

bei  $-30^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Es bilden sich orangegelbe 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:  $a = 9.663(4)$ ,  $b = 9.725(4)$ ,  $c = 10.863(3) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 84.15(2)$ ,  $\beta = 81.01(2)$ ,  $\gamma = 72.32(3)^\circ$ ;  $Z = 1$ ;  $d_{\text{calc}} = 1.49 \text{ gcm}^{-3}$ ;  $\bar{P} \ddot{I}$ ; 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  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Pd}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$  betragen die Abstände  $\text{Pd} - \text{Pd} = 2.686$  und  $\text{Pd} - \text{P} = 2.278 \text{ \AA}$  [10].

[10] Y. Kobayashi, Y. Itaya u. H. Yamazaki, Acta Crystallogr. B 28, 899 (1972).

[11] G. Allegro, A. Immirzi u. L. Porri, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1394 (1965).

[12] H. Neukomm u. H. Werner, Helv. Chim. Acta 57, 1067 (1974).

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.

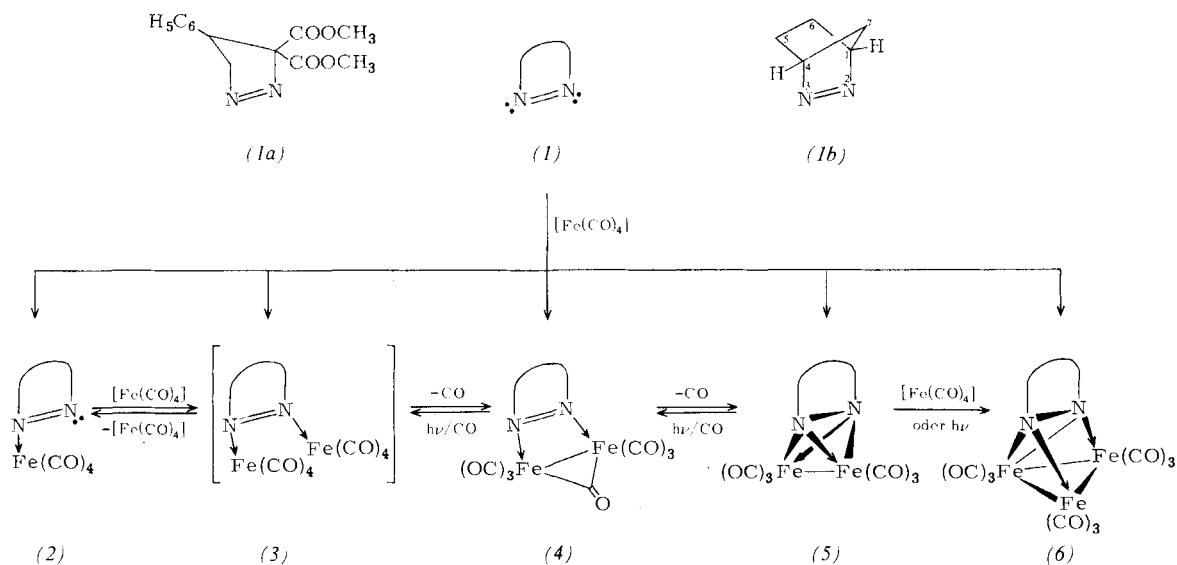
(*6b*) kristallisiert aus Aceton/n-Hexan in schwarzglänzenden Prismen, die bei  $60^{\circ}\text{C}/0.04 \text{ Torr}$  unzersetzt sublimieren. Massenspektrum, oxidativer Abbau und Elementaranalyse führen zur Summenformel  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ . Im  $^1\text{H-NMR}$ -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 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*-Azo-gruppe 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 Singulette 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 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 unverändert bleiben.

## $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ – ein Eisencluster eines *cis*-Diamin-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>[11]</sup>.



[\*] 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.

dert 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 Carbonyleisen – 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 Diphenylacetylens in Tetraphenylcyclobutadien-tricarboyleisen 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, C 19 (1972).

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

[3] M. Herberhold u. W. Golla, J. Organometal. Chem. 26, C 27 (1971).

Tabelle 1. NMR-Daten von Trimethylsilyl-silyl- und Disilylquecksilber sowie Trimethylsilyl-germyle- und Digermylequecksilber. 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  $\text{Me}_3\text{Si}$  (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.

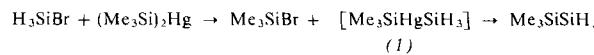
[9] M. Herberhold u. K. Leonhard, J. Organometal. Chem., im Druck. Wir danken den Autoren für die Mitteilung noch nicht publizierter Ergebnisse.

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

## Disilylquecksilber und Digermylequecksilber

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  $\text{SiH}$ ) und  $\tau \approx 10$  (für  $\text{SiCH}$ ), beide mit  $^{199}\text{Hg}$ -Satelliten, deren Multiplett-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  $\text{SiH}$ - und  $\text{SiCH}$ -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.

Auf ähnliche Weise gelang uns aus Germylebromid und Bis(trimethylsilyl)quecksilber die Darstellung der analogen Germyle-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)