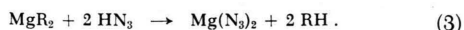


säure in Reaktion getreten sind:



In Übereinstimmung damit besitzt das Reaktionsprodukt gemäß der Magnesium- und Azid-Bestimmung die Zusammensetzung eines *Magnesiumazids* $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ.

Die erhaltene Verbindung ist in Äther und Tetrahydrofuran nicht löslich, enthält von der Darstellung her weder Kristalläther noch Kristalldioxan und verpufft in der Flamme nur schwach, weshalb sie gefahrlos gehandhabt werden kann. Wie das Aluminiumazid $\text{Al}(\text{N}_3)_3$ ist sie feuchtigkeitsempfindlich. Sie kann daher aus wässrigen Lösungen selbst unter schonendsten Bedingungen — Abdunsten des Wassers im Hochvakuum bei 0° — nur als basisches Azid $\text{Mg}(\text{OH})\text{N}_3$ isoliert werden und verwittert an feuchter Luft rasch (starker Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure). Eine Flüchtigkeit im Hochvakuum konnte bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden.

Das aufgefundene Magnesiumazid $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$ bereichert die zweite Hauptgruppe des Periodensystems um ein weiteres Azid⁵. Es fehlte hier jetzt nur noch ein Berylliumazid $\text{Be}(\text{N}_3)_2$, dessen Darstellung den Gegenstand der folgenden Mitteilung bildet.

⁵ Th. Curtius u. J. Rissom (J. prakt. Chem. N. F. 58, 261 [1898]) beschreiben kurz eine wässrige Lösung von Magnesiumazid bzw. ein basisches Magnesiumazid.

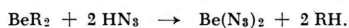
Zur Kenntnis eines Berylliumazids $\text{Be}(\text{N}_3)_2$

Von Egon Wiberg und Horst Michaud

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforschg. 9 b, 502 [1954]; eingeg. am 13. Mai 1954)

Berylliumdimethyl reagiert mit Stickstoffwasserstoffsäure in ätherischer Lösung schon bei der Schmelztemperatur des Äthers (-116°) in heftiger Umsetzung unter Methanentwicklung und Bildung eines äther-unlöslichen, tetrahydrofuran-löslichen, in der Flamme nur schwach verpuffenden und sehr feuchtigkeitsempfindlichen *Berylliumazids* $\text{Be}(\text{N}_3)_2$:



Im Jahre 1898 stellten Curtius und Rissom¹ durch Zusammengeben von Berylliumsulfat- und Bariumazid-Lösungen eine wässrige Lösung von Berylliumazid her, wobei sie feststellten, daß infolge zu weitgehender Hydrolyse das Wasser nicht ohne Zerstörung der Verbindung zu entfernen war. Die erhaltene Lösung wurde nicht weiter untersucht.

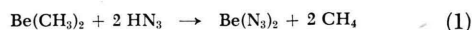
Nachdem im Falle des bisher ebenfalls nur in wässriger Lösung bekannten homologen *Magnesiumazids* $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$ eine Reindarstellung aus Magnesiumdiäthyl und Stickstoffwasserstoffsäure in ätherischer Lösung gelungen war², lag es nahe, diese Darstellungsmethode auf das Beryllium zu übertragen. In der Tat konnte auf analogem Wege das gesuchte *Berylliumazid* $\text{Be}(\text{N}_3)_2$ (90,3% N) gewonnen werden.

Sublimiert man in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Reaktionsgefäß reines Berylliumdimethyl³ und kondensiert darauf eine absolut trockene ätherische Lösung

¹ Th. Curtius u. J. Rissom, J. prakt. Chem. N. F. 58, 291 [1898].

² E. Wiberg u. H. Michaud, vorangehend.

von überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure, so setzt beim Auftauen des Reaktionsgemischs schon vor dem völligen Schmelzen des Äthers (Schmp. -116°) eine heftige Reaktion unter Methanentwicklung ein, die schon nach wenigen Minuten ihr Ende findet. Während dieser Reaktion fällt gleichzeitig ein weißer Niederschlag aus, der sich auch beim Erwärmen auf Raumtemperatur im Äther nicht auflöst. Beim Abdestillieren des Äthers und Stickstoffwasserstoffsäure-Überschusses im Hochvakuum hinterbleibt das Reaktionsprodukt als weiße, feste Substanz. Die Messung des entwickelten Methans (identifiziert durch seinen Dampfdruck) und der nicht in Reaktion getretenen Stickstoffwasserstoffsäure ergibt, daß je Mol. angewandten Berylliumdimethyls 2 Mol. Methan entbunden und 2 Mol. Stickstoffwasserstoffsäure verbraucht werden, woraus sich die Reaktionsgleichung



ergibt. In Übereinstimmung hiermit liefert die Analyse des in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur löslichen Reaktionsprodukts die Formel eines (Lösungsmittel-freien) *Berylliumazids* $\text{Be}(\text{N}_3)_2$.

