

berechnete Kernquadrupolkopplungskonstanten von Komplexen angegeben, deren Kernquadrupolspektren bisher noch nicht gemessen worden sind (geschätzter Fehler: $\pm 5\%$). Der Gültigkeitsbereich der hier skizzierten Überlegungen bleibt abzugrenzen.

Eingegangen am 26. August 1968 [Z 914]

[*] Dr. P. Machmer
Department of Chemistry
The University
Leicester LE 1 7 RH (England)

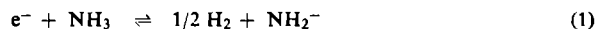
- [1] C. K. Jørgensen: *Inorganic Complexes*. Academic Press, London 1963, S. 5.
[2] P. Machmer, M. Read u. P. Cornil, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 262, 650 (1966).
[3] P. Machmer, Z. Naturforsch. 21b, 1025 (1966).
[4] P. Machmer, Z. Naturforsch. 23b, 295 (1968); s. auch P. Machmer, Nature (London) 217, 165 (1968).
[5] P. Machmer, J. inorg. nuclear Chem. 30, 2627 (1968).
[6] M. Kubo u. D. Nakamura, Advances inorg. Chem. Radiochem. 8, 257 (1966).
[7] D. Nakamura, Kagaku To Kogyo (Tokyo) 19, 816 (1966).
[8] K. Ito, D. Nakamura, K. Ito u. M. Kubo, Inorg. Chem. 2, 691 (1963).
[9] R. Ikeda, D. Nakamura u. M. Kubo, J. physic. Chem. 69, 2102 (1965).
[10] D. Nakamura, Y. Kurita, K. Ito u. M. Kubo, J. Amer. chem. Soc. 82, 5785 (1960).
[11] K. Ito, D. Nakamura, Y. Kurita, K. Ito u. M. Kubo, J. Amer. chem. Soc. 83, 4526 (1961).
[12] E. P. Marmar, E. J. McNiff u. J. L. Ragle, J. physic. Chem. 67, 1719 (1963).
[13] R. A. Walton u. P. C. Crouch, Spectrochim. Acta, Part A 24, 609 (1968).
[14] C. K. Jørgensen, Solid State Physics 13, 433 (1962).
[15] C. K. Jørgensen: *Orbitals in Atoms and Molecules*. Academic Press, London 1962, S. 95.

ESR-Messungen unter Druck: Druckabhängigkeit von Reaktionsgleichgewichten solvatisierter Elektronen

Von K. W. Bäddeker, G. Lang und U. Schindewolf[*]

Die physikalischen Eigenschaften solvatisierter Elektronen in flüssigem Ammoniak sind stark druckabhängig^[1]. Im folgenden soll anhand einiger Gleichgewichte, an denen solvatisierte Elektronen beteiligt sind, gezeigt werden, daß auch die chemischen Eigenschaften der in Ammoniak oder in Methylamin-Ammoniak-Gemischen (Aminsystem) gelösten Elektronen beträchtlich vom Druck abhängen.

Die Untersuchungen wurden ESR-spektrometrisch durchgeführt, da die solvatisierten Elektronen und in vielen Fällen auch die Produkte ihrer Reaktionen durch charakteristische ESR-Signale leicht zu erkennen und quantitativ nachweisbar sind. Untersucht wurden die reversible Bildung solvatisierter Elektronen bei der Reaktion von Amidionen mit Wasserstoff^[2,3]



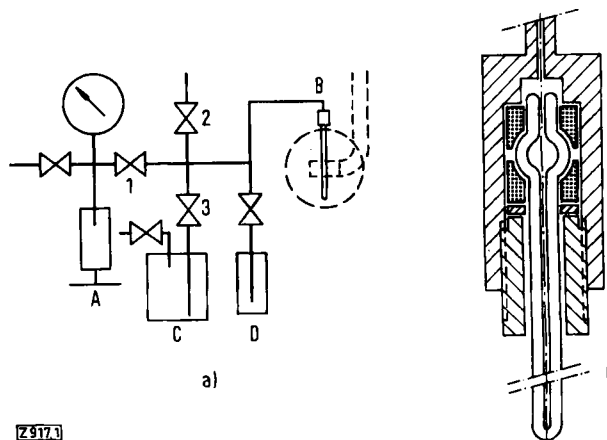
und einige Gleichgewichte zwischen solvatisierten Elektronen und Arenradikal-Anionen, z. B.



