

(1) isomerisiert in Lösung bei gelindem Erwärmen zu einem orangegelben Komplex (2): $F_p \approx 90,5^\circ\text{C}$; IR: ν_{CO} bei 2072 (st), 2001 (st) und 1989 (st) cm^{-1} (Cyclohexan); $^1\text{H-NMR}$: ein einziges Signal bei $\tau = 4,78$ (CDCl_3). Offensichtlich ist (2) den bereits eingehend untersuchten Cyclooctatetraen-Komplexen von Eisen^[3] und Ruthenium^[2] analog. Die leichte Isomerisierbarkeit ist ein zusätzliches Argument dafür, daß das Kohlenstoffgerüst des Kohlenwasserstoff-Liganden in (1) und (2) sehr ähnlich ist.

Wie zu erwarten und wie ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei höherer Temperatur zeigt, ist die 1,2-Beweglichkeit der $M(\text{CO})_3$ -Gruppe in (2) geringer als in den Fe- und Ru-Analoga.

(2) läßt sich weder thermisch noch durch UV-Bestrahlung in (1) zurückführen. Wir nehmen an, daß (1) durch Fragmentierung aus einem zuerst gebildeten Komplex des Cyclooctatetraens mit dem Os_3 -Cluster – wahrscheinlich analog $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{Ru}_3(\text{CO})_4$ ^[4] oder $\text{C}_8\text{H}_8\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ ^[5], die beide ein π -Allylsystem enthalten – entsteht.

Eingegangen am 3. Mai 1968 [Z 822]

[*] Dr. M. I. Bruce, M. Cooke und Dr. M. Green
Department of Inorganic Chemistry, the University
Bristol 8 (England)

[1] Wir danken Herrn Dr. J. Becconsall für die Aufnahme der 220 $\text{MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ -Spektren.

[2] F. A. L. Anet, H. D. Kaesz, A. Maasbol u. S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 89, 2489 (1967); M. I. Bruce, M. Cooke u. M. Green, J. organometallic Chem. 13, 227 (1968); W. K. Bratton, F. A. Cotton, A. Davison, A. Musco u. J. W. Faller, Proc. nat. Acad. Sci. USA 58, 1324 (1967).

[3] T. A. Manuel u. F. G. A. Stone, J. Amer. chem. Soc. 82, 366 (1960); M. D. Rausch u. G. N. Schrauzer, Chem. and Ind. 1959, 957; A. Nakamura u. N. Hagihara, Bull. chem. Soc. Japan 32, 880 (1959).

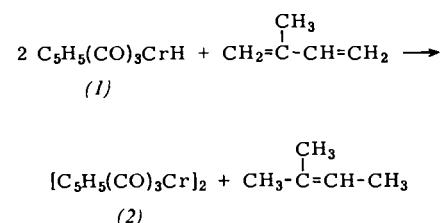
[4] M. J. Bennett, F. A. Cotton u. P. Legzdins, J. Amer. chem. Soc. 89, 6797 (1967).

[5] E. B. Fleischer, A. L. Stone, R. B. K. Dewar, J. D. Wright, C. E. Keller u. R. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 88, 3158 (1966).

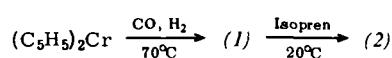
Bis(tricarbonylcyclopentadienylchrom), ein selektiver Hydrierungskatalysator

Von A. Miyake und H. Kondo[*]

Tricarbonylcyclopentadienylhydridochrom (1) wird durch konjugierte Diene bei Raumtemperatur quantitativ in Bis(tricarbonylcyclopentadienylchrom) (2) übergeführt. Die konjugierten Diene werden dabei hydriert, z.B. Isopren zu 2-Methyl-2-butene.



Wir erhielten (2) auch mit ca. 80 % Ausbeute aus Bis(cyclopentadienyl)chrom durch folgende Reaktion, ohne daß dabei (1) isoliert wurde:



Zum Unterschied von Dienen mit konjugierten Doppelbindungen sind Olefine mit isolierten $-\text{C}=\text{C}-$ -Bindungen gegenüber (1) völlig inaktiv. Da durch Wasserstoff (1) aus (2) regeneriert wird^[1], kann man (2) vorteilhaft als selektiven

Hydrierungskatalysator benutzen. Einige Beispiele werden in Tabelle 1 angegeben. Charakteristische Merkmale der durch (2) katalysierten Hydrierung sind folgende:

1. Isolierte Doppelbindungen werden nicht hydriert.
2. Eine Wanderung der Doppelbindungen findet nicht statt.
3. Die Hydrierung verläuft oberhalb 70°C und H_2 -Drücken $> 50 \text{ atm}$ glatt, allerdings läuft sie auch langsam bei Raumtemperatur oder bei Atmosphärendruck ab.
4. Sterisch gehinderte Diene ausgenommen, wird der Wasserstoff bevorzugt an den Enden des konjugierten Systems addiert.

