

direkten Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit unter Druck bestätigen die von Hentz^[11] auf indirektem Wege erhaltenen Ergebnisse.

Bei einigen vorläufigen Messungen^[12] der sehr langsam Reaktion zwischen solvatisierten Elektronen und Wasser in flüssigem Ammoniak (20% H₂O, 80% NH₃; Lebensdauer der Elektronen in der Größenordnung von 10 s bis 1 min; Aktivierungsenergie <3 kcal/mol) finden wir bei Druckerhöhung um 1000 atm eine Beschleunigung auf das Drei- bis Vierfache, entsprechend einem Aktivierungsvolumen von etwa -25 ml/mol. Die verschiedene Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in Wasser und Ammoniak spiegelt den unterschiedlichen Raumbedarf der solvatisierten Elektronen in den beiden Lösungsmitteln wieder (in Wasser <20 ml/mol, in Ammoniak 60 bis 90 ml/mol).

Eingegangen am 12. Mai 1969 [Z 996]

[*] Prof. Dr. U. Schindewolf, Dipl.-Phys. H. Kohrmann und Dipl.-Phys. G. Lang
Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität und des Kernforschungszentrums
75 Karlsruhe, Postfach 3640

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken dem Institut für Strahlentechnologie der Bundesanstalt für Lebensmittelfrischhaltung für die Bereitstellung und Herrn M. Rudolf für die Bedienung des Linearbeschleunigers.

[1] Zusammenfassung: U. Schindewolf, Angew. Chem. 80, 165 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 190 (1968); vgl. auch dort zitierte Literatur.

[2] U. Schindewolf, K. W. Böddeker u. R. Vogelsgesang, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 1161 (1966).

[3] U. Schindewolf, Angew. Chem. 79, 585 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 575 (1967).

[4] R. Vogelsgesang, Dissertation, Universität Karlsruhe 1969.

[5] K. W. Böddeker, G. Lang u. U. Schindewolf, unveröffentlicht.

[6] U. Schindewolf, G. Lang u. K. W. Böddeker, Z. physik. Chem. N. F. 1969, im Druck.

[7] U. Schindewolf, R. Vogelsgesang u. K. W. Böddeker, Angew. Chem. 79, 1064 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1076 (1967); K. W. Böddeker, G. Lang u. U. Schindewolf, Angew. Chem. 81, 118 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 138 (1969).

[8] Solvated Electron. Advances Chem. Ser. 50, 1965.

[9] U. Schindewolf, G. Lang u. H. Kohrmann, Chemie-Ing.-Techn., im Druck.

[10] J. Jortner, J. chem. Physics 30, 839 (1959); Radiat. Res. Suppl. 4, 24 (1964); J. Jortner, S. A. Rice u. E. G. Wilson in G. Lepoutre u. M. J. Sienko: Solutions Métal-Ammoniac. Benjamin, New York 1964, S. 222.

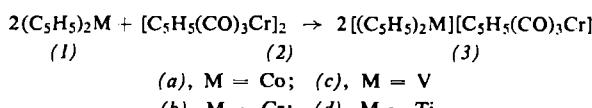
[11] R. R. Hentz, Farhataziz u. D. J. Milner, J. chem. Physics 47, 4865 (1967).

[12] U. Schindewolf u. R. Olinger, Vortrag auf der 68. Bunsenkongress, Frankfurt 1969.

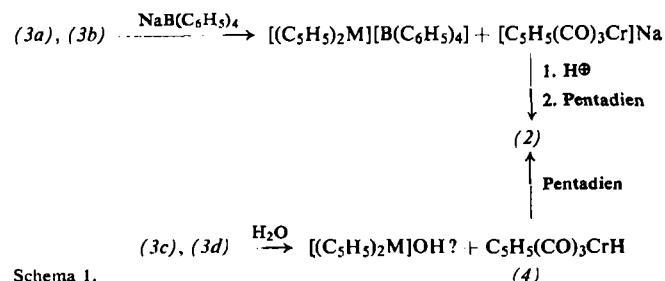
Zweikernkomplexe mit der Tricarbonylcyclopentadienylchromgruppe

