von Schleicher & Schüll. Als Lösungsmittel verwendeten wir die von Felix und Krekels¹⁴ angegebene Kombination und außerdem mit 1-proz. Essigsäure ausgeschüttelten Amylalkohol, wie es Grassmann und Hörmann¹⁵ zur Trennung der Dinitrophenyl-Derivate von Asparagin, Aspara-

ginsäure und Glutaminsäure angaben. Als N-endständige Aminosäure wurde Glutaminsäure nachgewiesen, eine andere ließ sich auch bei höheren Konzentrationen nicht auffinden (Abb. 2).

Fräulein E. Grunze danken wir für das Ansetzen der Chromatogramme.

¹⁴ K. Felix u. A. Krekels, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **290**, 78 [1952].

¹⁵ W. Grassmann u. H. Hörmann, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **292**, 24 [1953].

Bis-cyclopentadienyl¹-Verbindungen von Chrom, Molybdän und Wolfram

Von F. A. COTTON² und G. WILKINSON²

Chemistry Department, Harvard University, Cambridge, Mass.

(Z. Naturforschg. **9b**, 417—418 [1954]; eingegangen am 20. Februar 1954)

Die Bis-cyclopentadienyl-Verbindungen des Chroms, Molybdäns und Wolframs wurden nach einer neuen Methode, welche die Reaktion der Metallhalogenide mit Cyclopentadienyl-Natrium in Tetrahydrofuran-Lösung ausnützt, dargestellt.

Bis-cyclopentadienyl-chrom(II) wurde in sehr kleiner Ausbeute bei thermischer Zersetzung von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_5\text{H}_5)_2$ erhalten³. Jene Verbindung wurde gleichzeitig⁴ in Gramm-Mengen bei der Reaktion zwischen Cyclopentadien und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in der Gasphase bei 220—300° dargestellt.

Wir haben eine neue präparative Methode für Bis-cyclopentadienyl-Verbindungen von großer allgemeiner Verwendbarkeit beschrieben⁵. Diese Methode beruht auf der Reaktion von wasserfreien Halogeniden der Übergangselemente mit Cyclopentadienyl-Natrium in Tetrahydrofuran oder in 1,2-Dimethoxyäthan-Lösung, worin $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ sich mit rot-oranger Farbe löst.

Für die Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}$ werden die Chrom(II)- oder (III)-Halogenide für 1 Stde. mit einer kalten Lösung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ in dem Lösungsmittel gerührt. Nach Eindampfen der Mischung wird der Rückstand bei 150° im Hochvakuum erwärmt, wobei $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cr}$ in einer Ausbeute von etwa 70% sublimiert. Untersuchungen über das blaue

Kation⁴, das sich durch die Einwirkung von Säuren auf $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cr}$ erhalten läßt, sind im Gange.

Der eine von uns hat auch die Cyclopentadienylcarbonyle $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_5\text{MoC}_5\text{H}_5$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_6\text{WC}_5\text{H}_5$, für welche eine 3-Schichten-Struktur mit allen Carbonylgruppen zwischen den Metallatomen vorgeschlagen war, beschrieben⁴. Das diamagnetische, grünliche $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CrC}_5\text{H}_5$ und das fast schwarze $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_5\text{FeC}_5\text{H}_5$ sind jetzt durch Reaktion von Metallcarbonylen mit Dicyclopentadien in flüssiger Phase erhalten worden. Diese Verbindungen geben infrarote Spektren, die genau denjenigen der Mo- und W-Analogen ähneln, und haben unzweifelhaft auch ähnliche Strukturen.

Bis-cyclopentadienyl-Derivate von Mo und W sind jetzt durch die Reaktion von MoCl_5 und WCl_6 mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ in Äther und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ in Tetrahydrofuran oder 1,2-Dimethoxyäthan erhalten worden. MoCl_5 wurde in einer Stickstoff-Atmosphäre mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgCl}$ in Äther zur Reaktion gebracht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Stickstoff-Atmosphäre mit 3-n. Salzsäure ausgezogen. Die so erhaltene rote Lösung gab mit

¹ Wir verwenden die Vorsilbe „bis“, um zwischen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ -Verbindungen mit „sandwich“- oder „Doppelkegel“-Struktur und Verbindungen von derselben Formel, aber mit Alkyl-Struktur, z. B. $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mg}$, zu unterscheiden; die letzteren werden der Nomenklatur von metallorganischen Verbindungen gemäß als Di-cyclopentadienyl-Verbindungen bezeichnet. Wir müssen darauf aufmerksam machen, daß E. O. Fischer und seine Mitarbb. keine solche Unterscheidung machen und nur die Vorsilbe „di“ benutzen.

² Zur Zeit im Chem. Lab. A, Technische Hochschule Kopenhagen, Dänemark.

³ E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforschg. **8b**, 444 [1953].

⁴ G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. **76**, 209 [1954].

⁵ G. Wilkinson u. F. A. Cotton, Chem. and Ind. 307 [1954].

