A σ -Vinyl Complex of Iron

M. L. H. GREEN, M. ISHAQ and T. MOLE

Inorganic Chemistry Laboratory, South Parks Road, Oxford
(Z. Naturforsch. **20 b**, 598 [1965]; eingegangen am 18. März 1965)

Simple vinyl groups σ -bonded to a transition metal are known only for σ -vinylcobalamin¹ and probably, a dimethyl-glyoxime complex of cobalt². We have found that treatment of the complex π -C₅H₅Fe(CO)₂Cl with a tetrahydrofuran solution of vinylmagnesium chloride affords a brown-yellow oil, m.p. $-5 - -6^\circ\text{C}$ (Yield $\sim 20\%$). Analysis and molecular weight determination and spectroscopic studies show that the complex may be formulated as the σ -vinyl complex,

[Found: C, 53.01; H, 3.98; Fe, 27.25%. *M.* 221.5. Required for C₉H₈FeO₂: C, 52.94; H, 3.92; Fe, 27.45%.

¹ J. M. PRATT, H. A. O. HILL and R. J. P. WILLIAMS, *Proc. Roy. Soc.*, in press [1965], see also R. BONNETT, *Chem. Rev.* **63**, 573 [1963].

M. 204.] The proton magnetic resonance spectrum of complex (I), determined in carbon disulphide, shows bands at 5.58 τ , (π -C₅H₅), 4.65 τ , (doublet, app. $J_{\text{trans}} = 17$ c./sec.), 4.17 τ (doublet, $J_{\text{cis}} = 9$ c./sec.) and 3.1 τ (quartet, =CH-). The infrared spectrum of the pure oil shows bands characteristic of a π -cyclopentadienyl group and strong carbonyl bands at 2022 and 1960 cm^{-1} . A strong band at 1560 cm^{-1} may be assigned to the C=C stretch of the vinyl group. Other bands characteristic of a vinyl group may be assigned at 1373 ms (=CH₂, in plane deformation), 1236 s (=CH-) and 880 s (=CH₂, out of plane deformation).

The complex (I) is a typical covalent organometallic oil, very soluble in light petroleum and the solutions show decomposition in air after a few minutes. The complex (I) is also unstable thermally ($d \sim 45^\circ\text{C}$) and to irradiation. In both cases a product of decomposition is $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$. Improved yields of complex (I) could be obtained using a vinyllating mixture of 2 : 1, CH₂=CHMgCl:AlCl₃ in tetrahydrofuran. Treatment of tetrahydrofuran solutions of Na⁺[$\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$]⁻ with vinyl chloride however afforded only very small yields ($\sim 2\%$) of complex (I).

² G. N. SCHRAUTZER and J. KOHNLE, *Chem. Ber.* **97**, 3056 [1964].

Über komplexe Silber(I)-pyridin-(2)-amide

E. UHLIG und M. MÄDLER

Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

(Z. Naturforsch. **20 b**, 598—599 [1965]; eingegangen am 8. März 1965)

Bei dem Versuch, den Komplex 3 AgNO₃ · 4 Ampy¹ (Ampy = 12 Amino-pyridin) aus Äthanol umzukristallisieren, entstehen geringe Mengen einer gelblichen Verbindung (I), die nach den Analysendaten ein Verhältnis von Silber : Ampy (bzw. dem zugehörigen Deprotonierungs-Produkt Ampy-H) : Nitrat = 3 : 2 : 1 aufweist. Ein analog zusammengesetzter Komplex (II) wird beim Versetzen einer Natriumperchlorat-haltigen wäßrigen Lösung von Silberacetat mit 2-Amino-pyridin erhalten. Die IR-Spektren beider Substanzen im Bereich oberhalb 3100 cm^{-1} sind im Gegensatz zu denen der normalen Silber(I)-Komplexe des 2-Amino-pyridins¹ und des 6-Methyl-2-amino-pyridins¹ sehr ein-