Von A. Miyake, H. Kondo und M. Aoyama [*]

Die Tricarbonylcyclopentadienylchromgruppe verhält sich chemisch wie ein Halogenatom; so ähnelt die Hydrierung von Polyenen mit Tricarbonylcyclopentadienylhydridochrom (4)^[1] dem klassischen Reduktionsverfahren mit Jodwasserstoff^[2]. Wir haben nun die Oxidation^[3] mit dem Jod-Analogon Bis(tricarbonylcyclopentadienylchrom) (2) untersucht. Tropft man bei Raumtemperatur eine benzolische Lösung von (2) zu einer benzolischen Lösung der Bis(cyclopentadienyl)metalle (1), so bilden sich in glatter Redoxreaktion die zweikernigen Komplexe (3).



Sowohl die bekannten Komplexe (3a) und (3b)^[7] als auch die erstmals erhaltenen Komplexe (3c) und (3d) wurden durch Elementaranalyse gesichert. Aus den Komplexen (3) kann (2) in guter Ausbeute zurückgewonnen werden (Schema 1).



Schema 1.

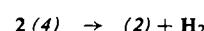
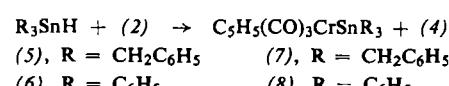
Bekanntlich haben die Komplexe (3a) und (3b) eine salzartige Struktur^[7] und sind in Benzol schwerlöslich. Dagegen sind die Komplexe (3c) und (3d) in Benzol gut löslich; dies weist auf eine kovalente Metall-Metall-Bindung hin. Auch die deutliche Frequenzerhöhung der CO-Valenzschwingungen in (3c) und (3d) spricht für eine kovalente Metall-Metall-Bindung (Tabelle 1). Die Verschiebung der CO-Banden^[8] nach kurzen Wellen erklärt sich durch die vermehrte negative Aufladung des Chromatoms.

Tabelle 1. CO-Valenzschwingung der [C₅H₅(CO)₃Cr]-Komplexe.

Verb.	v CO(cm ⁻¹)
(3a)	1888
(3b)	1890
(3c)	2020
(3d)	2020
(2)	2015
(7)	1974
(8)	1973
	1765
	1767
	1840
	1870
	1912
	1885
	1885

Die oben geschriebene Redoxreaktion ist auf viele andere Systeme anwendbar. Analog verläuft z.B. die Reaktion von (2) mit Organohydridoziinn.

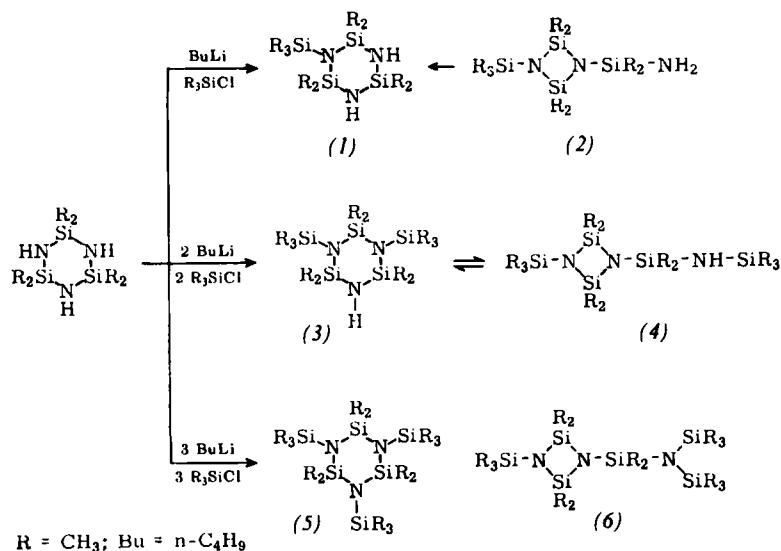
Erwärmst man eine Lösung von (2) und Tribenzylhydridoziinn (5) oder Triphenylhydridoziinn (6) in Benzol auf 80 °C, so erhält man Tricarbonylcyclopentadienyl(tribenzylzinn)-chrom (7), Fp = 97–99 °C, bzw. das bekannte^[9] Tricarbonylcyclopentadienyl(triphenylzinn)chrom (8), Fp = 220 bis 222 °C. Bei dieser zweistufigen Reaktion konnten wir sowohl (4) als auch den Wasserstoff nachweisen.



