

Extrakte interessante Wirkungen verursachen. Dem Organiker wird empfohlen, die Inhaltsstoffe von *Solanum gavanum*, *Myrothamnus moschatus*, *Cineraria aspera*, *Latua venenosa*, *Hydnocarpus venenata* usw. zu untersuchen.

Es ist merkwürdig, daß nach dem Erfolg von *Rauwolfia serpentina* der Arzneischatz der indischen Volksmedizin nicht genauer studiert worden ist, verfügt er doch u.a. über Produkte, von denen behauptet wird, daß sie das Gedächtnis fördern und die deshalb bei geistig behinderten Kindern verwendet werden. Die Prüfung einiger dieser Produkte bei Ratten hat gezeigt, daß in diesen Behauptungen tatsächlich Wahrheit steckt. Hier liegt ein breites und bedeutendes Arbeitsgebiet.

[GDCh-Ortsverband Aachen, am 24. Juni 1969] [VB 210]

[*] Prof. Dr. J. Th. Hackmann
Technische Hochschule Twente,
Abt. Chemische Technologie
Enschede (Niederlande), Postfach 217

Organometall-Sandwich-Komplexe von f-Elementen

Von A. Streitwieser jr. [*]

Im Ferrocen ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5\right)_2\text{Fe}$ wird die wesentliche Bindung auf die Überlappung des höchsten besetzten MOs der beiden parallelen Cyclopentadienylringe mit einem unbesetzten Orbital des Zentralatoms zurückgeführt. Es sind zwei von diesen entarteten Orbitalen vorhanden; in jedem teilt eine senkrechte Knotenebene die Wellenfunktion in vier Teile, deren Symmetrie ein Überlappen mit den entsprechenden d_{xz} - und d_{yz} -Atomorbitalen des Eisens erlaubt.

Wird diese Vorstellung auf das nächsthöhere Homologe — Ringe mit zehn π -Elektronen — angewendet, so haben die höchsten besetzten MOs zwei orthogonale senkrechte Knotenebenen, die ein achtflippiges f_{xyz} - oder $f_{z(x^2-y^2)}$ -Orbital des zentralen Metallatoms für ein befriedigendes symmetrie-

erlaubtes Überlappen erfordern. Solche zugänglichen f-Atomorbitale sollten bei den Lanthanoiden und besonders bei den Actinoiden, z.B. beim Uran, zu finden sein. Um dieses Konzept zu prüfen, ist das Cyclooctatetraen-dianion ein geeignetes cyclisches 10- π -Elektronensystem. Fischer hat schon früher^[1] die Möglichkeit diskutiert, daß der Sandwich-Komplex $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ wegen der Beteiligung der f-Orbitale stabil sein könnte.

Die Reaktion des Cyclooctatetraen-dianions mit UCl_4 in THF erzeugt blaugrüne Kristalle, die gegen Wasser und wäßrige Säure oder Lauge stabil sind. Das Reaktionsprodukt kann sublimiert und aus Benzol oder Toluol umkristallisiert werden. Es ist pyrophor; eine kontrollierte Luftoxidation liefert Uranoxide und Cyclooctatetraen. Das Massenspektrum zeigt als Molekülion $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2^+$; das Fragmentierungsverhalten deutet auf eine ferrocen-ähnliche Sandwich-Struktur hin. Die Röntgenstrukturanalyse^[2] bestätigt diese Struktur mit planaren achtgliedrigen Ringen in D_{8h} -Konfiguration.

Eine Übersicht über die mögliche Elektronenverteilung zeigt, daß alle infrage kommenden Molekülorbitale der beiden Ringe mit π -Elektronen eine Symmetrie haben, die ein Überlappen mit geeigneten Atomorbitalen des Urans ermöglicht. Die relative Stabilität des Komplexes gegen Hydrolyse — verglichen mit ähnlichen Sandwich-Komplexen des Cyclooctatetraen-dianions mit einigen Übergangsmetallen, die von Breil und Wilke^[3] dargestellt wurden — legt es nahe, die stärkere Bindung in der Uranverbindung durch Einbeziehung der f-Orbitale zu erklären.

[GDCh-Ortsverband Darmstadt,
am 30. Juni 1969]

[VB 208]

[*] Prof. Dr. A. Streitwieser jr.
Department of Chemistry
University of California
Berkeley, Calif. 94720 (USA)

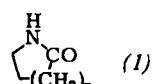
[1] R. D. Fischer, Theoret. chim. Acta I, 418 (1963).

[2] A. Zalkin u. K. N. Raymond, noch unveröffentlicht.

[3] H. Breil u. G. Wilke, Angew. Chem. 78, 942 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 898 (1966).

RUNDSCHAU

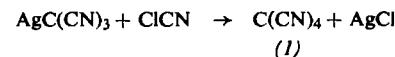
Das Assoziationsgleichgewicht der Lactame (1) in Tetrachlor-kohlenstoff untersuchten C. Y. S. Chen und C. A. Swenson durch Messung der Extinktionen der N—H-Valenzschwingungen im Bereich 3000–3500 cm⁻¹. Die bezüglich der Peptidbindung cis-konfigurierten Lactame (1), n = 1–4, bilden sämtlich cyclische Dimere. Für die Dissoziationsenthalpien der Dimeren wurde



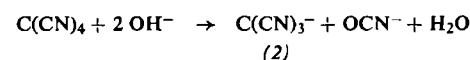
n	1	2	3	4
ΔH (kcal/mol)	6.37	5.90	5.52	6.33

gefunden. Die höheren Enthalpien für (1), n = 1 und 4, werden durch geringere bzw. höhere Polarität der Carbonylbindung als bei (1), n = 2 und 3, erklärt, wie sie auch aus der Lage der CO-Valenzschwingungen hervorgeht. Beides führt zu einem größeren Energiegewinn bei der Dimerisierung. Das Lactam (1), n = 5, kommt sowohl in der cis- als auch in der trans-Form vor; die vorwiegende assozierte Form ist ebenfalls das cyclische Dimere der cis-Form mit einer Dissoziationsenthalpie von etwa 6 kcal/mol. / J. physic. Chem. 73, 1363 (1969) / —Hz. [Rd 79]

Tetracyanmethan (1) synthetisierte erstmals E. Mayer durch Umsetzung von Tricyanmethylsilber mit Chlorcyan im Bombenrohr bei 100 °C:



Das kristalline (1) löst sich gut in aprotischen Lösungsmitteln, sublimiert bei 60 °C und zerfällt sich ab 160 °C. Wie das IR-Spektrum zeigt, hat (1) vier gleichwertige CN-Gruppen (Punktgruppe T_d). Bei alkalischer Hydrolyse reagiert (1) wie ClCN, das eine positivere CN-Gruppe enthält, unter Bildung von Tricyanmethyl-Anion (2) und Cyanat:



Bei der sauren Hydrolyse entsteht ebenfalls (2) als Hauptprodukt. (1) liefert mit LiCl in Acetonitril quantitativ Tricyanmethyl-Li und ClCN und dürfte sich wie ClCN als Cyanierungsmittel eignen. / Mh. Chem. 100, 462 (1969) / —Ma. [Rd 72]

Die photochemische Umwandlung ungesättigter 1,2-Diketone in cyclische Verbindungen untersuchten R. Bishop und N. K. Hamer. Bei der Photolyse β,γ - und γ,δ -ungesättigter acyclischer 1,2-Diketone in Pentan-Lösung unter N_2 mit $\lambda > 380$ nm entstanden 5-Oxabicyclo[2.1.1]hexan-2-one, wobei zu-