oder Dibenzolchromsalzen aus schwach essigsaurer Lösung erhalten:

Aus stärker alkalischer Lösung werden *Neutralsalze* gefällt; aus dem Tris-äthylendiamin-Nickelsalz wird in Acetonlösung das Diamin im Kation durch 2,2'-Dipyridyl partiell substituiert:

Setzt man *Nickelcarbonyl* mit anderen Aminen wie *Pyridin* (allein, ohne Zusatz), *Morpholin*, *Piperidin*, *Picolin* u. a. unter Feuchtigkeitsausschluß bei etwa 40 bis 50° mehrere Stdn. lang um, so beobachtet man unter CO-Entwicklung wiederum die Bildung einer gelben Lösung von Hexacarbonyldiniccolat. Durch Wasserzusatz erhält man hieraus entsprechende Hydrogenenneacarbonyltetraniccolate. Die *Morpholinverbindung* ist z. B. olivgrün:

Weitere Untersuchungen mit den genannten N-Basen, besonders zunächst mit abs. *Pyridin*, müssen erst zeigen,

inwieweit hierbei außer den Enneacarbonyltetraniccolaten, entspr.

auch noch höher aggregierte (z. B. fünfkernige⁵) *Carbonylniccolate* — im Sinne der Sidgwick-Bailey'schen Regel — entstehen, gemäß dem Vorgang

Die Reaktionen sind als *Symproportionierungen* im CO-Strom auch umkehrbar⁶. Es war bisher nur schwer möglich, eine Verbindung definierten Pyridingehaltes zu fassen. Weitere diesbezügliche Versuche befinden sich im Gang.

Besondere Beachtung verdient schließlich die unmittelbare *Reduktion des Nickelcarbonyls durch Natrium* in Form von Natriumamalgam in indifferentem Medium wie Tetrahydrofuran⁷. Auch hierbei entsteht, vermutlich zunächst über das zweikernige Anion, orangefarbenes Enneacarbonyltetraniccolat, entspr.

usw.; d. h. es spielt sich letzten Endes folgende Reaktion ab:

Versuche zur *Isolierung des Natriumsalzes* $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]\text{Na}_2$ befinden sich im Gang, im übrigen ist das Tetraniccolat durch die bereits erwähnten *Fällungsreaktionen* nachweisbar.

Insgesamt zeigt jedenfalls das Nickelcarbonyl hinsichtlich seines Bildungsvermögens mehrkerniger Carbonylmetallate enge Beziehungen speziell zu den Eisen-carbonylen.

⁵ E. ZAHN, Diss., TH München 1959.

⁶ Vgl. hierzu W. HIEBER u. R. WERNER, Chem. Ber. **80**, 290 [1957].

⁷ W. HIEBER u. G. BRAUN, Z. Naturforschg. **14b**, 132 [1959].

Reduktion substituierter Metallcarbonyle: Phosphinsubstituierte Carbonylmanganate(—I)

VON W. HIEBER, G. FAULHABER UND F. THEUBERT

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der TH München
(Z. Naturforschg. **15b**, 326—327 [1960]; eingegangen am 15. März 1960)

Nachdem schon mehrfach gezeigt wurde, daß *Alkali-carbonylmetallate* unmittelbar durch Einwirkung von feinverteilter Alkalimetall oder Alkaliamalgam auf Carbonyle wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ in indifferenten Mitteln entstehen¹, lag es nahe, auch *substituierte Metallcarbonyle* in ähnlicher Weise umzusetzen. Speziell bei den *phosphinsubstituierten Mangancarbonylen*, über die in letzter Zeit eingehend berichtet wurde², schien die Unter-

suchung einer derartigen Reaktion erfolgversprechend, da diese oft einkernig gebaut sind und nach ihrem Paramagnetismus ein einsames Elektron aufweisen.

Tatsächlich werden z. B. $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in *Tetrahydrofuran* mit *Natriumamalgam* leicht und quantitativ zu den entsprechenden Natriumsalzen reduziert:

Die anfallenden, äußerst luftempfindlichen, kristallisierten Substanzen sind gelb und enthalten mitunter noch

¹ W. HIEBER u. G. BRAUN, zuletzt Z. Naturforschg. **14b**, 132 [1959] und die dort zit. Literatur.

² W. HIEBER u. W. FREYER, Chem. Ber. **92**, 1765 [1959].

Tetrahydrofuran als Kristalläther:

Leitfähigkeit in Dimethylformamid: $v = 1690 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$,
 $\mu = 33,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

An Stelle von Tetrahydrofuran können auch andere Lösungsmittel wie *Dimethyläther* verwendet werden.

Der *salzartige Charakter* dieser Verbindungen wurde durch *Fällung des Anions* mit großvolumigen Kationen, wie mit Tri-*o*-phenantrolin-Nickelsalzen, mit denen sie dunkle, gut kristallisierende Niederschläge geben, bewiesen, z. B.

