

stufen des Pertechneats $E_{1/2} = -1.74$ V und des Perrhenats $E_{1/2} = -2.30$ V (gesättigte Kalomelektrode) zugrunde gelegt. Unter ähnlichen Bedingungen konnte auch dunkelgrünes $[(CH_3)_4N]_2MnO_4$ abgeschieden werden; das Halbstufenpotential von Permanganat in Acetonitril beträgt $E_{1/2} = -0.60$ V. Violettblaues K_2TcO_4 läßt sich durch Reduktion einer Lösung von $KTcO_4$ in Dimethylsulfoxid an einer Quecksilber-Kathode erhalten. Tetraoxotechnate(VI) und -rhenate(VI) sind wegen rascher Oxidation und Disproportionierung sehr empfindlich gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit (Präparationen in einer Inertgas-Glovebox unter Argon).

Die magnetischen Momente μ_{eff} betragen nach Suszeptibilitätsmessungen für $[(CH_3)_4N]_2MO_4$ 1.61 (M=Mn), 1.56 (M=Tc), $1.36 \mu_B$ (M=Re) und stimmen unter Berücksichtigung von Bahnmomentanteilen aus angeregten Zuständen gut mit den für die d^1 -Konfiguration der Zentralionen zu erwartenden Werten überein. Die Verbindungen kristallisieren in isotypen, kubisch-flächenzentrierten Gittern mit $a = 11.09$ (M=Mn), 11.20 (M=Tc) und 11.35 Å (M=Re); $Z = 4$. Aufgrund der Reflexauslöschungen kommen die Raumgruppen $F23$ oder $F43m$ in Betracht, deren Unterscheidung nur nach Lokalisierung der Wasserstoffatome möglich ist. Die Metallatome der Anionen-Tetraeder besetzen die Ecken und Flächenmitten der Elementarzelle, die Stickstoffatome der $(CH_3)_4N$ -Tetraeder die Mitten der Achtelwürfel, so daß die Struktur dem Antifluorit-Gitter ähnlich ist.

Nach IR-spektroskopischen Messungen sind die Valenzschwingungsbanden von TcO_4^{2-} und ReO_4^{2-} im Vergleich zu Pertechneat bzw. Perrhenat um nahezu 130 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen verschoben; für TcO_4^{2-} ergibt sich $\nu_3(F_2) = 780$ und $\nu_4(F_2) = 340\text{ cm}^{-1}$, für ReO_4^{2-} $\nu_3(F_2) = 785$ und $\nu_4(F_2) = 325\text{ cm}^{-1}$.

Aus den Reflexionsspektren im Sichtbaren und UV konnten die Term aufspaltungen $\Delta_{Tetr.}(TcO_4^{2-}) = -16.7\text{ kK}$ und $\Delta_{Tetr.}(ReO_4^{2-}) = -20.7\text{ kK}$ bestimmt werden, die in guter Relation zum bereits bekannten^[3] $\Delta_{Tetr.}(MnO_4^{2-}) = -12.0\text{ kK}$ stehen. Die Aufspaltung der ${}^2E(\Gamma_g) \rightarrow {}^2T_2(\Gamma_g)$ -Bande weist auf eine starke Jahn-Teller-Verzerrung der Oxoanionen im angeregten Zustand hin.

Eingegangen am 10. Dezember 1973 [Z 994]

[1] J. A. Shropshire, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 16, 275 (1968); G. Kissel u. S. W. Feldberg, J. Phys. Chem. 73, 3082 (1969); S. J. Zhdanov, A. F. Kuzina u. V. I. Spitsyn, Russ. J. Inorg. Chem. 15, 803 (1970); D. W. Letcher, T. J. Cardwell u. R. J. Magee, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 30, 93 (1971).

[2] P. P. Pfeiffer, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe 1963; B. Kanellakopulos, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe 1963; C. L. Rulfs, R. A. Pacer u. R. F. Hirsch, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 681 (1967); S. K. Majumdar, R. A. Pacer u. C. L. Rulfs, ibid. 31, 33 (1969).

[3] A. Carrington u. M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. 1960, 889; P. Day, L. Disipio u. L. Oleari, Chem. Phys. Lett. 5, 533 (1970).

