

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 Aminsyst. 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 Aminsyst. 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).

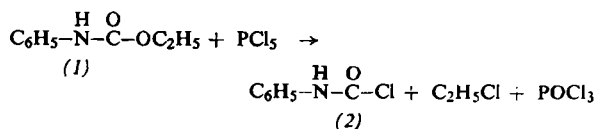
[4] A. Eucken u. R. Suhrmann: Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1960, S. 103.

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

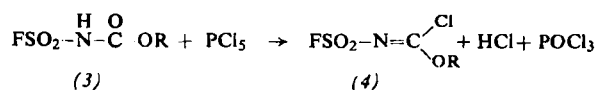
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf N-Halogenosulfonylurethane^[1]

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).

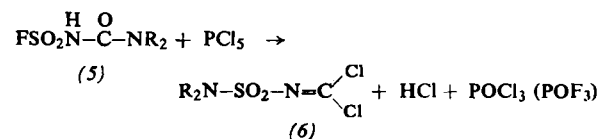


(4a), R = CH_3
(4b), R = C_2H_5
(4c), R = $n\text{-C}_3\text{H}_7$

	(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).

- [2] F. Lengfeld u. J. Stieglitz, *Amer. chem. J.* 16, 70 (1894).
 [3] A. Werner, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 26, 1565 (1893).
 [4] E. Kühle, B. Anders u. G. Zumach, *Angew. Chem.* 79, 663 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 649 (1967).
 [5] H. W. Roesky u. A. Hoff, *Chem. Ber.* 101, 162 (1968).

Hydridophosphintris(trifluorosphin)kobalt(I)

Von J. M. Campbell und F. G. A. Stone^[*]

Übergangsmetall-Komplexe mit PH_3 als einzähnigem Liganden sind erst seit kurzem bekannt^[1,2]. Uns gelang nun die Synthese von $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{PH}_3$ (1), des ersten Hydridophosphinmetall- bzw. Phosphintrifluorosphinmetall-Komplexes.

(1) ist eine hellgelbe, sublimierbare, bei Raumtemperatur feste Verbindung ($T_p = 25^\circ\text{C}$), die entsteht, wenn Gemische aus $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ ^[3] und PH_3 (Molverhältnis $\approx 1:2$) während ca. 1 Std. der UV-Strahlung einer Quecksilber-Lampe oder längere Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt werden. Die Trennung von PF_3 und dem nicht umgesetzten Anteil der Ausgangsstoffe ist durch Fraktionierung im Hochvakuum (10^{-6} Torr) möglich, wobei (1) bei -46°C , $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ dagegen bei -64°C kondensiert. Zur weiteren Reinigung wurde eine Tieftemperatur-Kolonne verwendet (Ausbeuten bis 20%). Im Massenspektrum von (1) erscheinen neben dem Molekülion ($m/e = 358$) als wichtigste Fragmente $\text{HCo}(\text{PF}_3)_2\text{PH}_3^+$, $\text{HCo}(\text{PF}_3)_2\text{PH}_2^+$, $\text{HCo}(\text{PF}_3)_2\text{PH}^+$, $\text{HCo}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2)\text{PH}_3^+$, $\text{HCo}(\text{PF}_3)(\text{PF}_2)\text{PH}_2^+$, usw.

Das IR-Spektrum (Gasphase) zeigt ν_{max} bei 2369 (ν_{PH}), 1967 (ν_{CoH}), 1049 (δ_{PH}) sowie 925, 885 und 851 cm^{-1} (PF -Schwingungen).

Im ^1H -NMR-Spektrum (flüssig; Standard:TMS, intern) treten ein Doppelquartett bei $\tau = 6,12$ (Int. 3, PH_3) mit $J_{\text{P-H}} = 352\text{ Hz}$ und $J_{\text{F}_3\text{P-H}} = 17,6\text{ Hz}$ und ein breites Signal bei $\tau = 24,4$ (Int. 1, CoH) auf. Dies spricht dafür, daß das H-Atom und die PH_3 -Gruppe in *trans*-Stellung angeordnet sind, während die drei PF_3 -Liganden die äquatorialen Positionen der trigonalen Bipyramide besetzen. Das ^{19}F -NMR-Spektrum (flüssig) besteht aus zwei Multipletts (Abstand 1117 Hz), die bei +9,8 ppm (CCl_3F) zentriert sind.

Der Komplex (1) bildet sich auch bei der Umsetzung von $\text{HCo}(\text{PF}_3)_3\text{CO}$ mit PH_3 ; daraus geht hervor, daß CO leichter als PF_3 durch PH_3 substituiert wird.

Eingegangen am 14. Oktober 1968 [Z 918]

[*] Dr. J. M. Campbell und Prof. Dr. F. G. A. Stone
 Department of Inorganic Chemistry
 The University
 Bristol 8 (England)

[1] E. O. Fischer, E. Louis u. R. J. J. Schneider, *Angew. Chem.* 80, 122 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 136 (1968).

[2] F. Klanberg u. E. L. Muetterties, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 3296 (1968).

[3] Th. Kruck, W. Lang u. A. Engelmann, *Angew. Chem.* 77, 132 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 148 (1965).

