

bei  $-30^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Es bilden sich orangefarbene Kristalle, die über eine G3-Fritte filtriert, mit Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet werden. Ausbeute 85 %.

Eingegangen am 30. September 1974 [Z 151]

- [1] 17. Mitteilung der Reihe: Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- $\pi$ -Komplexen. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt. – 16. Mitteilung: [12].
- [2] E. O. Fischer u. H. Werner, Chem. Ber. 95, 703 (1962).
- [3] V. Harder u. H. Werner, Helv. Chim. Acta 56, 549 (1973).
- [4] G. Parker u. H. Werner, Helv. Chim. Acta 56, 2819 (1973).
- [5] K. Vrieze, A. P. Praat u. P. Cossee, J. Organometal. Chem. 12, 533 (1968); zit. Lit.
- [6] Kristalldaten:  $a=9.663(4)$ ,  $b=9.725(4)$ ,  $c=10.863(3)\text{\AA}$ ;  $\alpha=84.15(2)$ ,  $\beta=81.01(2)$ ,  $\gamma=72.32(3)^{\circ}$ ;  $Z=1$ ;  $d_{\text{calc}}=1.49\text{ g cm}^{-3}$ ;  $P\bar{1}$ ; 2206 Reflexe mit  $I>0.5\sigma(I)$ ;  $R=0.089$  (Pd und P anisotrop).
- [7] Sowohl Cyclopentadienyl- wie auch Methylallylgruppen sind im Kristallgitter ungeordnet. Beide Gruppen wurden nicht in die Verfeinerung aufgenommen.
- [8] Das Bild gibt eine idealisierte Anordnung der Cyclopentadienyl- und Methylallylgruppen wieder – nicht die ungeordnete zentrosymmetrische Atomverteilung im Kristallgitter.
- [9] In der kürzlich beschriebenen Verbindung  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{J})\text{Pd}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  betragen die Abstände  $\text{Pd}-\text{Pd}=2.686$  und  $\text{Pd}-\text{P}=2.278\text{\AA}$  [10].
- [10] Y. Kobayashi, Y. Iitaka u. H. Yamazaki, Acta Crystallogr. B 28, 899 (1972).
- [11] G. Allegra, A. Immirzi u. L. Porri, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1394 (1965).
- [12] H. Neukomm u. H. Werner, Helv. Chim. Acta 57, 1067 (1974).

## $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ – ein Eisencluster eines *cis*-Diimin-Derivats<sup>[1]</sup>

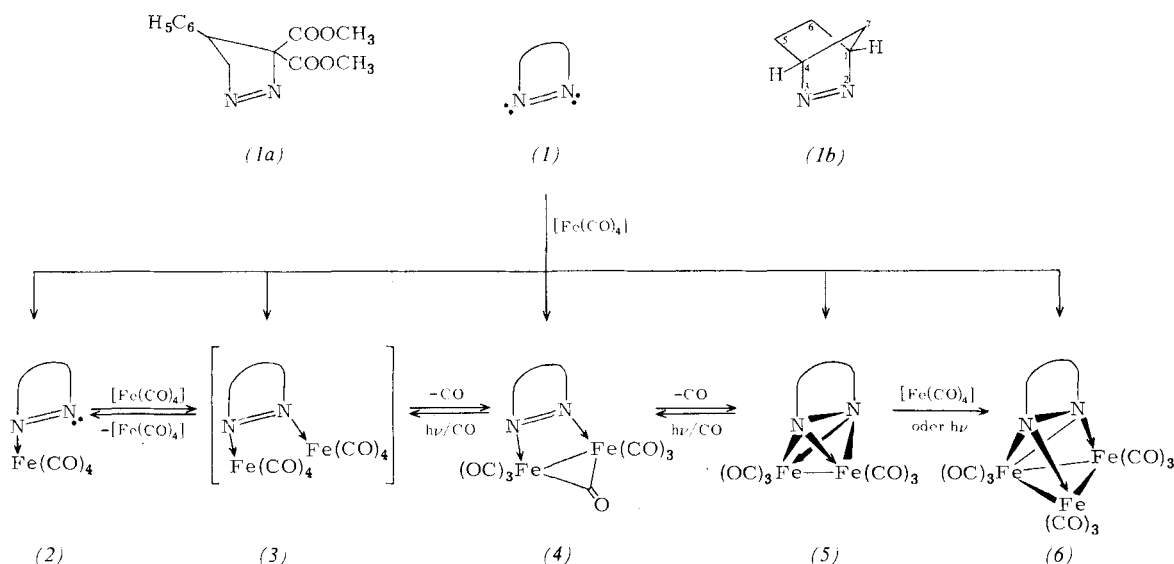
Von Angelo Albini und Horst Kisch<sup>[\*]</sup>