Abbildung 1a gibt die experimentelle Anordnung wieder. Die als Meßzelle dienende Quarzkapillare im Hohlraumresonator des mit Temperaturregelung ausgestatteten ESR-Spektrometers ist über die in Abbildung 1b gezeigte Dichtung^[4] und Stahlkapillaren an den Druckgenerator und die Flüssigkeits-

vorratsautoklaven angeschlossen. Der Druckgenerator und das Manometer sind mit Pentan als Druckflüssigkeit gefüllt und durch Ventil 1 von der restlichen Apparatur zu trennen.

Die Vorratsautoklaven enthalten in Glaseinsätzen die zu untersuchende Lösung, kühlbar bis -80°C , sowie reines



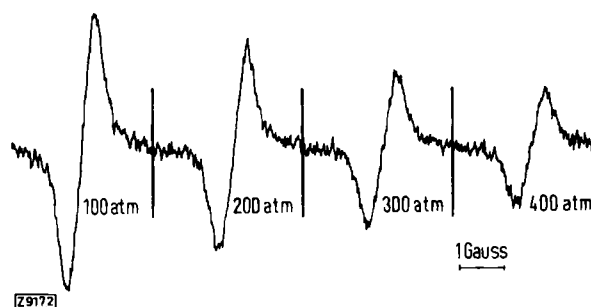
[Z 917.1]

Abb. 1. a) Experimentelle Anordnung zur Messung von ESR-Spektren unter Druck. A: Druckgenerator mit Manometer; B: Meßkapillare mit Zuleitung; C: Vorratsautoklav; D: Spülmittelautoklav; 1–3: Ventile; Magnet und Mikrowellenleiter des ESR-Spektrometers sind gestrichelt angedeutet.

b) Druckfester Anschluß der Quarzkapillare; die Manschetten sind aus Teflon.

Lösungsmittel zum Spülen der Meßeinrichtung. Die Meßkapillaren (Innendurchmesser: 1 mm, Wandstärke: 2 mm) sind für Drücke bis 500 atm geeignet.

Zur Untersuchung des Gleichgewichtes (1) wurde eine 1 M Kaliumamid-Ammoniaklösung im Vorratsautoklaven bei Raumtemperatur mit 100 atm Wasserstoff gesättigt und unter diesem Druck in die Meßzelle gefüllt. Die Intensität des ESR-Signals der solvatisierten Elektronen – und damit die ihr proportionale Gleichgewichtskonzentration ($< 10^{-4} \text{ M}$)^[3] – nimmt bei Drucksteigerung um 300 atm bei Raumtemperatur um den Faktor 2,3 ab (Abb. 2).



[Z 917.2]

Abb. 2. ESR-Signal der solvatisierten Elektronen in einer unter 100 atm Wasserstoff gesättigten 1 M Kaliumamid-Ammoniaklösung bei verschiedenen Drücken bei Raumtemperatur.

Zur Untersuchung des Gleichgewichtes (2) wurde eine Lösung von Kalium (10^{-2} M) und Benzol (10^{-1} M) in Methylamin-Ammoniak (2:1) bei -78°C im Vorratsautoklaven hergestellt und mit Inertgas (z. B. N_2 , 30 atm) in die vorgekühlte Meßzelle gedrückt. Im ESR-Spektrum dieses Systems treten sowohl das Einliniensignal der solvatisierten Elektronen als auch das aus 7 Linien in binomialer Intensitätsverteilung bestehende Spektrum der Benzolradikal-Anionen auf (Abb. 3)^[5]. Bei Drucksteigerung um 300 atm bei -120°C nimmt die Konzentration der solvatisierten Elektronen um den Faktor 2,6 ab, die der Benzolradikal-Anionen erhöht sich gleichzeitig auf das 3,2-fache. — Für andere einfache Aromat-