Die Verbindung verpufft in der Flamme etwa wie Natriumazid und ist wie dieses nicht schlagempfindlich. An feuchter Luft riecht sie stark nach Stickstoffwasserstoffsäure und verwittert nach wenigen Min. vollständig. Die wässrige Lösung ist so weitgehend hydrolytisch gespalten, daß es auch unter schonendsten Bedingungen — Abdestillieren des Wassers im Hochvakuum bei 0° — nicht gelingt, das Lösungsmittel ohne vollständige Zersetzung der Substanz zu entfernen. Zum Unterschied vom Magnesiumazid $\text{Mg}(\text{N}_3)_2$, das bei vorsichtigem Vertreiben des Wassers in ein basisches Azid $\text{Mg}(\text{OH})\text{N}_3$ übergeht², verliert das Berylliumazid $\text{Be}(\text{N}_3)_2$ hierbei entsprechend dem schwächer basischen Charakter des Berylliums beide N_3 -Gruppen, ohne daß die intermediäre Bildung eines basischen Salzes erkennbar wäre.

³ Das Berylliumdimethyl wurde nach der Vorschrift von H. Gilman u. F. Schulze (J. chem. Soc. [London] 1927, 2665) gewonnen und zum Unterschied von dort nicht durch eine „Ätherdestillation“, sondern durch Sublimation der ätherfreien Verbindung im Hochvakuum bei $180-190^\circ$ gereinigt, wodurch sich die Destillationsdauer von 6—10 Stdn. auf 1—2 Stdn. verkürzen ließ.

Zur Kenntnis eines Galliumtriazids $\text{Ga}(\text{N}_3)_3$

Von Egon Wiberg und Horst Michaud

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

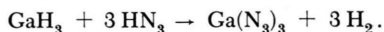
(Z. Naturforschg. 9 b, 502—503 [1954]; eingeg. am 13. Mai 1954)

Analog Bor- und Aluminiumwasserstoff läßt sich auch Galliumwasserstoff mit Stickstoffwasserstoffsäure in ätherischer Lösung zu einem festen farblosen *Galliumtriazid* $\text{Ga}(\text{N}_3)_3$ umsetzen:



Kondensiert man zu einer mit flüssigem Stickstoff eingefrorenen ätherischen Galliumwasserstoff-Lösung eine ätherische Lösung von überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure hinzu und taut das Reaktionsgemisch auf, so setzt bereits bei der Temperatur des schmelzenden Äthers (-116°) eine lebhaftere H_2 -Entwicklung ohne Aus-

scheidung eines Niederschlages ein. Die Gasentwicklung hört bald auf, und es verbleibt eine etwas trübe Lösung, die oberhalb von -20° unter erneuter H_2 -Entwicklung und Auflösung des geringen Niederschlages (fester polymerer Galliumwasserstoff) klar wird. Bei Zimmertemperatur scheiden sich aus der Lösung feinste Flüssigkeitströpfchen aus, die sich langsam milchig trüben und später zum Teil kristallin erstarren. Destilliert man nach etwa 3-stdg. Stehenlassen den Äther und Trimethylamin-Überschuß bei -25° ab und ermittelt die entwickelte H_2 -Menge, so stellt man fest, daß je Mol. GaH_3 3 Mol. H_2 entbunden und 3 Mol. HN_3 verbraucht worden sind, entsprechend einer Reaktionsgleichung



Die zurückbleibende kristalline Substanz gibt beim Erwärmen auf Raumtemperatur im Hochvakuum rd. 2 Mol. Äther ab und geht dabei in eine feste, farblose, tetrahydrofuran-lösliche und feuchtigkeits-empfindliche Substanz der Bruttozusammensetzung $Ga(N_3)_3$ (gefunden im besten Fall $GaH_{0,2}(N_3)_{2,8}$) über.

Bezüglich näherer Einzelheiten über die in den vorstehenden 10 Mitteilungen kurz zusammengefaßten Ergebnisse vgl. Doktor-dissertation Horst Michaud, „Über neue Azide und Doppelazide der 1. bis 4. Hauptgruppe des Periodensystems“, München 1954. Für die Durchführung der Untersuchungen standen uns Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft, des Fonds der chemischen Industrie und der Duisburger Kupferhütte (Direktor Dr. Ernst Kuss) zur Verfügung. Wir danken auch an dieser Stelle herzlich für die gewährte Unterstützung.

Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl

Von E. O. Fischer und W. Hafner

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Techn. Hochschule München

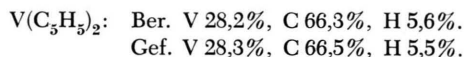
(Z. Naturforschg. **9b**, 503—504 [1954]; eingeg. am 15. Mai 1954)

Durch Grignardierung von VCl_4 mit C_5H_5MgBr im Überschuß wurde leicht flüchtiges, paramagnetisches, violettes Di-cyclopentadienyl-vanadin $V(C_5H_5)_2$ erhalten. Es geht bei Behandlung mit CO unter geeigneten Bedingungen in sublimierbares, diamagnetisches, oranges $(C_5H_5)V(CO)_4$ über.

