

Fluorierung von Xenon

R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch und K. Rödder,
Münster/Westf.

Xenondifluorid bildet sich in glatter Reaktion, wenn man auf ein Gemisch von Xenon und Fluor, das sich in einer geschlossenen Quarzampulle befindet, Funkenentladungen einwirken läßt [10]. Zur Zeit wird 1 g/Tag dargestellt.

Oxomercurate(II) der Alkalimetalle

R. Hoppe und H. J. Röhrlborn, Münster/Westf.

Mischungen von Li_2O , Na_2O_2 , $\text{KO}_{0,63}$, $\text{RbO}_{0,85}$ oder $\text{CsO}_{1,25}$ mit HgO im Verhältnis $\text{M}^1:\text{Hg} = 2:1$ wurden im Sinterkorundfingertiegel in einer Glasampulle auf 350°C erhitzt. In allen Fällen bildeten sich die bislang unbekannten Verbindungen vom Typ M_2HgO_2 . Einkristalle von Na_2HgO_2 und K_2HgO_2 wurden durch 10-stündiges Tempern bei 500°C (Quarzampulle) und 100-stündiges Nachtempern bei 350°C erhalten.

Diese Oxomercurate(II) sehen farblos aus und sind ungewöhnlich empfindlich gegen Feuchtigkeit. Selbst mit über Na getrocknetem Petroleum bilden sich schnell gelborange bis rote Hydrolysenprodukte.

Nach Pulveraufnahmen kristallisieren alle Verbindungen tetragonal-raumzentriert:

Li_2HgO_2	$a_0 = 3,55 \text{ \AA}$	$c_0 = 11,22 \text{ \AA}$	$c/a = 3,16$
Na_2HgO_2	3,42	13,32	3,89
K_2HgO_2	3,92	13,94	3,56
Rb_2HgO_2	4,13	14,19	3,44
Cs_2HgO_2	4,35	14,51	3,34

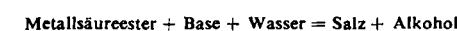
Die Kristallstruktur der isotypen Verbindungen Na_2HgO_2 und K_2HgO_2 wurde an Einkristallen mit Hilfe von Fouriermethoden bestimmt. Sie kristallisieren in der Raumgruppe $D_4^9 - I\bar{4}2$ mit 2 Hg in 2(a), 4 Na bzw. 4 K in 4(e) mit $z_{\text{Na}} = 0,325$ bzw. $z_K = 0,331$ und 4 O in 4(e) mit $z_O = 0,147$ (Na_2HgO_2) bzw. $z_O = 0,138$ (K_2HgO_2). Die Struktur ist gut belegt [Na_2HgO_2 : 80 Reflexe (h0l), $R=R'=7,8\%$; K_2HgO_2 : 62 Reflexe (h0l), $R=R'=7,7\%$; Mo-K α -Strahlung, Absorption berücksichtigt]. Es wurden Drehkristall-, Weissenberg-, Präcession- und Laue-Aufnahmen nach [100] und [001] angefertigt. Wahrscheinlich kristallisieren auch Rb_2HgO_2 und Cs_2HgO_2 , nicht aber Li_2HgO_2 im gleichen Strukturtyp.

Wichtigstes Strukturelement ist die lineare Baugruppe $[\text{HgO}_2]^{2-}$ mit $\text{Hg}-\text{O} = 1,96 \text{ \AA}$ (Na_2HgO_2) bzw. $1,93 \text{ \AA}$ (K_2HgO_2). Na bzw. K sind von je 5 O umgeben (tetragonale Pyramide).

Darstellung definierter Polyniobate durch Hydrolyse von Niobsäure-pentaäthylester

K. F. Jahr, J. Fuchs und G. Heller, Berlin

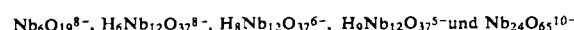
Die Hydrolyse eines im organischen Lösungsmittel gelösten Metallsäureesters wird durch einen Kondensationsvorgang überlagert. Die dabei intermediär entstehenden Polyanionen können durch Salzbildung fixiert werden, wenn eine geeignete Base zugegen ist. Auf diese Weise lassen sich durch Verseifung von Niobsäure-pentaäthylester definierte Polyniobate erhalten. Der Kondensationsgrad der Polyanionen wird ebenso wie das Base-Säure-Verhältnis der Salze im wesentlichen durch den pK -Wert der anwesenden Base bestimmt. In einem geeigneten Lösungsmittel verläuft die Reaktion



quantitativ zu Gunsten der Salzbildung. Wenn Ester und Base im Überschuß angewendet werden, wird das vorhandene Wasser quantitativ verbraucht.

