Nr.	Ka	$\text{MeL}_x \rightleftharpoons \text{MeL}_{x-1} + \text{L}$	$\text{MeL}_x + \text{M} \rightleftharpoons \text{MeL}_{x-1} \text{M} + \text{L}$	Aktivität von Ka
1	$\text{IrH}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$	$K_{\text{Diss}} < 2\%$ in C_6H_6^7	Komplexbildung ⁴	gut
2	$\text{RhH}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$	$K_{\text{Diss}} \approx 100\%$ in C_6H_6^7	} Komplexbildung nicht nachweisbar	sehr gut
3	$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_2$	$K_{\text{Diss}} \approx 10^{-4}$ in Toluol ⁵		schlecht*
4	$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_2$	$K_{\text{Diss}} \approx 10^{-5}$ in Toluol ⁵		gut

Tab. 2. Aktivität, Abdissoziation des Liganden L und Komplexbildung mit M für die Katalysatoren Ka. * Bezieht sich auf $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_2$ und nicht auf den während der Induktionsperiode gebildeten Katalysator.

Im Gegensatz dazu ist bei den guten Katalysatoren Nr. 1, 2 und 4 der Tab. 2 wenigstens eines der beiden Kennzeichen stark ausgeprägt.

Versuchsteil

Die Apparatur zur Hydrierung wurde bereits mitgeteilt⁸. Die ungesättigten Verbindungen wurden gaschromatographisch auf ihre Reinheit untersucht. Da die Hydrierung mit dem Katalysator $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_2$ je nach dem Substrat M erst mit einer kürzeren oder längeren Induktionsperiode startet⁹, wurden, um vergleichbare Bedingungen zu erhalten, die Katalysatoren

⁸ W. STROHMEIER u. TAKERU ONODA, Z. Naturforsch. **24b**, 461 [1969].

in jedem Falle voraktiviert, indem sie zusammen mit der ungesättigten Verbindung im Lösungsmittel Toluol 5 Stdn. bei 90° unter N_2 gerührt wurden. Nach Abschaltung des Rührers wurde N_2 durch H_2 verdrängt und der Rührer wieder eingeschaltet. Die Hydrierung setzte dann sofort ein. Die Hydrierungskurven waren reproduzierbar. Die in der Tab. 1 angegebene „ H_2 -Aufnahme zu Beginn“ ist der Mittelwert für die H_2 -Aufnahme in den ersten 10 Min. der Hydrierung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

⁹ W. STROHMEIER u. W. REHDER-STIRNWEISS, Z. Naturforsch. **24b**, 1219 [1969].

Ringübertragungs- und N-Einschiebungsreaktionen am $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$

D. SELLMANN

Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. **25b**, 1482—1483 [1970]; eingeg. am 28. September 1970)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über neutrale Hydrazinkomplexe der Übergangsmetalle¹ wurde die Umsetzung von $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ mit N_2H_4 untersucht. Statt des erwarteten Substitutionsproduktes $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})(\text{N}_2\text{H}_4)$ wurden jedoch aus dem Reaktionsgemisch folgende Verbindungen isoliert bzw. durch Elementaranalysen, IR- und Massenspektren identifiziert: $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}][(\text{CO})_4]$, $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$, NH_3 , H_2 sowie erstmals eine Substanz der analytischen Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{NCO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]$. Deren Unlöslichkeit in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und H_2O deutet auf einen polymeren Aufbau hin — N_2H_4 fungiert als Brückenligand.

Um die Entstehung der aufgeführten Produkte zu deuten, muß man annehmen, daß zwei Reaktionen nebeneinander ablaufen:

1. Zwei Moleküle $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ diproportionieren — wahrscheinlich mit Basenkatalyse — unter C_5H_5 -Ring- und CO-Übertragung nach folgendem

Sonderdruckanforderungen an: Dr. D. SELLMANN, Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Universität München, D-8000 München 2, Arcisstraße 21.