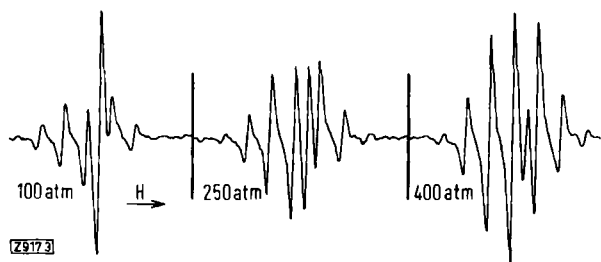


Abb. 3. Einfluß des Druckes auf das Gleichgewicht (2) in Methylamin-Ammoniak (2:1) bei -120°C . Das Elektronensignal ist dem ESR-Septett der Benzolradikal-Anionen überlagert.

ten wurden entsprechende druckabhängige Spektren erhalten.

Die aus den Spektren ablesbare Verschiebung der Gleichgewichte (1) und (2) nach rechts ergibt nach

$$d\ln K/dp = -\Delta V/RT \quad (3)$$

für die mit dem Reaktionsablauf verbundene Volumenänderung ΔV (= Molvolumen der Reaktionsprodukte minus Molvolumen der Ausgangsstoffe) Werte von -63 bzw. -71 ± 5 ml/mol, die den großen Raumbedarf der im Aminsystem gelösten Elektronen erkennen lassen.

Zum Vergleich wurde das Gleichgewicht (2) im Lösungsmittelsystem Tetrahydrofuran-Dimethoxyäthan (2:1; Äthersystem) untersucht, in dem nur die Benzolradikal-Anionen im ESR-Spektrum erscheinen. Die Intensität des durch Reaktion einer Benzol-Ätherlösung an einem in die Meßkapillare eingelegten Natriumdraht erzeugten C_6H_6^- -Spektrums ist bei -100°C im Bereich von 100–400 atm druckunabhängig. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß das scheinbare Volumen der im Äthersystem gelösten diamagnetischen Elektronenspezies kleiner ist als das der im Aminsystem gelösten Elektronen.

Eingegangen am 31. Oktober 1968 [Z 917]

[*] Dr. K. W. Böldeker, Dipl.-Phys. G. Lang und Prof. Dr. U. Schindewolf
Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität und des Kernforschungszentrums
75 Karlsruhe, Postfach 3640

[1] U. Schindewolf, K. W. Böldeker u. R. Vogelsang, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 1161 (1966); U. Schindewolf u. R. Vogelsang, Angew. Chem. 79, 585 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 575 (1967); G. Lang, Diplomarbeit, Universität (TH) Karlsruhe, 1967; U. Schindewolf, Angew. Chem. 80, 165 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 190 (1968).

[2] E. J. Kirschke u. W. L. Jolly, Science (Washington) 147, 45 (1965); Inorg. Chem. 6, 855 (1967).

[3] U. Schindewolf, R. Vogelsang u. K. W. Böldeker, Angew. Chem. 79, 1064 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1076 (1967).

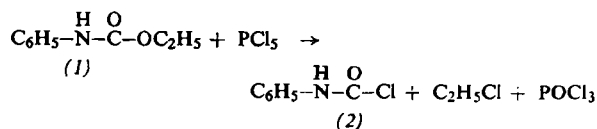
[4] A. Eucken u. R. Suhrmann: Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1960, S. 103.

[5] Das Gleichgewicht ist stark temperaturabhängig; das C_6H_6^- -Spektrum wird bei den verwendeten Konzentrationen unterhalb etwa -100°C bemerkbar.

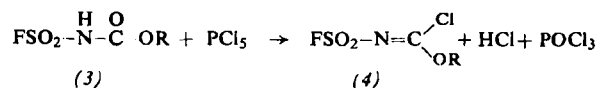
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf N-Halogenosulfonylurethane^[1]

Von H. W. Roesky^[*]

Lengfeld und Stieglitz^[2] erhielten bei der Einwirkung von PCl_5 auf N-Phenylurethan (1) Carbanilsäurechlorid (2), während Werner^[3] bei dieser Umsetzung nur Phenylisocyanat isolieren konnte.