[10] Angew. Chem. 74, 903 (1962).

Durch analytische Bestimmung des Base-Säure-Verhältnisses der gewonnenen Substanzen in Verbindung mit der Messung des Wasserverbrauchs bei der Hydrolyse wurde die Bildung von Polyniobaten mit den Anionen



sichergestellt. Alle so dargestellten Verbindungen sind erfahrungsgemäß frei von Kristallwasser. Sofern aus kristallchemischen Gründen Lösungsmittelmoleküle eingebaut werden müssen, werden organische Solventien aufgenommen.

Die Methode ist präparativ interessant, weil es so gelingt, stark hydrolyseempfindliche, aus wäßriger Lösung nicht erhaltliche Substanzen darzustellen. So konnten erstmalig Polyniobate schwacher organischer Basen sowie ein Ammoniumsalz gewonnen werden. Da die Reaktionsprodukte kristallwasserfrei sind, läßt sich aus dem Wassergehalt bei der Hydrolyse leicht ihr Konstitutionswassergehalt errechnen. Das ermöglicht Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Poly-anionen im Lösungszustand.

Nucleophiles Verhalten des Diphenylcarbens

W. Kirmse, Marburg/Lahn

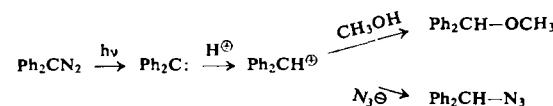
Carbene und sekundäre Carbenium-Ionen stehen formal im Verhältnis von Base und Säure:



Experimentelle Hinweise auf eine solche Beziehung gibt es bisher nur bei Carbenen mit α -N-Atomen, die auf Grund ihrer Mesomeriemöglichkeiten den Isonitrilen nahestehen [11].

Wir konnten zeigen, daß Diphenylcarben – durch Photolyse von Diphenyldiazomethan erzeugt – in Alkoholen unter Aufnahme eines Protons in das Diphenylcarbenium-Ion übergeht. Zum Nachweis des nucleophilen Charakters von Diphenylcarben dienen Konkurrenzversuche mit Sauerstoff: Während Alkohole die Autoxydation von Diphenylcarben wirksam unterbinden, haben Amine und nucleophile Anionen keinen derartigen Effekt. Die Wirksamkeit der Alkohole wächst mit ihrer Acidität und muß demnach in einer Protonisierung des Diphenylcarbens bestehen. (Durch Messungen der Quantenausbeute wird eine Protonisierung von Diphenyldiazomethan im angeregten Zustand ausgeschlossen.)

Die Photolyse von Diphenyldiazomethan in Methanol/Lithiumazid-Lösung liefert Benzhydrylmethyläther und Benzhydrylazid in etwa gleichem Mengenverhältnis wie die Solvolysen von Benzhydrylchlorid. Damit ist das Diphenylcarbenium-Ion als Zwischenstufe nachgewiesen:



Diphenylcarben (aus Diazofluoren) zeigt eine erheblich schwächere nucleophile Reaktivität.

Zur Selektivität alkalisierter Eisenkatalysatoren

H. Kölbl, W. K. H. Müller, E. Schöttle und H. Hammer, Berlin

Aus Untersuchungen über die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit von mit K_2CO_3 imprägnierten Eisenfolien (die als Modell für alkaliisierte Eisenkatalysatoren dienen) bei der Chemisorption von CO und H_2 , aus Messungen der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit von im Hochvakuum aufgedampften Eisenfilmen, die mit Kalium bedampft wurden, und aus mikrokalorimetrischen Messungen der Chemisorptionswärme von CO an alkaliisierten Eisenfällungskontakten kann geschlossen werden,

[11] H. W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962).

daß bei der Chemisorption von CO an Fe Elektronen des Metalls in Richtung zum CO beansprucht werden,

daß der Alkali-Promotor, der dem System leicht Elektronen zur Verfügung stellt, die Bildung negativerer CO-Adsorbate begünstigt,

daß die Metall-Kohlenstoffbindung durch den Promotor verstärkt wird,

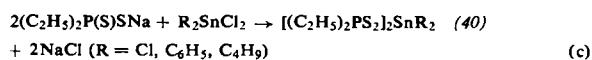
daß die Chemisorption von H₂, die bei höherer als monomolekularen Belegung unter Elektronenabgabe an das Metall zu verlaufen scheint, durch den Promotor stark zurückgedrängt wird.