Silicowolframsäure und Reineckesäure-Niederschläge, nicht aber mit Platinchlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6 .

Ber. C 28,1; H 3,03; Cl 6,0; Mo 16,0.

Gef. C 29,3; H 3,0; Cl 6,5; Mo 15,9.

Die magnetische Suszeptibilität gibt für diese Verbindung $\mu_{\text{eff}} = 3,8 \pm 0,1$ B.M.; die gemessene Suszeptibilität für $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co(III)}][\text{Cr(CNS)}_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ gab $\mu_{\text{eff}} = 3,9 \pm 0,1$ B.M. Hieraus folgt, daß das $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo(IV)Cl}]^+$ -Ion diamagnetisch ist.

Durch Extraktion des Grignard-Rückstandes mit 3—5-n. Salpetersäure, oder durch Oxydation der Mo(IV)-Lösung, erhält man eine rotviolette, dichroitische Lösung des $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo(V)Cl}_2]^+$ -Ions, welches gleichfalls Niederschläge mit Silicowolframsäure und Reineckesäure gibt. Diese Lösung gibt außerdem auch einen Niederschlag mit Platinchlorwasserstoffsäure.

Ber. C 24,0; H 2,0; Cl 35,0; Pt 19,5; Mo 19,0.

Gef. C 23,7; H 2,2; Cl 36,5; Pt 19,0; Mo 19,23.

Die Verbindung ist paramagnetisch mit $\mu_{\text{eff}} = 1,5 \pm 0,1$ B.M., was auf das Vorhandensein eines einzigen ungepaarten Elektrons deutet.

^{6a} G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. **74**, 6146 [1952].

MoCl_5 wurde auch unter Stickstoff mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ in Tetrahydrofuran gerührt. Nach 2 Stdn. wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Chloroform ausgezogen. Kristallisation aus Chloroform ergab grüne Nadeln von $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Mo(IV)Cl}_2$.

Ber. C 40,3; H 3,63; Mo 32,2; Cl 23,8.

Gef. C 40,1; H 3,6; Mo 32,15; Cl 23,75.

Weiter wurde gefunden, daß W-hexachlorid ganz analog reagiert; wir haben z. B. das Chloroplatinat isoliert.

Ber. C 20,4; H 1,72; Cl 30,1; Pt 16,6; W 31,2.

Gef. C 20,3; H 1,80; Cl 30,3; Pt 16,6; W 31,2.

Alle die hier besprochenen Mo- und W-Verbindungen geben infrarote Absorptions-Spektren, die typisch für die Bis-cyclopentadienyl-Verbindungen sind⁶. Sie zeigen bei $3,27 \mu$ eine einzelne C—H-Bande und weitere Banden bei $\sim 7,0$, $\sim 9,0$, $\sim 9,4$, $\sim 10,0$ und $\sim 11,8 \mu$; die Messungen wurden in Alkali-Halogenid-Druckplatten vorgenommen. Weitere Mitteilungen über diese Arbeit und über Chrom- und Eisen-cyclopentadienylcarbonyle werden demnächst erscheinen.

^{6b} E. R. Lippincott u. R. D. Nelson, J. Chem. Phys. **21**, 1307 [1953].

Über die Stabilität der geraden Alkohole, Mercaptane und Alkylbenzole bei Elektronenstoß

Von M. PAHL

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **9b**, 418—428 [1954]; eingegangen am 6. Mai 1954)

Herrn Professor H. Schüler zum 60. Geburtstag gewidmet

Aus den Angaben des „Catalog of Mass Spectral Data“ wird empirisch eine quantitative Beziehung zwischen der Stabilität der Mutterionen (W_M) und der Anzahl der Bindungselektronen ζ des Alkylrestes gefunden. Sie lautet im Falle der S-Alkohole $W_M \cdot \zeta = \text{const}$ und hat bei den Alkylbenzolen dieselbe Form, wenn hierbei W_M nur auf den Zerfall des Alkylrestes ohne die Ringaufspaltung bezogen wird. Bei den Alkanen und O-Alkoholen nimmt W_M rascher ab, etwa mit $W_M \cdot \zeta^2 = \text{const}$. Die Stabilität W_M hängt nicht mit der Form der Massenspektren zusammen, sondern ist offenbar bestimmt durch einen Prozeß, der innerhalb $\leq 10^{-14}$ sec das gesamte System der Bindungs-Elektronen im Molekül erfaßt.

1.

Über die Stabilität organischer Moleküle gegen Elektronenstoß wurde in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit¹ ein quantitativer Überblick ge-

geben, der aus den bis zum 30. Juni 1952 erschienenen Daten des „Catalog of Mass Spectral Data“² errechnet war. In dieser Zusammenstellung fiel besonders

² Catalog of Mass Spectral Data des American Petroleum Institute Research Project 44, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pennsylvania.

¹ M. Pahl, Z. Naturforschg. **9b**, 188 [1954].