Tabelle 1. Durch (2) katalysierte selektive Hydrierung von Polyenen.

Polyen	Hydrierungsprodukte (Mol-%)		
[a]	(95)	(3)	(2)
		<i>(trans</i> 88, <i>cis</i> 12)	
	(100)		
	(78)	(22)	
	(100)		
	(74)	(26)	
	(66)	(34)	
	(46)	(29)	(25)
	(51)	(29)	(20)

[a] Hydrierungsbedingungen: 2,0 g Isopren und 0,15 g (2) in 10 ml Benzol, $p_{\text{H}_2} = 90 \text{ atm}$, 70°C , 5 Std. Etwa die gleichen Bedingungen wurden auch bei der Hydrierung der anderen Polyene eingehalten.

[b] Gaschromatographisch waren kein Isopren und nur Spuren von 2-Methylbutan zu beobachten.

Arbeitsvorschrift:

Darstellung von (2): Eine Lösung von 5,57 g Bis(cyclopentadienyl)chrom in 50 ml Benzol wird unter Argon in einen 100-ml-Autoklaven gebracht. Unter H_2 ($p_{\text{H}_2} = 50 \text{ atm}$) und CO ($p_{\text{CO}} = 150 \text{ atm}$) wird 20 Std. auf 70°C unter Schütteln erhitzt. Nach Abkühlen werden die überschüssigen Gase abgeblasen. Das Reaktionsgemisch wird bei 20°C mit 5 ml Isopren versetzt. Das anfangs hellgrüne Gemisch färbt sich tiefgrün. Man destilliert das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur.

tur im Vakuum ab. Aus dem dunkelgrünen Rückstand erhält man durch Sublimation bei 90–110 °C im Hochvakuum 4,80 g (78 %) blaugrünes (2).

Eingegangen am 4. Juni 1968 [Z 805]

[*] Dr. Akihisa Miyake und Dipl.-Chem. Hisao Kondo
Basic Research Laboratories, Toyo Rayon Co., Ltd.
Tebiro, Kamakura (Japan)

[1] E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 47 (1955).

Elementarzellen und Absorptionsspektren der kubischen Quadratate von Kobalt und Nickel^[**]

Von A. Ludi und P. Schindler^[*]

Durch Umsetzung zweiwertiger Metallionen mit Kaliumquadrat (Quadrat Q = Anion $C_4O_4^{2-}$ der Quadratsäure, 1,2-Dihydroxycyclobutendion) erhielten West et al.^[1] aus wässriger Lösung Salze der Zusammensetzung $MQ \cdot 2H_2O$ ($M = Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$). Je nach Fällungstemperatur und Überschuß an Kaliumquadrat fanden wir drei röntgenographisch wohl unterscheidbare Verbindungen. Die reine kubische, der analytischen Zusammensetzung $MQ \cdot 2H_2O$ entsprechende Modifikation entsteht, wenn 0,5 M Metallsalzlösung mit dem dreifachen Überschuß an 0,5 M Kaliumquadrat in der Siedehitze gefällt und der Niederschlag in der Mutterlauge noch während drei Stunden am Rückfluß erhitzt wird. Das isolierte und über KOH im Vakuum getrocknete Dihydrat zeigt eine bemerkenswerte thermische Stabilität; der Verlust der beiden Wassermoleküle wird thermogravimetrisch erst zwischen 200 und 260 °C beobachtet.

Die Indizierung der Guinier-Aufnahme (interner Standard: KCl) ergibt eine kubisch-primitive Elementarzelle mit drei Formeleinheiten $MC_4O_4 \cdot 2 H_2O$.

	a (Å)	d_4^{20} (g/cm ³)	$d_{f\delta}$ (g/cm ³)
$CoC_4O_4 \cdot 2 H_2O$	8,16	1,87	1,90
$NiC_4O_4 \cdot 2 H_2O$	8,06	1,93	1,97

Die Reflexionsspektren der pulverisierten Substanzen zeigen das für oktaedrisch koordinierte Kobalt- und Nickelverbindungen typische Bild mit Absorptionsmaxima (in cm^{-1} ; Sch = Schulter) bei:

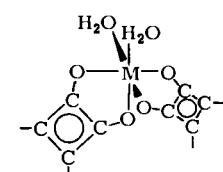
$CoC_4O_4 \cdot 2 H_2O$: 7800, 11400 Sch, 16000 Sch, 19600, 21500 Sch;

$NiC_4O_4 \cdot 2 H_2O$: 8600, 13300, 15200, 21500 Sch, 25300.