¹ D. SELLMANN, Z. Naturforsch. **25b**, 890 [1970].

Schema:

Eine solche Reaktion scheint für Cyclopentadienyl-Metall-Carbonyle bisher noch nicht beschrieben worden zu sein.

2. Die zweite Reaktion, welche die übrigen Produkte liefert, könnte mit folgendem Mechanismus plausibel erklärt werden: der erste Schritt ist wiederum eine Diproportionierung des $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$, die jetzt jedoch nur zum nullwertigen $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ führt und gleichzeitig ein reaktives Co-Carbonylfragment $\{\text{Co}(\text{CO})_2\}$ erzeugt. Dieses wird durch im Überschuß vorhandene N_2H_4 -Moleküle stabilisiert, lagert dann in einer Basenaddition N_2H_4 an die CO-Bindung an, spaltet anschließend NH_3 und H_2 ab und führt unter Umlagerung zur Co-NCO-Gruppierung, etwa nach folgendem Schema:

Insofern würde diese Reaktion den Reaktionen von Metallcarbonylen mit Aziden, Hydroxylamin und Chloramin² und den kürzlich beschriebenen Reaktionen von kationischen Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Carbonyl-Verbindungen mit Hydrazin³ ähneln.

² H. WERNER, W. BECK u. H. ENGELMANN, Inorg. Chim. Acta **3**, 331 [1969]; W. BECK, H. WERNER, H. ENGELMANN u. H. S. SMEDAL, Chem. Ber. **101**, 2143 [1968]; W. BECK u. B. LINDENBERG, Angew. Chem. **82**, 701 [1970].

³ A. E. KRUSE u. R. J. ANGELICI, J. organomet. Chem. **24**, 331 [1970].

Versuchsbeschreibung

30 mMol ($\pi\text{-C}_5\text{H}_5$)Co(CO)₂ wurden mit 2 ml (~ 60 mMol) 98-proz. Hydrazin in 100 ml THF unter N₂ zum Sieden erhitzt. Nach etwa 1 Stde. begann sich unter Gasentwicklung am Kolbenrand hellgelb bis schwach rosa gefärbtes $[\text{Co}(\text{NCO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]_n$ abzusetzen. Nach ca. 12 Stdn. ließ sich keine weitere Gasentwicklung mehr beobachten. Es wurde von dem Niederschlag abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde vom Filtrat abkondensiert, im Kondensat ließen sich NH₃ und noch geringe Mengen unumgesetztes (C₅H₅)Co(CO)₂ nachweisen. Aus dem trockenen Rückstand wurde (C₅H₅)₂Co heraussublimiert und das zurückbleibende $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ dreimal aus THF/Hexan umgefällt. Das aufgefangene Gas enthielt NH₃, H₂, N₂. Die Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, IR- und Massenspektren identifiziert. Das IR-Spektrum des bisher nicht beschriebenen $[\text{Co}(\text{NCO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]$ gleicht bis auf die (NCO)-Schwingungen weitgehend

den Spektren der Verbindungen $[\text{MCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]$, (M = Metall) ⁴:

3490 w, 3330 s, 3270 m, 3180 w, 2205 ss, 1612 s, 1582 m, 1340 w, 1312 m, 1299 m, 1200 w, 1150 s, 971 m, 612 m, 564 m, 370 m, 268 m (cm⁻¹).

Analysen:

$[\text{Co}(\text{NCO})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]_n$

Gef. C 11,42 H 3,94 N 38,25 Co 29,01,
Ber. C 11,60 H 3,89 N 40,60 Co 28,45.

$[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}][\text{Co}(\text{CO})_4]$

Gef. C 46,86 H 3,05 Co 32,13,
Ber. C 46,60 H 2,79 Co 32,65.

(C₅H₅)₂Co

Gef. C 63,47 H 5,52 Co 30,65,
Ber. C 63,30 H 5,34 Co 31,15.

