-Werte in ppm; Signale ohne Angabe sind Singulett; q = Quartett).

Verbindung	CH ₃ an			Intensitätsverh.
	gesätt. C-Atom	Doppelbindung	R-CO ₂ -	
(1) in CDCl ₃	1,59		3,97 4,06	2:1:1
(2) in CDCl ₃	1,58 1,83		3,85	1:1:1
(3) in CDCl ₃		1,75 1,76 (q [a]) 2,09 (q [a]) 2,16	3,74 3,80	1:1:1:1:1:1
(3) in Bzl.		1,47 1,87 (q [a]) 2,08 2,30 (q [a])	3,40 3,46	1:1:1:1:1:1
(4) in CDCl ₃		1,75 2,20	3,72	1:1:1
(5) in CDCl ₃	1,44 1,48		3,78	1:1:1
(5) in Bzl.	1,26 1,65		3,43	1:1:1

[a] Mit J = 1,5 Hz.

dukten, drei Isomere (3), (4) und (5) der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_4$ im Verhältnis 1:2:2 (Ges. ausb.: 50 %), die durch Säulen- und Gaschromatographie (Siliconsäule, 150 °C) getrennt wurden. UV-Spektren: (3): $\lambda_{\max} = 216 \text{ m}\mu$ ($\epsilon \approx 21000$); (4): $\lambda_{\max} = 219,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon \approx 18000$); (5): $\lambda_{\max} = 213,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon \approx 8000$). Die IR-Spektren lassen für (3) und (4) auf α, β -ungesättigte Ester schließen ($C=O$ - u. $C=C$ -Banden), während (5) in Bereich 1500 bis 2000 cm^{-1} nur eine Bande bei 1725 cm^{-1} (Ester) aufweist. Nach diesen und den in der Tabelle angeführten NMR-Daten sind den Verbindungen (3), (4) und (5) die angegebenen Strukturen zuzuordnen.



(5) ist erwartungsgemäß [5] thermisch instabil; erhitzt man es auf 150 °C, so entsteht neben anderen Substanzen (4), welches bei 270 °C einziges gasförmiges Pyrolyseprodukt ist. Die Halbwertszeit der Ringöffnung von (5) beträgt bei 150 °C etwa 3 Std. (NMR-Analyse in Perchlorbutadien).

Eingegangen am 10. November 1966 [Z 380]

[*] Dr. M. Franck-Neumann

Institut de Chimie, Université de Strasbourg,
Laboratoire Associé au C.N.R.S.
1, Rue Blaise Pascal, Strasbourg (Frankreich)

[1] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75, 604 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 565 (1963).

[2] G. Ege, *Tetrahedron Letters* 1963, 1667; A. C. Day u. M. C. Whiting, *Chem. Commun.* 1965, 292.

[3] H. Staudinger u. A. Gaule, *Chem. Ber.* 49, 1897 (1916).

[4] G. L. Closs u. W. A. Böll, *Angew. Chem.* 75, 640 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 399 (1963).

[5] K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler u. L. Lavanish, *Tetrahedron* 21, 2749 (1965).

Di-cyclopentadienyl-technetiumhydrid

Von E. O. Fischer und M. W. Schmidt[*]

Im Gegensatz zu einer Arbeit von Huggins und Kaesz^[1] erhielten wir bei der Umsetzung von Technetiumtetrachlorid mit Cyclopentadienyl-natrium in Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart von Natriumboranat kein dimeres Di-cyclopentadienyl-technetium, $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$, sondern mit über 14 % Ausbeute das dem Di-cyclopentadienyl-rheniumhydrid^[2] entsprechende, bisher nicht bekannte Di-cyclopentadienyl-technetiumhydrid, $\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$.

Wir gaben zu einer Suspension von 3,9 g TcCl_4 in 60 ml THF bei -50 °C 10,5 g NaC_5H_5 . Nach Erwärmen auf 20 °C wurde der purpurroten Mischung 1 g NaBH_4 zugefügt und 10 Std. bei 50 °C gerührt. Abziehen des THF und Sublimation bei 40 bis 60 °C/10⁻² Torr ergab ein gelbes Sublimat. Der Rückstand wurde nochmals in THF gerührt; durch erneute Aufarbeitung erhielten wir eine geringere Menge Sublimat. Reinigung durch Resublimieren und Umkristallisieren aus Toluol führte zu goldgelben Kristalltafeln. Di-cyclopentadienyl-technetiumhydrid ist sehr luftempfindlich, aber thermisch gut beständig und schmilzt unzersetzt bei 150 °C. Es löst sich gut in Benzol und Toluol, weniger gut in Hexan. Das Molgewicht wurde osmometrisch in Benzol zu 225 (ber. 230,2) bestimmt^[3].