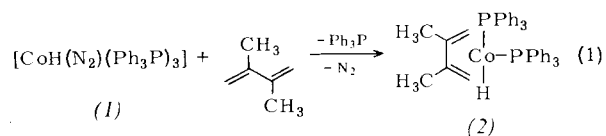
2,3-Dimethyl-1,3-butadien-hydrido-bis(triphenylphosphan)kobalt(I)

Von Peter Veit Rinze^[*]

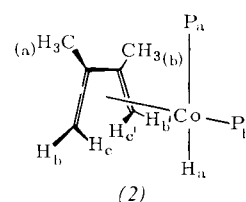
Hydrido-kobalt(I)-Komplexe $[CoHL_4]$ reagieren mit 1,3-Dienen zu Verbindungen des Typs $[Co(1-3-\eta\text{-Allyl})L_3]$ ^[1-3]. Als Zwischenstufen sind hierbei, wie auch bei Isomerisierungsreaktionen der koordinierten Allyl-Liganden^[4], Komplexe $[CoH(1-4-\eta\text{-Dien})L_n]$ zu erwarten. Sie werden seit langem

als aktives Prinzip bei der katalytischen Oligomerisation von Dienen durch Kobalt-Komplexe postuliert^[5], konnten aber bisher weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen werden.

Dies gelingt, wenn man den Distickstoff-hydrido-kobalt(I)-Komplex (1) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien nach Gl. (1) umsetzt.



Das gelbe, kristalline Produkt (2) ist extrem luftempfindlich, färbt sich unter N_2 oberhalb $40^\circ C$ tiefrot und zersetzt sich ab $70^\circ C$. Das IR-Spektrum von (2) in Nujol zeigt eine Co—H-Valenzschwingungsbande bei 1862 cm^{-1} . Dem 1H -NMR-Spektrum läßt sich entnehmen, daß (2) bei $-50^\circ C$ in $[D_8]$ -



Toluol praktisch vollständig als (1-4- η -2,3-Dimethyl-1,3-butadien)-hydrido-bis(triphenylphosphan)kobalt(I) vorliegt, wofür eine trigonal-bipyramidale Struktur vorgeschlagen wird.

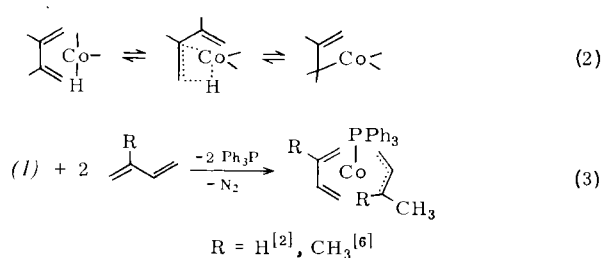
Tabelle 1. 1H -NMR-Daten des Komplexes (2) bei $-50^\circ C$ in $[D_8]$ -Toluol [a].

τ [ppm]	rel. Int.	Kopplungskonstanten [Hz] [b]	Zuordnung
7.48	2		H_b
7.59			$H_{b'}$
8.08	3	$J(P_bCH_{3(a)}) = 3$	$CH_{3(a)}$
8.20	3		$CH_{3(b)}$
11.22	2	$J(P_bH_c) = 12$	H_c
11.39		$J(P_bH_{c'}) = 15$	$H_{c'}$
27.7	1	$J(P_aH_a) = 88, J(P_bH_a) = 28$	H_a

[a] 100 MHz; ohne Signale der Phenylprotonen; innerer Standard: Lösungsmittelsignal bei $\tau = 7.90$.

[b] Alle Linien sind relativ breit, was auch auf schwache, nicht aufgelöste Kopplungen zurückzuführen ist.

Das 1H -NMR-Spektrum erweist sich als temperaturabhängig: Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Resonanzsignale von $H_a, H_{b'}$ und $H_{c'}$ ab, bei $-10^\circ C$ sind sie verschwunden. Die τ -Werte der übrigen Signale verändern sich dabei nur um maximal $+0.13\text{ ppm}$ (für H_b). Bei $40^\circ C$ tritt ein neues, sehr breites Signal bei $\tau = 15.6$ mit der relativen Intensität 3 auf. Bei dieser Temperatur beginnt die partielle irreversible Zersetzung von (2).



[*] Dr. P. V. Rinze
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg/Lahn, Lahnberge

Das so nachgewiesene dynamische Verhalten von (2) in Lösung läßt sich durch Gl. (2) beschreiben. Es findet jedoch keine Umlagerung zum (1-3- η -Allyl)-Komplex statt, der bei Umsetzungen nach Gl. (3) als stabiles Produkt isoliert wird.

Daß dieser Unterschied im Reaktionsverlauf nicht nur auf elektronische Effekte des zusätzlichen Methyl-Substituenten, sondern auch auf die sterische Hinderung der Fünffachkoordination der möglichen (1-3- η -Allyl)-Verbindung zurückzuführen ist, geht aus der Existenz der entsprechenden (1-3- η -Allyl)-Komplexe $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{CO})_3]^{[1]}$ und $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{11})(\text{PF}_3)_3]^{[3]}$ hervor.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind mit H_2O - und O_2 -freien Lösungsmitteln unter Inertgas durchzuführen. 15.2 g (16.5 mmol) $[\text{CoH}_3(\text{Ph}_3\text{P})_3] \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{[7]}$ werden in 200 ml Benzol mit N_2 in (1) überführt. Nach Zugabe von 5.5 ml (48.7 mmol) C_6H_{10} wird bei ca. 20°C bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt.