Leitfähigkeit in Dimethylformamid: $v = 3290 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$,
 $\mu = 81,0 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

Die *IR-Spektren* der in KBr eingebetteten Substanzen zeigen für das Anion gegenüber den neutralen, substituierten Carbonylen die erwartete *Verschiebung der CO-Valenzschwingungs-Frequenzen* ins längerwellige Gebiet, z. B. 1947, 1850, 1765 cm^{-1} bei $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ gegenüber 1979, 1951, 1938 cm^{-1} bei $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Magnetische Messungen ergaben für das Tri-*o*-phenantrolin-Nickelsalz den dem Ni^{2+} -Kation entsprechenden Paramagnetismus von $\mu = 2,97 \pm 0,01 \text{ B.M.}$ (ber. 2,93 B.M.). Die Natriumsalze sind diamagnetisch. (Nach Messungen von TH. KRUCK und R. KRAMOLOWSKY.)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen^{1,3} wurden die Natriumsalze mit *Methyljodid* umgesetzt. Die Reaktion läßt sich unmittelbar, besonders bequem, mit der bei der Reduktion der Triphenylphosphin-Verbindung erhaltenen Tetrahydrofuranlösung durchführen:

Die filtrierte Lösung wird mit einem geringen Überschuß an CH_3J versetzt, wobei die Methylverbindung nach Zugabe von Wasser als tiefgelbes Öl anfällt und nach dem Abziehen des Äthers im Vakuum kristallisiert. Es wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die hellgelbe Methyl-triphenylphosphin-Verbindung ist im Hochvakuum bei 80° nur schwer sublimierbar und zersetzt sich langsam bei Temperaturerhöhung; bei genügend raschem Erhitzen schmilzt sie bei ca. 101°. Die fast farblose Methyl-triäthylphosphin-Verbindung sublimiert im Hochvakuum bereits bei Zimmertemperatur und schmilzt bei ca. 89°.

Versetzt man in analoger Weise die Tetrahydrofuranlösung der Natriumsalze mit wenig verd. Phosphorsäure, so kristallisiert nach dem Abziehen des Äthers im Wasserstrahlvakuum das *Hydrid* $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)\text{H}$, das leichter flüchtig ist als der Mylester und bei ca. 70° schmilzt ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).

Über die Untersuchungen, die in jeder Richtung fortgesetzt, insbesondere auch auf andere substituierte Metallcarbonyle ausgedehnt werden, wird demnächst eingehender berichtet.

³ W. HIEBER u. G. WAGNER, Z. Naturforsch. 13b, 344 [1958].

Über einige Reaktionen des Tetramethylhydrazins und des Tetramethyldiphosphins

VON HEINRICH NÖTH

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforsch. 15 b, 327—329 [1960]; eingegangen am 5. Februar 1960)

Tetramethylhydrazin und Tetramethyldiphosphin reagieren mit Diboran im Molverhältnis 1:1 unter Bildung der Verbindungen $\text{R}_4\text{X}_2 \cdot 2 \text{BH}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{N}, \text{P}$). Diese zersetzen sich bei erhöhter Temperatur entsprechend der Gleichung

Die R_2XBH_2 -Moleküle dimerisieren sich für $\text{X} = \text{N}$ und tri- bzw. tetramersieren sich für $\text{X} = \text{P}$. Der Mechanismus der Spaltung der $\text{X}-\text{X}$ -Bindung wird diskutiert.

Tetramethylhydrazin reagiert mit HCl , CH_3J und Trimethylbor im Molverhältnis 1:1 zu den entsprechenden Addukten. Mit Trimethylbor und Methyljodid gibt Tetramethyldiphosphin bei Raumtemperatur analoge Verbindungen. Chlorwasserstoff spaltet jedoch die $\text{P}-\text{P}$ -Bindung des Tetramethyldiphosphins zu Dimethylchlorphosphin und Dimethylphosphoniumchlorid.

Untersuchungen über die Einwirkung von Diboran auf Hydrazin und dessen Methylderivate zeigten, daß bei der Pyrolyse der entstandenen Addukte die $\text{N}-\text{N}$ -Bindung teilweise oder vollständig gespalten wird¹. Wir

haben diese Spaltungsreaktion am Beispiel des Tetramethylhydrazins eingehender untersucht, da an dieser Modells substanz die bei anderen Hydrazinen z. T. vorherrschende Substitutionsreaktion

ausgeschaltet werden kann.

Läßt man überschüssiges Diboran auf Tetramethylhydrazin bei -40°C einwirken, so erhält man Tetramethylhydrazin-bis-boran, $\text{R}_4\text{N}_2 \cdot 2 \text{BH}_3$ ($\text{R} = \text{CH}_3$):

So reagierten z. B. 4,12 mMole Tetramethylhydrazin mit 4,09 mMolen Diboran zu der, beim raschen Erwärmen, zwischen 58 und 60°C unter Zersetzung schmelzenden Verbindung. Die mit einer Wasserstoffentwicklung einhergehende Zersetzung macht sich bei langem Stehen bereits bei Raumtemperatur bemerkbar. Eine bei 60°C durchgeführte Pyrolyse lieferte in 15 Min. 0,97 mMol

¹ H. NÖTH, Vorgetragen auf dem 17. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie, München 1959.