Cyclische Azoalkane mittlerer Ringgröße (*1*) sind zum Studium des komplexchemischen Verhaltens der *cis*-Azogruppe besser geeignet als offenkettige Azoalkane, da sie die isolierte  $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung stets in der *cis*-Konfiguration enthalten. Vor kurzem zeigten wir, daß bei Belichtung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit (*1a*) im ersten Reaktionsschritt der einkernige Komplex (*2a*) gebildet wird, welcher mit weiteren Carbonyleisenfragmenten den stabileren zweikernigen Komplex (*5a*) ergibt<sup>[1]</sup>.

Um zu prüfen, ob die Befunde an diesem System von allgemeiner Bedeutung sind, haben wir nun die Reaktion von Eisencarbonylen mit 2,3-Diazanorbornen (*1b*) untersucht und dabei, neben dem bereits bekannten  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplex (*5b*)<sup>[2, 3]</sup>, einen weiteren  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplex des Typs (*2*) und eine dreikernige Verbindung des bisher unbekannten Strukturtyps (*6*) erhalten.

(*6b*) kristallisiert aus Aceton/n-Hexan in schwarzglänzenden Prismen, die bei  $60^{\circ}\text{C}/0.04\text{ Torr}$  unzerstört sublimieren. Massenspektrum, oxidativer Abbau und Elementaranalyse führen zur Summenformel  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ . Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ) erscheinen die Brückenkopfprotonen als ein scheinbares Singulett bei etwa der gleichen chemischen Verschiebung ( $7.0\tau$ ) wie in (*5b*) ( $7.2\tau$ ); auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , TMS = 0 ppm) ergibt für  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^4$  bzw.  $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^6$  nur je ein Signal bei  $\delta=66.6$  bzw.  $31.5\text{ ppm}$ , dessen Lage mit dem Wert von (*5b*) ( $62.8$  bzw.  $30.3\text{ ppm}$ ) wiederum gut übereinstimmt. Mit verdünnter Salpetersäure läßt sich (*6b*) in (*5b*) umwandeln, in dem das Vorhandensein einer  $\text{N}-\text{N}$ -Bindung durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert ist<sup>[4]</sup>. Das IR-Spektrum (n-Hexan) enthält Absorptionen terminaler CO-Gruppen bei  $2072$  (st),  $2021$  (sst),  $2012$  (sst),  $1993$  (st),  $1976$  (st),  $1949$  (ss)  $\text{cm}^{-1}$  und deutet auf  $\text{C}_{3v}$ -Lokalsymmetrie des  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ -Gerüsts hin. Aufgrund dieser Befunde wird für den Komplex die neuartige Struktur (*6b*) vorgeschlagen, in welcher die *cis*-Azogruppe an einen  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ -Cluster gebunden ist<sup>[5]</sup>.

Die einkernige Verbindung (*2b*) bildet gelbbraune Kristalle, die bei  $38-40^{\circ}\text{C}$  ohne Zersetzung schmelzen. Das Massenspektrum enthält das Molekül-Ion und Fragment-Ionen, die der Abspaltung von CO entsprechen. Die CO-Valenzschwingungen (n-Hexan) bei  $2055$  (st),  $1977$  (sst),  $1958$  (sst) und  $1940$  (sst)  $\text{cm}^{-1}$  gleichen weitgehend jenen von (*2a*), dessen Struktur durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert ist<sup>[6]</sup>. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ) zeigt für  $\text{H}^1$ ,  $\text{H}^4$  zwei breite scheinbare Singulets bei  $5.65$  und  $5.45\tau$  und bestätigt die unsymmetrische Koordination des Liganden; auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ) zeigt für  $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^4$  bzw.  $\text{C}^5$ ,  $\text{C}^6$  je zwei Signale bei  $\delta=89.3$  und  $79.0$  bzw.  $23.6$  und  $22.4\text{ ppm}$ . Bei Temperaturerniedrigung auf  $-60^{\circ}\text{C}$  ergeben die Brückenkopfprotonen nur ein Signal bei  $5.8\tau$ , während die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome sowie die IR-Absorptionen der CO-Gruppen unverän-



[\*] Dr. H. Kisch und Dr. A. Albini [\*\*]  
Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim-Ruhr, Stiftstraße 34–36

[\*\*] A. A. dankt der Humboldt-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums.

der bleiben<sup>[7]</sup>. Es wird vermutet, daß die Rotation um die  $\text{Fe}-\text{N}$ -Bindung behindert ist und bei  $-60^{\circ}\text{C}$  ein Gemisch von Konformationen vorliegt, dessen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zufällig eine symmetrische Koordination des Liganden vor-

täuscht. Auch die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der UV-Spektren von (2a) und (2b) deutet in diese Richtung<sup>[8]</sup>.