Kristallstruktur von Zirkonium(IV)-chlorid: Ein neuer AB_4 -Strukturtyp

Von B. Krebs^[*]

Nach Hansen^[1] soll ZrCl_4 (1) analog zum festen TiCl_4 dem kubischen SnJ_4 - (Molekülstruktur)-Typ mit tetraedrischer Koordination des Zr angehören. Diese Angabe kann jedoch nicht richtig sein, da die physikalischen Eigenschaften^[2] und das von Weidlein, Müller und Dehnicke^[3] untersuchte Schwingungsspektrum eine Molekülstruktur ausschließen. Deshalb haben wir an ZrCl_4 -Einkristallen (flache Nadeln durch langsame Sublimation bei etwa 300°C im geschlosse-

nen System) eine vollständige Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

(1) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ (C_{2h}^2) mit $a = 6,361 \pm 0,004$, $b = 7,407 \pm 0,004$, $c = 6,256 \pm 0,004\text{ Å}$, $\beta = 109,30 \pm 0,04^\circ$, $V = 278,2\text{ Å}^3$. $Z = 2$; $d_{\text{r0}} = 2,782$, $d_{\text{py}} = 2,80\text{ g/cm}^3$. 614 unabhängige Reflexe wurden mit einem automatischen Hilger-Watts-Vierkreisdiffraktometer gemessen ($\omega/2\theta$ -Abtastung, Zr-gefilterte $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung, Szintillationszähler). Die Struktur wurde durch Interpretation der dreidimensionalen Pattersonsynthese bestimmt. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte zu einem R_1 -Faktor von 4,9%. Die Atomparameter sind: Zr: 0; 0,1641; 0,25; Cl(1): 0,2263; 0,1076; -0,0022; Cl(2): 0,2552; 0,6371; -0,0205.

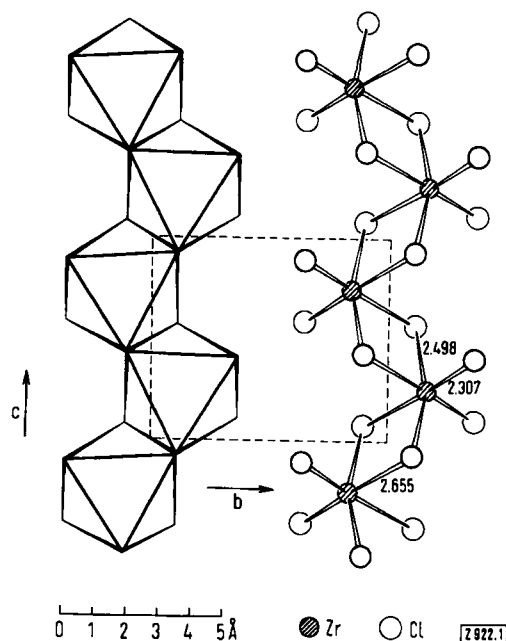


Abb. 1. Kristallstruktur von ZrCl_4 . Projektion einer Oktaederkette senkrecht auf die bc -Ebene.

Die Struktur von (1) (Abb. 1) ist ein bisher unbekannter AB_4 -Typ: ZrCl_6 -Oktaeder sind über zwei Kanten zu Zickzack-Ketten verknüpft; die mit Nachbarn gemeinsamen Kanten eines Oktaeders befinden sich jedoch nicht in *trans*-Stellung wie z. B. in NbJ_4 ^[4]. Aus der Kettenstruktur geht die beträchtliche makroskopische Spaltbarkeit parallel (100) und (010) der nach c nadelförmigen Kristalle hervor. Die ZrCl_6 -Oktaeder sind stark verzerrt: Neben den je zwei endständigen Bindungsabständen (2,307 Å) werden je zwei verschiedenen lange Zr-Cl-Brückenbindungen (2,498 und 2,655 Å) beobachtet (Standardfehler $\pm 0,003\text{ Å}$). Die Brückenbindungen, für die entsprechend der Elektronegativitätsdifferenz (ebenso wie für die endständigen Bindungen) ein heteropolarer Bindungsanteil von etwa 50% angenommen werden muß, sind damit erwartungsgemäß schwach. Die endständigen Bindungslängen sind vergleichbar denen des tetraedrischen ZrCl_4 -Moleküls in der Gasphase (2,32 Å^[5]). Die kürzesten Zr-Zr-Abstände von 3,962 Å zwischen benachbarten Oktaedern schließen Metall-Metall-Bindungsanteile aus.

Die Atomanordnung kann als relativ wenig gestörte kubisch-dichteste Kugelpackung von Cl-Atomen beschrieben werden, in der ein Viertel der Oktaederlücken geordnet mit Zr-Atomen besetzt ist. Die jeweils zwölf Cl-Nachbarn jedes Cl-Atoms sind 3,30 (Brücken-Oktaederkanten) bis 3,93 Å entfernt.

Diese Kettenstruktur stellt einen Übergang von den mehr kovalent gebundenen Molekülstrukturen von TiCl_4 und $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ zu stärker polaren Gittern entsprechender Verbindungen des Sc, Y und der Seltenen Erden dar: Die Oktaederketten von (1) können als Ausschnitte aus den Schichten des YCl_3 -Gitters (AlCl_3 -Typ)^[6] angesehen werden, während