fach. Sie weisen nur eine scharfe Bande (I bei 3305 cm^{-1} , II bei 3320 cm^{-1}) auf. Des weiteren fehlt die auch bei Komplexen des 2-Aminopyridins² zwischen 1630 und 1650 cm^{-1} auftretende NH₂-Deformationsbande. Wir glauben auf Grund dieser Befunde, daß die Verbindungen I und II keine intakten primären Aminogruppen mehr besitzen und Silber(I)-pyridin-(2)-amide darstellen, die noch komplex gebundenes Metall enthalten. Die geringe Löslichkeit deutet dabei auf eine polymere Struktur hin. Offensichtlich treten die amidartig gebundenen Silberatome mit den freien Elektronenpaaren der Amidstickstoffatome benachbarter komplexer Einheiten [Ag₃(Ampy-H)₂]⁺ in Wechselwirkung und erreichen dabei ihre normale Koordinationszahl 2. Die Bildung des Komplexes I bei der Umkristallisation von 3 AgNO₃ · 4 Ampy wäre dann wie folgt zu formulieren:

Die Befähigung des Silber(I) zur Ausbildung kovalenter Bindungen zu Stickstoffatomen, die Bestandteil von Ringsystemen sind, ist z. B. vom Imidazol her bekannt³. Neuerdings haben GILLEN, JENSEN und DAVIDSON⁴ an Adenin-Derivaten auch die Möglichkeit zur Knüpfung von σ -Bindungen zwischen Silber(I) und dem Stickstoffatom primärer Aminogruppen nachgewiesen.

¹ E. UHLIG u. M. MÄDLER, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

² W. McWHINNIE, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 2959.

³ G. WYSS, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **10**, 1373 [1877].

⁴ K. GILLEN, R. JENSEN u. N. DAVIDSON, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2792 [1964].

Komplexe mit einer zu I und II vergleichbaren Struktur entstehen auch bei der Umsetzung von Silbersulfat mit 2-Amino-pyridin bzw. 6-Methyl-2-amino-pyridin in wäßriger Lösung. Es gelang jedoch bisher nicht, diese Verbindungen analysenrein zu erhalten.

Versuchsteil

Bis-[silber(I)-pyridin-(2)-amido]-silber(I)-nitrat (I)

Beim Auflösen von 3 AgNO₃·4 Ampy in 80-proz. heißem Äthanol verbleibt die Verbindung I als flockiger, gelblicher Rückstand. Sie wird nach der Filtration mit Äthanol und Äther gewaschen und über konz. Schwefelsäure getrocknet (Ausbeute: 3 bis 5%). Man erhält den Komplex I auch, wenn man eine Lösung von Silbernitrat in wasserhaltigem Äthanol tropfenweise mit einer äthanolischen Lösung von 2-Amino-

pyridin versetzt und das zuerst gebildete gelbliche Fällungsprodukt mit siedendem Äthanol auswäscht.

C₁₀H₁₀Ag₃N₅O₃ (571,9)

Ber. C 21,00 H 1,76 N 12,25 Ag 56,6,
Gef. C 21,90 H 1,92 N 12,13 Ag 56,4.

Bis-[silber(I)-pyridin-(2)-amido]-silber(I)-perchlorat (II)

In eine Lösung von 0,5 g Silberacetat und 0,4 g Natriumperchlorat in 50 ml Wasser gibt man unter Rühren 0,6 g in 20 ml Wasser gelöstes 2-Amino-pyridin. Es fällt sofort ein flockiger Niederschlag aus, der scharf abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und über konz. Schwefelsäure getrocknet wird.

C₁₀H₁₀Ag₃ClN₄O₄ (609,3)

Ber. C 19,71 H 1,65 N 9,20 Ag 53,1,
Gef. C 19,52 H 1,75 N 9,10 Ag 53,5.

Ternäre Uran(V)-oxide

SIBYLLE KEMMLER

Laboratorium für anorganische und analytische Chemie
der Universität Tübingen

Herrn Prof. Dr. EUGEN MÜLLER zum 60. Geburtstag gewidmet
(Z. Naturforsch. **20 b**, 599 [1965]; eingegangen am 20. April 1965)

Im Rahmen der systematischen Untersuchungen an ternären Uran(V)-oxiden¹⁻³ wurden drei weitere Verbindungen MnU₂O₆, CoU₂O₆ und NiU₂O₆ dargestellt.