Die mit diesen Bandenlagen berechneten Werte für Ligandenfeldparameter Dq und Racah-Parameter B sind nachstehend zusammengestellt (in Klammern zum Vergleich die entsprechenden Werte der Hexaquokomplexe^[2]):

	Dq (cm^{-1})	B (cm^{-1})
$CoC_4O_4 \cdot 2 H_2O$	890 (930)	860 (970)
$NiC_4O_4 \cdot 2 H_2O$	860 (850)	850 (940)

Das Metallion ist an zwei Wassermoleküle und chelatartig an zwei Quadratationen gebunden; wegen Größe und Symmetrie



der Elementarzelle wird für die beiden Wassermoleküle *cis*-Position angenommen.

Eingegangen am 10. Juni 1968 [Z 818]

[*] Dr. A. Ludi und Prof. Dr. P. Schindler
Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität CH-3000 Bern, Freiestraße 3 (Schweiz)

[**] Dem Schweizerischen Nationalfonds danken wir für finanzielle Unterstützung.

[1] R. West u. H. Y. Niu, J. Amer. chem. Soc. 85, 2589 (1963).

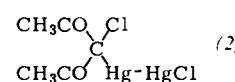
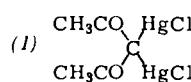
[2] H. L. Schläfer u. G. Glemann: Einführung in die Ligandenfeldtheorie. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1967, S. 86.

3,3-Bis(chloroquecksilber)pentan-2,4-dion, ein ungewöhnliches Acetylaceton-Derivat

Von F. Bonati und G. Minghetti^[*]

Quecksilber(II)-acetylacetonat^[1], dessen Struktur noch nicht ganz geklärt ist, löst sich überraschenderweise nicht in den üblichen Lösungsmitteln. Beim Versuch, es nach^[1] herzustellen [Zutropfen von 5,14 ml Acetylaceton zu einer gesättigten wässrigen Quecksilber(II)-chlorid-Lösung (6 g in 100 ml)], erhielten wir eine chlorhaltige, farblose, kristalline Verbindung (2,0 g, $F_p \approx 152^\circ\text{C}$). Sie wurde von der sauer gewordenen Lösung abfiltriert und mit wenig kaltem Wasser gewaschen, in dem sie schwerlöslich ist.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, in Hexadeuterioaceton gemessen, enthält nur ein Signal bei $\tau = 7,10$; im IR-Spektrum wurden $C=O$ -, $Hg-Cl$ - und zwei $Hg-C$ -Valenzschwingungen bei 1690 (sst, breit), 343 (s), 521 (s) und 566 cm^{-1} beobachtet. Die Verbindung ist in Aceton oder Acetonitril kein Elektrolyt; sie reagiert mit Eisen unter Quecksilberabscheidung und verbraucht in Chloroform ein mol Brom. Das Molekulargewicht in Aceton beträgt 228. (Die Verbindung ist in anderen Lösungsmitteln unlöslich; sie greift Stahl an, und die Lösung wird sofort rot.) Alle diese Angaben sind mit Formel (1) vereinbar.



Formel (2) würde nur eine $Hg-C$ -Valenzschwingung und eine $Hg-Cl$ -Schwingung bei niedrigerer Wellenzahl erfordern; diese wurde für Hg_2Cl_2 bei 260, für C_6H_5HgCl bei 331 und für $HgCl_2$ bei 375 cm^{-1} gefunden. Quecksilberorganische Derivate mit $Hg-Hg$ -Bindung sind nicht bekannt.

Quecksilber(II)-bromid, -cyanid und -acetat sowie Quecksilber(I)-chlorid reagieren unter den gleichen Bedingungen nicht mit Acetylaceton.

Eingegangen am 14. Juni 1968 [Z 803]

[*] Prof. Lib. Doc. Dr. F. Bonati und Dr. G. Minghetti
Istituto di Chimica Generale dell'Università
I-20133 Milano, Via Venezian 21

[1] S. Tanatar u. E. Kurowsky, J. russ. physik.-chem. Ges. 40, 580 (1908); Chem. Zbl. 1908 II, 1096. Weitere Literaturangaben: J. P. Fackler jr., Progr. inorg. Chem. 7, 388 (1966).

Die elektrolytische Entschwefelung von 2-Mercaptocarbonsäuren und ihrer Disulfide

Von P. Rambacher und S. Mäke^[*]

Die elektrolytische Reduktion von Cystin an verzinkten Elektroden oder an Kupfer^[1] führt in praktisch quantitativer Ausbeute zu Cystein; Schwefelwasserstoff wird dabei nicht entwickelt. Versucht man dagegen Isocystin [2,2'-Dithiodi-(3-aminopropionsäure)] in gleicher Weise zu 3-Amino-2-