Der einkernige Komplex (2b) reagiert mit weiterem Carbonyl-eisen – vermutlich über die bisher noch nicht isolierte Zwischenstufe vom Typ (3) – zu den stabilen Endprodukten (5b) und (6b). Belichtung von (5b) ( $\lambda \geq 300$  nm) ergibt ebenfalls (6b), welches unter diesen Bedingungen stabil ist. Kürzlich wurde noch über einen weiteren zweikernigen Komplex berichtet, für den die Struktur (4b) vorgeschlagen wird; Decarbonylierung bei Raumtemperatur liefert (5b), woraus sich bei UV-Bestrahlung in Gegenwart von CO wieder (4b) zurückbildet<sup>[9]</sup>. Die IR-spektroskopische Untersuchung dieser Belichtung von (5b) zeigt, daß dabei außerdem noch (2b) und (6b) entstehen.

Die Vielfalt der isolierten Komplexe reflektiert die Fähigkeit der *cis*-Azogruppe, als 2-, 4- oder 6-Elektronen-Donor zu fungieren. Erste Untersuchungen zur chemischen Reaktivität der Fe–N-Bindung in diesen Verbindungen wurden mit (5a) sowie (5b) und Alkinen durchgeführt; unter Insertion des Alkins entstehen drei neue Komplextypen, welche im Falle des Diphenylacetylen in Tetraphenylcyclobutadien-tricarbonyl-eisen umgewandelt werden können<sup>[10]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift:

(2b): 6 g (0.063 mol) (1b) und 6 g (0.016 mol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  werden in 120 ml n-Hexan solange gerührt, bis alles  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  verbraucht ist. Säulenchromatographie bei  $-10^\circ\text{C}$  (Kieselgel Serva 100–200 nm; n-Hexan/Toluol) und Kristallisation aus Äther/n-Hexan ergibt 1.4 g (32%) analysenreines (2b),  $\text{Fp} = 38\text{--}40^\circ\text{C}$ . – (6b): Analog der Darstellung<sup>[2]</sup> von (5b); chromatographische Trennung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutral; n-Hexan/Benzol) liefert (5b) und durch weitere Elution mit Benzol (6b) in 20% Ausbeute; sublimiert bei  $130^\circ\text{C}$  im geschlossenen Rohr.

Eingegangen am 30. September 1974 [Z 152]

[1] Übergangsmetallkomplexe von Azoverbindungen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: H. Kisch, J. Organometal. Chem. 38, C19 (1972).

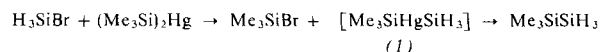
[2] R. P. Bennett, Inorg. Chem. 9, 2184 (1970).

[3] M. Herberhold u. W. Golla, J. Organometal. Chem. 26, C27 (1971).

## Disilylquecksilber und Digermylquecksilber

Von Stephen Cradock, E. A. V. Ebsworth, Narayan S. Hosmane und Kenneth M. Mackay<sup>[\*]</sup>

Durch Umsetzung von Silylbromid mit Bis(trimethylsilyl)-quecksilber erhielten wir vor kurzem Trimethylsilylsilan (1,1,1-Trimethyldisilan). In Lösung ist diese Reaktion sehr langsam. Läßt man jedoch Silylbromid auf einen Überschuß der festen Quecksilberverbindung einwirken, so bildet sich zunächst rasch und in nahezu quantitativer Ausbeute Trimethylsilylbromid; während mehrerer Tage entsteht nach und nach auch Trimethylsilylsilan.



Die feste Komponente (1) des Reaktionsgemisches ist in Benzol löslich. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigt neue Signale bei  $\tau \approx 5$  (für SiH) und  $\tau \approx 10$  (für SiCH), beide mit  $^{199}\text{Hg}$ -Satelliten, deren Multipllett-Muster in einem Doppelresonanz-Experiment bei der gleichen  $^{199}\text{Hg}$ -Frequenz kollabiert. Daraus geht hervor, daß beide Resonanzen zu ein und derselben molekularen Spezies gehören.