Die Verbindungen konnten durch Umsetzung sowohl von MeUO₄ mit UO₂ als auch von MeO mit UO₂ und UO₃ unter Luftabschluß erhalten werden.

¹ W. RÜDORFF u. H. LEUTNER, Z. anorg. allg. Chem. **292**, 193 [1957].

² W. RÜDORFF, S. KEMMLER u. H. LEUTNER, Angew. Chem. **74**, 429 [1962].

Das schwarze MnU₂O₆ hat eine kubische Fluoritstruktur mit $a = 5,30_4$ Å. Es ist isomorph mit MgU₂O₆ und CdU₂O₆. Die Kationen sind statistisch verteilt: (Mn_{0,33}²⁺ U_{0,67}⁵⁺) O₂! ($\rho_{\text{ber}} = 9,30_5$ g/cm³, $\rho_{\text{gef}} = 9,08$ g/cm³).

Das dunkelbraune CoU₂O₆ kristallisiert hexagonal in einer Überstruktur des PbSb₂O₆-Typs⁴ mit $a = a_0 \cdot \sqrt{3} = 9,09_5$ Å, $c = c_0 = 4,99_0$ Å (a_0 und c_0 = Gitterkonstanten der hexagonalen Pseudozelle im PbSb₂O₆-Typ). Die Dichte berechnet sich mit 3 Formeleinheiten pro Elementarzelle zu $8,79_3$ g/cm³, $\rho_{\text{gef}} = 8,55$ g/cm³.

Das rötlich braune NiU₂O₆ ist isomorph mit CoU₂O₆, mit dem es Mischkristalle bildet; die Gitterkonstanten sind: $a = 9,01_5$ Å, $c = 5,10_3$ Å. Die Dichte wurde zu $8,64$ g/cm³ bestimmt, $\rho_{\text{ber}} = 8,75_04$ g/cm³.

³ S. KEMMLER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

⁴ A. MAGNÉLI, Ark. f. Kem., Mineralog., Geol., Ser. B **15**, No. 3 [1944].

Über die Absorption der blauen Lösungen von Europium und Beryllium in flüssigem Ammoniak

WERNER OSTERTAG, WALTER RÜDORFF und HARALD SUHR
Laboratorium für anorganische und analytische Chemie
der Universität Tübingen

Herrn Prof. Dr. EUGEN MÜLLER zum 60. Geburtstag gewidmet
(Z. Naturforsch. **20 b**, 599–601 [1965]; eingegangen am 20. April 1965)

In flüssigem Ammoniak sind außer den Alkalimetallen sowie Calcium, Strontium und Barium nur noch Europium und Ytterbium löslich¹. Die Sonderstellung dieser beiden Elemente aus der Reihe der Seltenen Erdmetalle, die sich bekanntlich auch in ihren großen

Atomvolumina und ihrem magnetischen Verhalten äußert², ist darauf zurückzuführen, daß im Europium- und Ytterbiummetall Me²⁺-Ionen wie in den Erdalkalimetallen vorliegen, während die anderen Metalle der Seltenen Erden aus Me³⁺-Ionen aufgebaut sind. Auf Grund ihres unedlen Charakters sollten auch Beryllium, Magnesium, Aluminium und die übrigen Seltenen Erdmetalle in Ammoniak löslich sein³. Jedoch sind diese Metalle in Berührung mit flüssigem Ammoniak inaktiv. Aber KLEINBERG und Mitarbb.⁴ haben gezeigt, daß man durch kathodische Reaktion von in Ammoniak gelöstem wasserfreiem BeJ₂ bzw. AlJ₃ unter Verwendung einer Anode aus Beryllium bzw. Aluminium blaue instabile Lösungen erhält. Wir konnten diese Beobachtung bestätigen und haben auf

¹ J. C. WARF u. W. L. KORST, J. physic. Chem. **60**, 1590 [1956].

² W. KLEMM u. H. BOMMER, Z. anorg. allgem. Chem. **231**, 138 [1937].

³ W. L. JOLLY, Progr. inorg. Chemistry **1**, 235 [1959].

⁴ A. D. McELROY, J. KLEINBERG u. A. W. DAVIDSON, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5178 [1950].