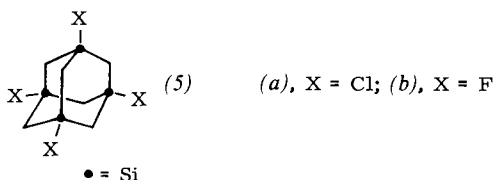
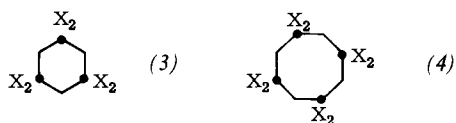
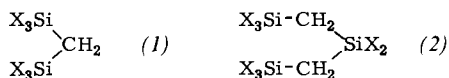


führen. Ohne Spaltung des Molekülgerüsts entstehen so aus den Verbindungen (1a)–(5a) die Derivate (1b)–(5b). (1a) und (2a) reagieren mit ZnF_2 bei 20°C in Hexachlorbutadien zu (1b)^[5] (Ausbeute 80%) bzw. (2b). Aus (3a) bzw. (4a) erhält man durch entsprechende Umsetzung bei



80°C in Acetonitril (3b)^[6] (Fp=143°C; Subl. bei 75°C/10⁻³ Torr) bzw. (4b) (Fp=75°C; Subl. bei 60°C/10⁻³ Torr). Beim Erhitzen eines Gemisches von (5a) und ZnF_2 auf 100–160°C bildet sich (5b) (Fp=260°C; Subl. bei 60–70°C/10⁻³ Torr), oberhalb 200°C wird jedoch (5a) gespalten. Die Si–F-haltigen Produkte sind weniger hydrolyseempfindlich als die Si–Cl-haltigen Ausgangsverbindungen.

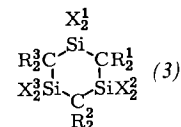
Die Umsetzung der perchlorierten Verbindungen $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ (1c) und $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2$ (2c) mit ZnF_2 bei 20°C in Hexachlorbutadien führt zu $(\text{F}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ (1d)^[5] (Ausbeute ≈95%) bzw. $(\text{F}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiF}_2$ (2d).

Bei der Bildung von (2d) treten allerdings schon Zersetzungsreaktionen ein, die – in Abwesenheit des Lösungsmittels – bei 100°C überwiegen und SiF_4 , $\text{F}_3\text{SiCCl}_2\text{H}$ sowie $(\text{F}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ ergeben.

Der Chlor/Fluor-Austausch an Siliciumatomen perchlorierter cyclischer Carbosilane mit ZnF_2 oder $\text{SbF}_3/\text{SbCl}_5$ gelingt hingegen nicht. $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ (3c) sowie $[(\text{SiCl})_4(\text{CCl}_2)_6]$ (5c) reagieren z. B. mit ZnF_2 bei Raumtemperatur gar nicht und bei höherer Temperatur (80 bis 150°C) nur unter Gerüstspaltung. Die vollständig Si-fluorierten Derivate lassen sich auch nicht durch Einwirkung von ZnF_2 auf die SiH-Gruppen der entsprechenden C-chlorierten Carbosilane darstellen. So reagiert $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiH}_2$ (2e) nicht mit ZnF_2 , während sich $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ mit PF_5 leicht zu $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiF}$ umsetzt.

Si-Fluorierte, C-chlorierte Cyclocarbosilane wie (3d), (4c) und (5d) werden aber durch Photochlorierung der CH_2 -Gruppen in Verbindungen des Typs (3b)–(5b) in guter Ausbeute zugänglich (vgl. Tabelle). Aus der Beobachtung des Reaktionsverlaufs in CCl_4 -Lösung anhand des ¹H-NMR-Spektrums geht hervor, daß so auch teilchlorierte Derivate wie (3e) und (3f) erhalten werden können. (3e) ist auch durch Fluorierung von (3g)^[2,4] mit ZnF_2 bei 80°C in Acetonitril oder Benzol darstellbar und analog (3h) aus (3i)^[7].