In einem weiteren Versuch konnten wir beim Molverhältnis 1:1 der Reaktanden diese Spezies im wesentlichen frei von  $\text{H}_3\text{SiBr}$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$  beobachten. Die relativen Intensitäten der SiH- und SiCH-Signale verhalten sich angenähert wie 1:3, und die  $^{29}\text{Si}$ - sowie  $^{199}\text{Hg}$ -INDOR-Spektren bestätigen die Identifizierung der Verbindung als  $\text{Me}_3\text{SiHgSiH}_3$ . Umsetzung von festem  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$  mit  $\text{H}_3\text{SiBr}$  im Überschuß führt zu  $\text{Si}_2\text{H}_6$ . Gibt man hingegen  $\text{H}_3\text{SiBr}$  zu einer Lösung von  $\text{Me}_3\text{SiHgSiH}_3$  und erwärmt das Gemisch auf  $50^\circ\text{C}$ , so verschwindet seine gelbe Farbe nach wenigen Tagen; es entsteht Trimethylsilylbromid, und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheint ein neues Signal nahe  $\tau \approx 5$  mit  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{199}\text{Hg}$ -Satelliten. Das  $^{199}\text{Hg}$ -INDOR-Spektrum zeigt das für  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Hg}$  zu erwartende Septett-Muster.

Die beiden Silyl-Derivate des Quecksilbers,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiHgSiH}_3$  und  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ , sind bei Raumtemperatur in Lösung über Tage beständig, im festen Zustand jedoch extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Ihre NMR-Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. NMR-Daten von Trimethylsilyl-silyl- und Disilylquecksilber sowie Trimethylsilyl-germyl- und Digermylquecksilber. Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz.

	$\text{Me}_3\text{SiHgSiH}_3$	$(\text{H}_3\text{Si})_2\text{Hg}$	$\text{Me}_3\text{SiHgGeH}_3$	$(\text{H}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$
$\tau(\text{SiH}_3/\text{GeH}_3)$	4.98	5.46	4.54	5.16
$\tau(\text{Me}_3\text{Si})$	9.90	—	9.86	—
$G(^{199}\text{Hg})$ [a]	+ 327.1	+ 196.0	+ 159.0	— 147.45
$G(^{29}\text{Si})$ [b] $\text{Me}_3\text{Si}$	+ 63.7	—	+ 41.1	—
$\text{H}_3\text{Si}$	— 22.1	— 10.3	—	—
$^1\text{J}(\text{H}^{29}\text{Si})$	178.0	185.0	—	—
$^2\text{J}(\text{H}^{29}\text{Si})$	6.0	—	6.8	—
$^2\text{J}(\text{H}^{199}\text{Hg})$	66.0	84.0	92.0	147.0
$^3\text{J}(\text{H}^{199}\text{Hg})$	54.0	—	62.0	—

[a] In ppm relativ zu  $\text{Me}_2\text{Hg}$  (positiv zu höheren Frequenzen); der Wert für  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$  beträgt + 481.0 ppm.

[b] In ppm relativ zu  $\text{Me}_4\text{Si}$  (positiv zu höheren Frequenzen); der Wert für  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$  beträgt + 64.0 ppm.

[4] R. G. Little u. R. J. Doedens, Inorg. Chem. 11, 1392 (1972).

[5] Röntgen-Strukturanalyse (C. Krüger) noch nicht abgeschlossen.

[6] C. Krüger, Chem. Ber. 106, 3230 (1973).

[7] Dr. K. Hildenbrand danken wir für die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. Dr. F. W. Grevels für Diskussionsbeiträge.

[8] Es scheint dies eine allgemeine Eigenschaft des Komplextyps (2) zu sein.

[9] M. Herberhold u. K. Leonhard, J. Organometal. Chem., im Druck. Wir danken den Autoren für die Mitteilung noch nicht publizierter Ergebnisse.

[10] H. Kisch, Proc. XVI. Int. Conf. Coord. Chem., Dublin 1974, Abstr. 3.21.

Auf ähnliche Weise gelang uns aus Germylbromid und Bis(trimethylsilyl)quecksilber die Darstellung der analogen Germyl-Derivate des Quecksilbers,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiHgGeH}_3$  und  $(\text{H}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ , die ebenfalls anhand ihrer  $^{199}\text{Hg}$ -INDOR-Spektren charakte-

[\*] Prof. Dr. E. A. V. Ebsworth, Dr. S. Cradock und N. S. Hosmane  
Department of Chemistry, Edinburgh University  
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)  
Dr. K. M. Mackay  
University of Waikato  
Hamilton (Neuseeland)