Es wurde versucht, hieraus die Konsequenzen für die einzelnen Schritte des Reaktionsmechanismus für die Fischer-Tropsch-Synthese von *Storch*, *Gombic* und *Anderson* zu ziehen, insbesondere bezüglich der Abbruchreaktionen. Die bekannte Tatsache, daß durch Alkali die Selektivität der Katalysatoren in Richtung auf einen höheren Anteil an Olefinen und sauerstoffhaltigen aliphatischen Verbindungen sowie auf ein höheres mittleres Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe verschoben wird, konnte zunächst qualitativ auf die elektronische Wechselwirkung zwischen Katalysatormetall, chemisorbierten Reaktanden und Alkalipromotor zurückgeführt werden.

Dipolmomente und magnetische Eigenschaften einiger Metallkomplexe der Dialkyl-dithiophosphinsäuren

W. Kuchen und A. Judat, Aachen

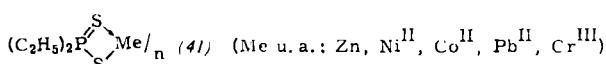
Bei der Umsetzung von Na-Diäthyl-dithiophosphinat mit SnCl₄ oder Diorgano-chlorstannanen in Benzol nach (c)



wurden die Komplexverbindungen (40) erhalten. Unter Annahme einer oktaedrischen Struktur (die Dichloroverbindung erwies sich in Dimethylformamid als Nichteletrolyt) ist für (40) cis- oder trans-Form möglich.

Dipolmessungen ergaben für (40) beträchtliche Momente (Cl: 7,63, C₆H₅: 3,32, C₄H₉: 3,22 D) und lassen damit auf cis-Konfiguration schließen.

Ähnlich wie bei den Metallacetylacetonaten und anderen Innerkomplex-nichteletrolyten wurden auch für (41) Dipolmomente zwischen 1,2 und 1,9 D gefunden. Es wird angenommen, daß die Verbindungen (41) ebenso wie die Metall-



acetylacetonate kein permanentes Dipolmoment besitzen und daß das beobachtete Moment, wie bei letzteren, auf eine anomale hohe Atompolarisation zurückzuführen ist. Berechnung von P_A aus P_M = P_O + P_E + P_A mit P_O = 0 zeigten, daß beim Pb- und Bi-Komplex die Atompolarisation mehr als 50 % der Elektronenpolarisation beträgt. Die P_A-Werte von (41) liegen mithin etwa in der gleichen Größenordnung wie die von *Coop* und *Sutton* (1938) für die Acetylacetonate ermittelten Atompolarisationen.

Magnetische Untersuchungen an (41) ergaben für den violetten Cr(III)-Komplex ein magnetisches Moment, das fast genau dem für 3 ungepaarte Elektronen berechneten Wert von 3,87 B.M. entsprach sowie eine Curie-Weiss-Konstante Θ von nur wenigen Graden. Für den smaragdgrünen Co(II)-Komplex wurde μ = 4,82 B.M. und Θ = ca. -49° gefunden. Aus diesem Befund und unter Zugrundelegung der Koordinationszahl 4 für den in Benzol monomer löslichen Komplex ergibt sich für diesen eine tetraedrische Struktur. Der blaurote Ni(II)-Komplex ist diamagnetisch und bildet mit Pyridin und Thiophen [(C₂H₅)₂PS₂]₂NiPy₂, hellgrün bzw. [(C₂H₅)₂PS₂]₂Ni(C₄H₄S)₂, indigo-blau. Beide Addukte sind äußerst labil und bilden an der Luft schnell den Ausgangskomplex zurück. Mit trockenem NH₃ reagiert der Ni-Komplex unter Aufnahme von 6 NH₃ zum fliederfarbenen [Ni(NH₃)₆] [(C₂H₅)₂PS₂]₂.