Die Si-fluorierten, C-chlorierten Carbosilane werden schon von Luftfeuchtigkeit rasch unter Hydrolyse angegriffen und unterscheiden sich in ihrem weiteren chemischen Verhalten deutlich von den entsprechenden perchlorierten Verbindungen. So reagiert $(\text{F}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ (1d) mit LiCH_3 zu



	X ¹	X ²	X ³	R ¹	R ²	R ³	Fp (°C)	Subl. (°C/10 ⁻³ Torr)
(3d)	F	F	F	Cl	Cl	Cl	64	40–60
(3e)	F	F	F	H	Cl	H	43	40
(3f)	F	F	F	Cl	Cl	H	—	—
(3g)	Cl	Cl	Cl	H	Cl	H	— [2, 4]	— [2, 4]
(3h)	F	F	F	H	Br	H	66	50
(3i)	Cl	Cl	Cl	H	Br	H	— [7]	— [7]
$(\text{F}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_4$ (4c)							75	60
$[(\text{FSi})_4(\text{CCl}_2)_6]$ (5d)							240	180

$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{CCl}_2$, während bei $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ (1c) die Methylierung an der C–Cl-Bindung beginnt und zunächst $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}$ entsteht^[3].

Eingegangen am 11. Januar 1971 [Z 432]

[1] G. Fritz, J. Grobe u. D. Ksinsk, Z. Anorg. Allg. Chem. 302, 175 (1959); G. Fritz, D. Habel u. G. Teichmann, ibid. 303, 85 (1960); G. Fritz u. N. Szczepanski, ibid. 367, 44 (1969); G. Fritz u. E. Bosch, Z. Naturforsch. 25b, 1313 (1970).

[2] G. Fritz, P. Böttinger u. N. Braunagel, Z. Naturforsch., im Druck.

[3] G. Fritz, R. Riekens, T. Günther u. M. Berndt, Z. Naturforsch., im Druck.

[4] G. Fritz u. H. Fröhlich, Z. Naturforsch. 25b, 1311 (1970); Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[5] R. Müller, S. Reichel u. Ch. Dathe, Chem. Ber. 97, 1673 (1964).

[6] R. Haase, Dissertation, Universität Gießen 1967.

[7] G. Fritz u. I. Arnason, unveröffentlicht.

Stufenweiser Aufbau verbrückter zweikerniger Carbonyl-Metall-Komplexe^[1]

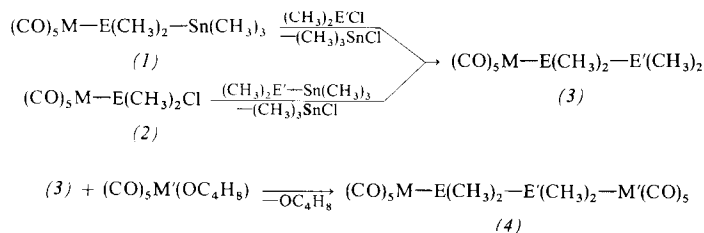
Von Heinrich Vahrenkamp und Winfried Ehrl^[*]

Metall-Carbonyl-Komplexe, in denen zwei Metallatome nur durch ein lewis-basisches Atom zusammengehalten werden, sind bisher nicht beschrieben worden; ihre Synthese, z. B. von $(\text{CO})_5\text{W}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Re}(\text{CO})_5$ ^[2], bereitet Schwierigkeiten. Hingegen kennt man recht stabile Zweikernkomplexe wie $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Fe}(\text{CO})_4$ ^[3], in denen Carbonylmetall-Gruppen über Diphosphane oder Diarsane verknüpft sind. Alle bekannten Komplexe dieser Art sind symmetrisch, d. h. zwei gleiche Brückenatome verbinden zwei gleiche Metallatome.

Uns ist nun der stufenweise Aufbau solcher zweigliedrige Brücken enthaltender Komplexe mit je zwei verschiedenen Metall- und Brückenatomen gelungen. Dazu verwendeten wir zunächst Derivate von Hexacarbonylchrom und -wolfram mit Dimethylphosphido- und Dimethylarsenido-Liganden. Die photochemisch leicht zugänglichen reaktiven Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}-\text{E}(\text{CH}_3)_2-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ (1) ergeben mit den Halogeniden $(\text{CH}_3)_2\text{E}'\text{Cl}$ die Lewis-Basen $(\text{CO})_5\text{M}-\text{E}(\text{CH}_3)_2-\text{E}'(\text{CH}_3)_2$ (3). Auch die Reaktion der Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}-\text{E}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (2) mit den Zinnverbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{E}'-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ führt zu (3). Aus den Verbindungen (3) lassen sich wiederum photochemisch mit Hexacarbonylmetall in guten Ausbeuten die Zweikernkomplexe (4) erhalten.