Für die Überlassung von Institutsmitteln bin ich Herrn Prof. Dr. H. P. FRITZ zu Dank verpflichtet.

⁴ L. SACCONI u. A. SABATINI, J. inorg. nuclear Chem. **25**, 1389 [1963].

Die Kristallstruktur des Na₃[Y(NH₂)₆]

The crystal structure of Na₃[Y(NH₂)₆]

A. STUHR, H. JACOBS und R. JUZA

Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **25 b**, 1483–1484 [1970]; eingeg. am 20. Oktober 1970)

Bei den präparativen Arbeiten zur Chemie der Metallamide konnten wir durch die Entwicklung der Ammonothermalsynthese ^{1,2} in letzter Zeit mehr Wert auf die Gewinnung guter Einkristalle legen. So kommen wir dem alten Plan eines kristallchemischen Vergleiches der Metallamide mit verwandten Verbindungsklassen näher. Binäre Amide wurden von uns in letzter Zeit mehrfach röntgenographisch untersucht ^{3,4}; über Amidometallate liegen in der Literatur jedoch noch gar keine Strukturbestimmungen vor.

Bei den Metallen der 3. Gruppe des Periodensystems treten Verbindungen des Typus Na₃[Me(NH₂)₆] auf. Durch Umsetzung von Yttriummetall mit Natrium in Ammoniak bei 250 °C und 5000 atm im Verlauf von 7 Tagen erhielten wir Einkristalle. Bei Temperaturen > 300 °C und Drücken von 5000 atm entsteht bereits YN neben NaNH₂. Bei 250 °C und 1000 atm ist die Umsetzung auch nach 3 Wochen noch unvollständig und das Präparat feinkristallin. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden an einwandfreien Einkristallen von etwa 0,2 mm Größe durchgeführt.

Mit den Einkristallen wurden Drehkristall-, Laue-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen angefertigt. Die Kombination von Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen erlaubte die Aufklärung der Symmetrie des Na₃[Y(NH₂)₆], das rhombisch kristallisiert. Aus Präzessions- und Pulveraufnahmen ergeben sich die Gitterkonstanten zu:

$$a = 7,24 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 10,93 \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ c = 21,68 \pm 0,03 \text{ \AA}.$$

Mit der pyknometrischen Dichte $d_4^{25} = 1,96$ berechnet man 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die röntgenographische Dichte ist $\rho_{\text{rö}} = 1,968 \text{ g/ccm}$.

Die aus den Präzessionsaufnahmen gefundenen Auslöschungsgesetze:

$$\begin{aligned} hkl &: h+k, \quad h+l, \quad (k+l) = 2n \\ okl &: k+l = 4n, \quad (k, l = 2n) \\ hol &: h+l = 4n, \quad (h, l = 2n) \\ hko &: h+k = 4n, \quad (h, k = 2n) \end{aligned}$$

führten eindeutig zur Raumgruppe $D_{2h}^{24} - F 2/d 2/d 2/d$ (Nr. 70). Integrierte Weissenberg-Aufnahmen (CuK α -Strahlung) der a, b -Ebene gaben in 14 Schichten insgesamt 254 meßbare Reflexe von 263 erfassbaren. Da keine Modell-Struktur als Vorbild zur Verfügung stand, wurde eine Reihe von möglichen Strukturvor schlägen mit dem Voll-Matrix LEAST-SQUARES Pro-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. JUZA, Institut f. anorgan. Chemie d. Univ. Kiel, D-2300 Kiel, Olshausenstr. 40–60, Haus 22.

¹ R. JUZA u. H. JACOBS, Angew. Chem. **78**, 208 [1966].

² R. JUZA, H. JACOBS u. H. GERKE, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **70**, 1103 [1966].

³ R. JUZA, Angew. Chem. **76**, 290 [1964].

⁴ H. JACOBS, Z. anorg. allg. Chemie, im Druck.