Dann engt man die braune Lösung im Vakuum ein und gibt 50 ml Hexan dazu. Bei 0°C fallen unter gleichzeitiger Kristallisation von Benzol gelbe Kristalle aus. Nach dem Trocknen bei 10^{-1} Torr enthält (2) noch Kristall-Benzol (gef.: 77.35% C, 6.22% H; ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{47}\text{CoP}_2$: 77.40% C, 6.36% H). Ausbeute 5.2 g (42%).

Eingegangen am 2. November,
in veränderter Form am 4. Dezember 1973 [Z 993]

- [1] J. A. Bertrand, H. B. Jonassen u. D. W. Moore, Inorg. Chem. 2, 601 (1963).
- [2] P. V. Rinze u. H. Nöth, J. Organometal. Chem. 30, 115 (1971).
- [3] Th. Kruck, G. Sylvester u. I.-P. Kunau, Z. Naturforsch. 28b, 28 (1973).
- [4] M. A. Cairns, J. F. Nixon u. B. Wilkins, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 86.
- [5] P. Heimbach u. R. Traummüller: Chemie der Metall-Olefin-Komplexe. Verlag Chemie, Weinheim 1970; zit. Lit.
- [6] P. V. Rinze, unveröffentlicht.
- [7] J. Lorberth, H. Nöth u. P. V. Rinze, J. Organometal. Chem. 16, P1 (1969).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Über Antiaromatizität berichtet R. Breslow. Ein cyclisch konjugiertes System wird als antiaromatisch angesehen, wenn seine π -Elektronenenergie höher als die einer Bezugsverbindung ohne cyclische Delokalisierung ist. Als Bezugsverbindung eignen sich z. B. für Cyclobutadien (1) das offenkettige Analogon



(1)



(2)



(3)



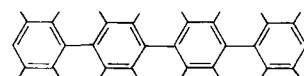
(4)

1,3-Butadien (2) (Alternative: zwei getrennte Äthylenmoleküle), für das Cyclopropenyl-Anion (3) das Allyl-Anion (4) (Alternative: ein Carbanion und eine Doppelbindung in getrennten Molekülen). Für diese beiden Systeme und für das Cyclopentadienyl-Kation läßt sich eine recht beträchtliche Antiaromatizität nachweisen. Bei höhergliedrigen $4n\pi$ -Systemen kann nicht so eindeutig entschieden werden, ob sie im Sinne der energetischen Definition antiaromatisch sind oder nicht. [Antiaromaticity. Accounts Chem. Res. 6, 393–398 (1973); 38 Zitate]

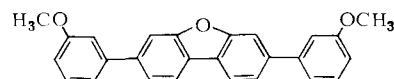
[Rd 692 –L]

Neuere Anwendungen der Ullmann-Synthese von symmetrischen und unsymmetrischen Biarylen, Biphenylenen und von Ringverbindungen bespricht P. E. Fanta. Als Zwischenstufe der Synthese ist mit großer Sicherheit eine Arylkupfer-Verbindung anzunehmen. Die Reaktivität eines Arylhalogenids ist stark substitutionsabhängig: elektronegative Gruppen wie Nitro- und Methoxycarbonyl-Gruppen, besonders in *o*-Stellung, aktivieren das Halogenatom beträchtlich, Amino-, Hydroxy- und Carboxygruppen hemmen oder verhindern die Reaktion, ebenso sperrige Gruppen in *o*-Stellung. Die Ullmann-Reaktion wurde auf heterocyclische Systeme und die

Synthese von Oligoarylenen übertragen. Unter der Cokondensations-Ullmann-Reaktion wird die Umsetzung eines großen Überschusses einer monofunktionellen Komponente mit einer difunktionellen Dijodverbindung zu linearen Polyphenylenen verstanden. Diese Verfahren eignen sich besonders zur Synthese stark substituierter und verbrückter Polyphenylene, z. B.



(1)



(2)

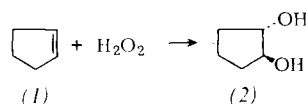
(1) und (2). [The Ullmann Synthesis of Biaryls. Synthesis 1974, 9–21; 145 Zitate]

[Rd 695 –M]

Patente

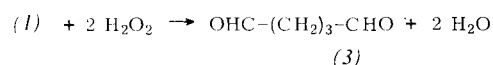
Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Glutardialdehyd (3) wird in guten Ausbeuten durch Umsetzung von Cyclopenten (1) mit wasserfreiem Wasserstoffperoxid neben *trans*-1,2-Cyclopentandiol (2) erhalten. Als Lö-



(1)

(2)



(3)