Ersetzt man jedoch Phenyl durch eine elektronegativere Gruppe, z. B. Fluorsulfonyl, so entstehen Esterchloride der N-Fluorsulfonylcarbonimidsäure (4).

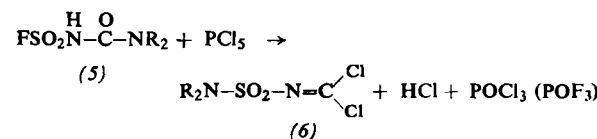


(4a), R = CH_3
(4b), R = C_2H_5
(4c), R = $n\text{-C}_3\text{H}_7$

	(4a)	(4b)	(4c)	(4d)
Kp ($^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$)	31–32/0,02	37–38/0,03	57–59/0,01	63–66/0,01
d_4^{20}	1,5829	1,4607	1,3932	1,5066
n_D^{20}	1,4349	1,4340	1,4368	1,4910
Ausbeute (%)	57	53	59	63
Mol.-Gew.	179,5	197	211	207
(Kryoskop. in C_6H_6)				
$\nu(\text{C}=\text{N})$ (cm^{-1})	1610	1610	1610	1590
$\delta^{19}\text{F}$ (ppm)	–51,8	–52,0	–52,3	–
$\delta^1\text{H}$ (ppm)	–4,24	–1,52 (CH_3) –4,65 (CH_2)	–1,10 (CH_3) –1,87 (CH_2) –2,74 (CH_2O)	–1,66 (CH_3) –4,80 (CH_2) $J_{\text{H}-\text{H}} = 7 \text{ Hz}$

Die Verbindungen (4) sind bei Raumtemperatur farblose, aromatisch riechende Flüssigkeiten, die sich beim Destillieren unter reduziertem Druck nicht zersetzen.

Wird in (3) die Alkoxy- durch eine Dialkylaminogruppe substituiert, bilden sich bei analogen Reaktionen mit PCl_5 unter Umlagerung die bereits bekannten^[4] Sulfonylisocyanid-dichloride (6); dabei entsteht auch POF_3 .



Dimethylaminosulfonyl-isocyaniddichlorid: Kp = 162 bis $163^{\circ}\text{C}/0,01 \text{ Torr}$, $\nu(\text{N}=\text{C}) = 1600 \text{ cm}^{-1}$; Diäthylaminosulfonyl-isocyaniddichlorid: Fp = $55\text{--}57^{\circ}\text{C}$, $\nu(\text{N}=\text{C}) = 1580 \text{ cm}^{-1}$.

Bei der Umsetzung der entsprechenden Chlorderivate von (3) mit PCl_5 konnte nur $\text{ClSO}_2-\text{N}=\text{C}(\text{Cl})\text{OC}_2\text{H}_5$ (4d) isoliert werden. Die Produkte mit R = CH_3 und $n\text{-C}_3\text{H}_7$ sind im Ölpumpenvakuum nicht unzersetzt destillierbar.

Arbeitsvorschrift:

Zu 1 mol Fluorsulfonylisocyanat (FSO_2NCO), gelöst in 300 ml CCl_4 , tropft unter Eiskühlung und Rühren 1 mol Alkohol^[5]. Bei Raumtemperatur gibt man 1 mol PCl_5 hinzu (oder 1 mol PCl_3 und leitet Chlor ein), erhitzt das Reaktionsgemisch langsam und hält es anschließend etwa 6 Std. unter Rückfluß. CCl_4 und POCl_3 werden dann bei Wasserstrahlvakuum in einer Kühlfalle (Aceton/Trockeneis) aufgefangen, der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum über eine 30 cm lange Füllkörperkolonne destilliert. Bei (4d) betrug die Lösungsmittelmenge 200 ml, die Kochdauer 3,5 Std.

Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalyse charakterisiert.

Eingegangen am 8. Juli, ergänzt am 9. Oktober 1968 [Z 911]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. W. Roesky
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] XIV. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. XIII. Mitteilung: H. W. Roesky, Angew. Chem. 80, 626 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 630 (1968).