[*] Dr. H. Vahrenkamp und Dipl.-Chem. W. Ehrl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

Mit $M = \text{Cr}$ bzw. W und $E = \text{P}$ bzw. As sind zehn verschiedene Komplexe (4) denkbar, die auch alle dargestellt werden konnten (s. Tabelle). (4a)–(4c) sind schon beschrieben^[4]. (4e)–(4j) lassen sich nach diesem Verfahren auf zwei analogen Wegen, abhängig vom Edukt, synthetisieren.



$M, M' = \text{Cr}, \text{W}; E, E' = \text{P}, \text{As}$

Die Komplexe sind luftbeständig, ihre Farbe nimmt vom intensiv gelben (4c) mit dem Arsen- und Chromgehalt ab bis zum farblosen (4b). Die IR-Spektren im CO-Valenzschwingungsbereich aller Verbindungen (4) sind nahezu identisch und bestehen aus einer schwachen Bande bei etwa 2065 cm^{-1} und aus einer (manchmal aufgespaltenen)

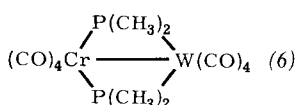
Tabelle. Eigenschaften der Verbindungen (4).

	M	E	E'	M'	Fp (°C)	$\delta(\text{E}-\text{CH}_3)$	J(P-H)	$\delta(\text{E}'-\text{CH}_3)$	J(P-H)
(4a)	Cr	P	P	Cr	128	-1.04		-1.04	
(4b)	W	P	P	W	164	-1.14		-1.14	
(4c)	Cr	As	As	Cr	112	-1.05		-1.05	
(4d)	W	As	As	W	143	-1.14		-1.14	
(4e)	Cr	P	P	W	145	-1.00	6.2; 10.6	-1.22	6.2; 9.8
(4f)	Cr	As	As	W	125	-0.98		-1.18	
(4g)	Cr	P	As	Cr	114	-1.05	6.3	-1.00	7.8
(4h)	W	P	As	W	147	-1.17	6.0	-1.08	8.2
(4i)	Cr	P	As	W	126	-0.98	6.1	-1.14	8.0
(4j)	Cr	As	P	W	131	-0.95	8.2	-1.23	6.3

[a] In Benzol; Chem. Verschiebungen in ppm gegen TMS (intern); Kopplungskonstanten in Hz.

sehr starken Bande bei etwa 1945 cm^{-1} . Wichtigstes analytisches Merkmal sind die ^1H -NMR-Spektren (s. Tabelle), deren Zuordnung durch Aufnahme bei 60 und 100 MHz gesichert ist. Sie zeigen in allen Fällen die erforderliche Anzahl von Singulets bzw. Doublets und erlauben insbesondere die Unterscheidung der sonst sehr ähnlichen Isomeren (4i) und (4j). Wie in anderen Fällen^[5] ist auch hier die P-H-Kopplung über drei Bindungen (8–10 Hz) größer als die über zwei Bindungen (6 Hz).

Zwei Erweiterungen des skizzierten Reaktionsschemas bieten sich an. Zum einen die Einführung anderer Metallatome. So bildet sich aus $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in guter Ausbeute das gelbe, sehr leicht lösliche $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Fe}(\text{CO})_4$ (5), Fp = 96°C . Größere Bedeutung kommt jedoch der Verwendbarkeit der Komplexe (4) zur Synthese von stärker aggregierten Metall-Carbonyl-Clustern zu. So liefert die Thermolyse^[6] von (4e) bei 250°C in Benzol glatt den



neuen roten Komplex $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{P}_2(\text{CH}_3)_4]\text{W}(\text{CO})_4$, Zers. P. 326°C , dem aufgrund seines Diamagnetismus und seiner IR- und NMR-Spektren die Struktur (6) mit einer Chrom-Wolfram-Bindung zugesprochen werden muß.