Das IR-Spektrum des $\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$ in KBr zeigt folgende für π -Cyclopentadienyl-Komplexe charakteristische Banden (in cm^{-1})^[4]: 3045 m, 2910 s (ν_{CH}); 1400 st, 1097 st (ω_{CC}); 995 st

(δ_{CH}); 803 m, 773 sst (γ_{CH}). $[\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]$: 3062 m, 2910 s, 1408 m, 1392 st, 1095 st, 998 st, 987 st, 816 st, 795 st]. Die Tc-H-Valenzschwingung liegt in KBr bei 1930 cm^{-1} (m) und in CS_2 bei 1923 cm^{-1} . $[\text{Re-H-Valenzschwingung im } \text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]$: 2032 s, 2000 m in KBr und 2016 in CS_2 . Die Kraftkonstante für die Tc-H-Schwingung ist 2,20 mdyne/Å, für die Re-H-Schwingung 2,41 mdyne/Å. Die Metall-Wasserstoff-Bindung ist demgemäß im $\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$ etwas schwächer als im $\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$. Bei $\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2$ und $\text{W}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2$ findet sich die gleiche Abstufung^[5].

Das NMR-Spektrum^[6] einer gesättigten Benzol-Lösung von $\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$ zeigt ein Singulett bei $\tau = 5,6$ mit einer Halbwertsbreite von 1,7 Hz und ein breites Signal im Hydrid-Bereich bei $\tau = 17,8$ mit einer Halbwertsbreite von 40 Hz bei 25 °C. Die relativen Intensitäten der beiden Signale sind etwa 10:1. $\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$ zeigt dagegen ein Dublett bei $\tau = 5,75$ (Aufspaltung 1,2 Hz) und ein scharfes Signal bei $\tau = 23,0$ mit einer Halbwertsbreite von 6 Hz bei 25 °C. Die gegenüber dem Rhenium-Hydrid-Signal niedrige Lage des Technetium-Hydrid-Signals zeigt eine schwächere Abschirmung an, die mit einer geringeren negativen Ladung am Wasserstoff erklärt werden kann^[7].

Das Massenspektrum^[8] des $\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$ zeigt als Hauptspitzen die Massen 230 und 229, die dem Molekularion und dem $\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ entsprechen. Beide Spitzen sind etwa gleich intensiv, während im Massenspektrum des $\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$ unter gleichen Bedingungen das $\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ nur etwa 65 % der Intensität des Molekularions hat. Diese Verschiebung der Intensitäten ist ein weiterer Hinweis auf die schwächere Metall-Wasserstoff-Bindung in der Tc-Verbindung. Alle anderen Massen sind im Vergleich zu diesen beiden nur schwach vertreten; die Masse 458, $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2$, wurde nicht beobachtet.

Di-cyclopentadienyl-technetiumhydrid hat basische Eigenschaften. Es läßt sich mit 2 N wäßriger HCl aus Benzol ausschütteln. Durch Neutralisieren der wäßrigen Lösung des Di-cyclopentadienyl-dihydro-technetium-chlorids mit 2 N NaOH erhält man wieder das freie Hydrid.



Aus der wäßrigen Lösung des Chlorids fällt mit NH_4PF_6 das schwerlösliche, weiße Di-cyclopentadienyl-dihydrodo-technetium-hexafluorophosphat, $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]\text{PF}_6$. Es läßt sich durch Umfällen aus Aceton/Hexan reinigen.

Das IR-Spektrum der Verbindung in KBr zeigt die Normalschwingungen der Cyclopentadienyl-Liganden bei 3130 st, 2915 s, 1428 st, 1410 st, 1108 s, 1022 m, 1003 m, 764 sst (in cm^{-1}). $[\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]\text{PF}_6$: 3140 st, 2922 s, 1451 m, 1412 st, 1110 s, 1031 m, 1001 m, 784 sh (in cm^{-1}). Die Tc-H-Schwingung erscheint nur schwach bei 1984 cm^{-1} . $[\text{Re-H-Schwingung bei } 2058 \text{ cm}^{-1}]$.

Das NMR-Spektrum^[6] des $[\text{Tc}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]\text{PF}_6$ in Deuterio-aceton zeigt ein Signal bei $\tau = 4,11$ (Triplet, Aufspaltung 0,2 Hz) und ein sehr breites Signal im Hydrid-Bereich bei $\tau = 19,7$. $[\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]\text{PF}_6$: $\tau = 4,17$ und $\tau = 24,6$.

Wir nehmen an, daß das Di-cyclopentadienyl-technetiumhydrid analog dem $\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}$ eine gewinkelte Struktur besitzt.

Eingegangen am 11. November 1966 [Z 373]

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. M. W. Schmidt
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] D. K. Huggins u. H. D. Kaesz, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 4474 (1961).

[2] G. Wilkinson u. J. M. Birmingham, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 3421 (1955); M. L. H. Green, L. Pratt u. G. Wilkinson, *J. chem. Soc. (London)* 1958, 3916.

[3] Nach Untersuchungen von P. Laubereau u. B. Kannelakopulos.

[4] m = mittel, s = schwach, st = stark, sst = sehr stark, sh = Schulter.