Vor einiger Zeit war von anderer Seite über die Darstellung eines $V(C_5H_5)_2Br_2$ bzw. $V(C_5H_5)_2Cl_2$ durch Grignardierung von VCl_4 mit C_5H_5MgBr berichtet worden¹. Eigene Versuche ergaben, daß bei Umsatz des Tetrahalogenids mit einem entsprechenden Überschuß an Grignard-Verbindung und peinlichem O_2 -Ausschluß auch die bisher unbekannte, ungeladene Verbindung $V(C_5H_5)_2$ erhältlich ist.

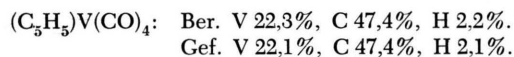
Man engt hierzu zunächst die unter N_2 umgesetzte Reaktionslösung bis zur Trockne ein und unterwirft dann den Rückstand unmittelbar der Sublimation im Vakuum. Das aus einem isomorphen Gemisch von $V(C_5H_5)_2$ und $Mg(C_5H_5)_2$ bestehende, hierbei erhaltene Produkt — beide Verbindungen besitzen nach Drehkristall-Aufnahmen die charakteristische Doppelkegelstruktur von $Fe(C_5H_5)_2$ — wird dann in O_2 -freiem Äther gelöst und durch Einleiten von trockenem CO_2 die Mg-Verbindung in schwerlösliches, alsbald ausfallendes cyclopentadien-

carbonsaures Salz umgesetzt. Bei erneuter Sublimation des zur Trockne eingedampften, tief violetten Filtrats erhält man leicht flüchtiges, violetschwarzes $V(C_5H_5)_2$ in Ausbeuten von 50—60%.



$V(C_5H_5)_2$ ist wie die anderen ungeladenen Metall-di-cyclopentadienyl-Verbindungen in organischen Medien wie Benzol, Äther, Petroläther sehr gut löslich und darin bei O_2 -Ausschluß auch völlig beständig. Luftzutritt führt in kürzester Zeit zur Oxydation unter Ausflockung. Die Verbindung schmilzt unter N_2 bei 167° — 168° zu einer dunkelvioletten Flüssigkeit. Magnetische Messungen zeigen Paramagnetismus. Es wurden molare Suszeptibilitäten von $\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ K} = +6290 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ bzw. $\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ K} = +20.650 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ entsprechend einem effektiven magnetischen Moment von 3,87 Bohrschen Magnetonen gefunden, so daß 3 ungepaarte Elektronen anzunehmen sind. Die Substanz gehorcht dem Curieschen Gesetz.

Nachdem bereits frühere Versuche an Cyclopentadien-Verbindungen mit CO unter Druck deren teilweise sehr leichten Übergang in die entsprechenden Carbonyle gezeigt hatten — so entsteht aus $Ni(C_5H_5)_2$ $Ni(CO)_4$, aus $Cr(C_5H_5)_2$ unter scharfen Bedingungen $Cr(CO)_6$ —, wurde nun auch das Verhalten von $V(C_5H_5)_2$ untersucht. Es läßt sich unter geeigneten Bedingungen in Ausbeuten von 60—70% in ein hell-oranges, bei 70° — 80° im Hochvakuum noch ohne Zersetzung sublimierbares Cyclopentadienyl-vanadin-tetracarbonyl $(C_5H_5)V(CO)_4$ überführen. Die monomere Strukturformel wird durch eine kryoskopische Bestimmung in Benzol bestätigt, welche ein Mol.-Gew. von 225 (ber. 228) ergab.



Die Verbindung ist in kristallinem Zustand unter N_2 völlig, an der Luft für kürzere Zeit beständig, ihre Lösungen in organischen Medien wie Äther, Petroläther, Benzol zeigen demgegenüber raschere Zersetzung. Sie schmilzt unter N_2 scharf und unzersetzt bei 138° zu einer gelben Flüssigkeit. Beim Erhitzen im Vakuum beginnt ab etwa 110° CO-Abspaltung.

Die magnetische Untersuchung dieser ersten, Kohlenoxyd enthaltenden Verbindung des Vanadins zeigt Diamagnetismus. Die molare Suszeptibilität wurde zu $\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ K} = -154 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$, bei tiefer Temperatur sogar zu $\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ K} = -327 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ gefunden. Es liegt nahe, eine Molekülgestalt ähnlich dem $Fe(C_5H_5)_2$ anzunehmen, wobei das zentrale Metall durch weitgehendste Einbeziehung der gesamten π -Elektronen des C_5H_5 -Ringes sowie der 4 einsamen C-Elektronenpaare der CO-Moleküle annähernd Krypton-Konfiguration erreichen dürfte.

Die Übertragung des Darstellungs-Verfahrens für $V(C_5H_5)_2$, nach welchem unter Vermeidung der bei hydrolysen-empfindlichen Verbindungen nicht mehr anwendbaren Zersetzung mit H_2O die umgesetzte Grignard-Lösung unter N_2 unmittelbar zur Trockne eingengt, sublimiert und störendes $Mg(C_5H_5)_2$ durch CO_2 abgetrennt wird, ermöglicht im übrigen, wie bereits fest-

¹ G. Wilkinson, P. L. Pauson, J. M. Birmingham u. F. A. Cotton, J. Amer. chem. Soc. **75**, 1011 [1953].