Die Anwendung des elektronischen Analogrechners in der Reaktionskinetik

H. Langemann, Berlin

Ausgehend vom Prinzip und der Konstruktion des elektronischen Analogrechners wurden seine Anwendungsmöglichkeiten für den Chemiker, insbesondere zur Lösung der gekoppelten nichtlinearen Differentialgleichungssysteme komplizierter Reaktionsmechanismen, aufgezeigt. Seine Fähigkeit, nach geeigneter Programmierung und Normierung die Reaktionsgeschwindigkeiten, Konzentrationen, Umsätze und Ausbeuten der Reaktionspartner sowie die Molekulargewichtsverteilungen homologer Reaktionsprodukte in einem System von Simultanreaktionen zu ermitteln, hängt nur von dem Gerätumfang ab. Er gestattet, verschiedene Reaktionsmechanismen sowie die Auswirkungen der Änderung von Einflußgrößen in kurzer Zeit zu prüfen und die bisher in vielen Fällen notwendige Annahme eines quasi-stationären Zustandes für die Konzentrationen der in dem Reaktionssystem intermediär auftretenden Zwischenstoffe zu überwinden. Besondere Bedeutung besitzt der elektronische Analogrechner für Untersuchungen der Dynamik und Stabilität chemischer Reaktoren sowie für Regelungstechnische Fragen. Er kann weiterhin zur Lösung der partiellen Differentialgleichungen der chemischen Verfahrens- und Reaktionstechnik eingesetzt werden.

Carbonyl-Olefinierungen

H. Machleidt, Valentin Hartmann, G. Strehlke und R. Wessendorf, Bonn

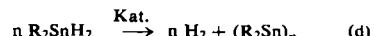
Wittig-Ylide mit resonanzstabilisierenden Gruppen reagieren nicht mit Ketonen. Durch Fluor- oder Chlorsubstitution am Keton erhält man jedoch Olefinbildung mit Triphenyl-carbäthoxymethylen-phosphin. Durch Brom- und Jodsubstitution erreicht man nach *H. J. Bestmann* C-Alkylierung des Ylids. Die PO-aktivierte Olefinierung mit dem Carbanion des Carbäthoxymethyl-phosphonsäureesters (42) führt zu höheren Ausbeuten bei der Olefinierung des Halogenketons, erst Jodaceton zeigt C-Alkylierung. Das resonanzstabilisierte Carbanion des Acetonyl-phosphonsäureesters reagiert in geringerem Maße mit Carbonylverbindungen zu α,β-ungesättigten Ketonen. Fluorsubstitution des Ketons erhöht auch hier die Olefinausbeute. Stabilisierung von (42) durch eine zusätzliche Carbäthoxy- oder Acetyl-Gruppe verursacht ebenfalls einen Abfall der Olefinausbeute. Als einzige Carbonyl-Komponente reagierte Benzaldehyd.

Die Olefinbildung wird offenbar durch die Stabilität der im Gleichgewicht mit der Carbonyl-Komponente und dem Carbanion stehenden Zwischenstufe bestimmt. Durch Fluor und andere elektrophile Substituenten an der Carbonyl-Verbindung wird eine Ladungstrennung erschwert, und Olefinbildung tritt ein. Parallelen hierzu zeigen die *Michaelis-Arbusow*- und *Perkow*-Reaktionen. Mit steigender Beweglichkeit des Halogens - Cl > Br > J - reagieren Ketone mit Halogen-substituenten nach *Arbusow* (nucleophile Substitution der C-Halogenbindung). Fluorsubstitution führt jedoch ausschließlich zu *Perkow*-Reaktion unter Angriff des Triäthylphosphits auf die Carbonylgruppe des Halogenketons. Aus 1-Jod-3-fluor-aceton wird quantitativ der Enolphosphatester des Fluoracetons erhalten.

Dialkyle und Diaryle von Zinn und Germanium

W. P. Neumann, Gießen

Ringförmige Zinndialkyle (R=C₂H₅, C₆H₅) entstehen bei der katalysierten Wasserstoff-Abspaltung aus Dialkylzinn-dihydriden [12] gemäß



[12] *W. P. Neumann*, Angew. Chem. 74, 122 (1962); *W. P. Neumann u. K. König*, Angew. Chem. 74, 215 (1962).