Die Komplexe (3) fungieren wie (2)^[1] als selektive Hydrierungskatalysatoren. Während die salzartigen Verbindungen (3a) und (3b) nur schwache Hydrierungsaktivität haben, zeigen die Komplexe (3c) und (3d) eine mit der von (2) vergleichbare Aktivität. Mit (7) gelingt keine Hydrierung.

Bis(cyclopentadienyl)vanadium-tricarbonylcyclopentadienylchrom (3c)

Eine Lösung von 1.07 g (2) in 140 ml Benzol wird unter Röhren tropfenweise bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 1.03 g (1c) in 15 ml Benzol versetzt. Die Farbe schlägt von grün nach dunkelbraun um. Das Gemisch wird im Vakuum auf ca. 40 ml eingeengt, von geringen Mengen Zersetzungprodukt abfiltriert und mit 200 ml Pentan versetzt. Die sich abscheidenden fast schwarzen Kristalle werden abfiltriert, mit Pentan gewaschen, in 40 ml Benzol gelöst, abfiltriert und mit Pentan versetzt. Beim Abkühlen kristallisiert (3c) in schwarzbraunen Nadeln aus, Fp = 147–149 °C, Ausbeute 1.07 g (51%). Die analoge Umsetzung von (1d) mit



(2) führt mit 56% Ausbeute zu (3d), dunkelbraunen Kristallen, die sich oberhalb 160 °C zersetzen. Beide Komplexe sind äußerst lufempfindlich und an der Luft selbstentzündlich.

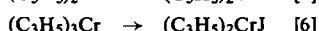
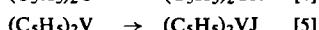
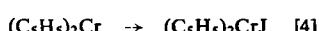
Eingegangen am 3. Mai 1969 [Z 998]

[*] Dr. A. Miyake, Dipl.-Chem. H. Kondo und Dipl.-Chem. M. Aoyama
Basic Research Laboratories, Toyo Rayon Co., Ltd.
Kamakura (Japan)

[1] A. Miyake u. H. Kondo, Angew. Chem. 81, 663 (1968);
Angew. Chem. internat. Edit. 7, 631 (1968).

[2] Vgl. z.B. L. Lucas, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 2510 (1888).

[3] Für die Oxidation mit Jod sind folgende Beispiele bekannt:



[4] E. O. Fischer u. H. P. Kögler, Angew. Chem. 68, 462 (1956);
E. O. Fischer u. K. Uhl, Chem. Ber. 95, 692 (1962).

[5] H. J. de Liefde Meijer, M. J. Janssen u. G. J. M. van der Kerk, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 80, 831 (1961).

[6] G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter u. H. Zimmermann, Angew. Chem. 78, 157 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 151 (1966).

[7] E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforsch. 10b, 140 (1955);
E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 47 (1955).

[8] Vgl. E. W. Abel, Quart. Rev. 17, 133 (1963).

[9] K. N. Anisimov, N. E. Kolovoba u. M. Ya. Zakharova, Doklady Akad. Nauk SSSR 156, 612 (1964); H. R. H. Patel u. W. A. G. Graham, Inorg. Chem. 5, 1401 (1966).

Isomerisierungen N-silylierter Cyclosilazane^[1]

Von W. Fink [*]

In Hexamethylcyclotrisilazan lassen sich die Wasserstoffatome am Stickstoff nach vorheriger Metallierung gegen Silylgruppen austauschen^[2,3]. Für die trimethylsilylsubstituierten Verbindungen werden Strukturen mit intaktem Cyclotrisilazangerüst angenommen. Wir beobachteten nun bei diesen Reaktionen zum Teil Isomerisierungen, die sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängen.