Es ist anzunehmen, daß die systematische Anwendung der aufgezeigten Reaktionen einen neuen Weg zu mehrkerigen Übergangsmetall-Komplexsystemen und damit in den Bereich zwischen den Molekülverbindungen und den reinen Metallen eröffnet.

Arbeitsvorschrift:

1 mmol $(\text{CO})_5\text{W}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ und 1.1 mmol $(\text{CH}_3)_2\text{P}\text{Cl}$ in 10 ml Benzol werden unter Luftausschluß 2 Std. gerührt. Anschließend entfernt man im Hochvakuum alle flüchtigen Komponenten. Es hinterbleibt $(\text{CO})_5\text{W}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ als gelbes Öl. Diesem wird eine Lösung von 1.2 mmol photochemisch erzeugtem^[7] $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OC}_4\text{H}_9)$ zugegeben. Nach Eindampfen zur Trockne und Abpumpen von überschüssigem $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wird mit 50 ml warmem Petroläther extrahiert, filtriert, die Lösung wiederum zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus 5 ml Cyclohexan umkristallisiert. Die Ausbeute an blaßgelbem, an der Luft beständigem (4i) beträgt 0.38 g (55%).

Eingegangen am 19. Februar 1971 [Z 431]

[1] Metallorganische Lewis-Basen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 4. Mitteilung: H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem. 28, 181 (1971).

[2] W. Ehrl u. H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.

[3] R. G. Hayter in W. L. Jolly: Preparative Inorganic Reactions. Interscience, New York 1964, Bd. 2, S. 211.

[4] R. G. Hayter, Inorg. Chem. 3, 711 (1964).

[5] H. Vahrenkamp u. H. Nöth, J. Organometal. Chem. 12, 281 (1968).

[6] J. Chatt u. D. T. Thompson, J. Chem. Soc. 1964, 2713.

[7] W. Strohmeier u. F. J. Müller, Chem. Ber. 102, 3608 (1969).

Redox-Verhalten unlöslicher Chinone/Hydrochinone

Von Hartmut Alt, Horst Binder, Alfons Köhling und Gerd Sandstedt^[*]

Lösungen von Chinonen/Hydrochinonen sind seit langem als reversible Redoxsysteme bekannt. Auch der Mechanismus der Oxidation und der Reduktion wurde mehrfach untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Elektrodenkinetik des Durochinons in wäßrig-methanolischer Lösung der des *p*-Benzochinons entspricht^[1]. Wir untersuchten die elektrochemischen Eigenschaften (Redoxpotential, Reversibilität der Reaktion und Entladungsscharakteristik) von unlöslichen Chinonen als festen Elektroden, weil wir Chinone als Kathodenmaterial für Sekundärzellen und Brennstoffzellen in Betracht zogen; die bekannten Nitroverbindungen sind nur für Primärzellen geeignet, denn sie werden irreversibel reduziert^[2].

Aus den nichtleitenden Chinonen stellten wir leitfähige Elektroden her, indem wir sie mit Graphit im Gewichtsverhältnis 1:1 mischten und das Pulvergemisch zwischen Graphitfilzscheibchen preßten oder zu Elektroden mit porösem Goldgerüst verarbeiteten. Die Messungen wurden mit Tetrachlor-*p*-benzochinon (Chloranil) und Tetramethyl-*p*-benzochinon (Durochinon) sowie Diphenochinon durchgeführt, die in wäßrigem Elektrolyten nahezu unlöslich sind. Zur Untersuchung des Redoxverhaltens der Elektroden wurde die zyklische Voltammetrie nach der Dreieckspannungsmethode mit langsamer Spannungsänderung angewendet^[3,4]. Hierbei wird das Potential^[5]

[*] Dr. H. Alt^[**], Dr. H. Binder, Ing. A. Köhling und Dr. G. Sandstedt Battelle-Institut
6 Frankfurt 90, Postfach 900160

[**] Jetzt: Farbwerke Hoechst, Frankfurt-Höchst.