Die Monosilylierung von Hexamethylcyclotrisilazan mit Butyllithium/Trimethylchlorsilan in Diglyme zwischen -60 und +60 °C liefert 2,2,4,4,6,6-Hexamethyl-1-trimethylsilylcyclotrisilazan (1). Das mit (1) isomere, bei 36 °C schmelzende (2), das durch Ammonolyse von 2,2,4,4-Tetramethyl-1-dimethylchlorsilyl-3-trimethylsilylcyclodisilazan dargestellt werden kann, wurde nicht gefunden.

Während durch Silylierung von Hexamethylcyclotrisilazan in Diglyme bei -60 °C das zweifach silylierte Hexamethylcyclotrisilazan (3) erhalten wird, kann man bei +60 °C im gleichen Lösungsmittel oder bei 160 °C in Hexan (unter Druck) lediglich das mit (3) isomere Cyclodisilazanderivat (4) isolieren. Ebenso ergibt die dreifache Silylierung von Hexamethylcyclotrisilazan in Diglyme bei -60 °C in über 62-proz. Ausbeute Hexamethyl-tris(trimethylsilyl)cyclotrisilazan (5). Bei +60 °C (oder 160 °C in Hexan) wird ein Gemisch aus (5) und dem Isomeren (6) erhalten (Eigenschaften s. Tabelle 1).

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften einiger Cyclosilazane.

Verb.	Kp (°C/Torr)	Fp (°C)	n_D^{20}	$^1\text{H-NMR}$ [a], δ (Hz)
(1)	108/12		1.4613	3.96 (6 H), 8.68 (9 H), 11.30 (12 H)
(2)		36		0.34 (6 H), 1.20 (9 H), 15.24 (12 H)
(3)	107/1.1		1.4725	10.20 (18 H), 11.71 (12 H), 21.00 (6 H)
(4)	82/2		1.4422	0.80 (9 H), 2.12 (6 H), 3.76 (9 H), 15.36 (12 H)
(5)	126/0.4	54–57		12.20 (27 H), 21.50 (18 H)
(6)	108/0.3	69–70		1.08 (9 H), 12.40 (6 H), 13.29 (18 H), 17.00 (12 H)

[a] Chemische Verschiebung (bei niedrigen Feldstärken) in CCl_4 bei 60 MHz gegen Tetramethylsilan als inneren Standard.

$^1\text{H-NMR}$ -Messungen zwischen -60 und +100 °C zeigen, daß weder Hexamethylcyclotrisilazan selbst noch die reinen Verbindungen (1) bis (6) isomerisieren. Die Umlagerungen sind basenkatalysiert und treten auf der Stufe der metallierten Verbindungen ein. So wird in schneller, aber spektroskopisch verfolgbarer Reaktion (2) in Diglyme oder Hexan bei 20 °C schon durch kleine, katalytisch wirkende Mengen Butyllithium weitgehend zu (1) umgelagert. Ebenso isomerisieren die Verbindungen (3) und (4) in Gegenwart äquivalenter Mengen Butyllithium bis zur Einstellung eines Gleichgewichts, das bei tiefen Temperaturen ganz auf der Seite von (3) liegt. So werden durch Metallierung von (4) bei -60 °C und anschließende Silylierung 78 % des Isomeren (5), aber nur 11 % der Verbindung (6) erhalten.

Eingegangen am 7. Mai 1969 [Z 999]

[*] Dr. W. Fink

Monsanto Research S.A.

CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)

[1] Beiträge zur Chemie der Si–N-Bindung, 20. Mitteilung. – 18. und 19. Mitteilung: Helv. chim. Acta, im Druck.

[2] W. Fink, Helv. chim. Acta 45, 1081 (1962).

[3] L. W. Breed u. R. L. Elliott, Inorg. Chem. 2, 1069 (1963).