

Die Auffassung des Anions $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOH}]^{2-}$ als Brønstedt-Säure mit einem pK_s -Wert von 6,5^[1] erscheint uns nicht gerechtfertigt, weil damit die Fällung von $[\text{Ph}_4\text{X}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOH}]$ aus flüssigem NH_3 bei der hohen Basizität des Lösungsmittels nicht erklärt werden kann. Die Mitwirkung des ungepaarten Elektrons bei der Protonierung ist auch deswegen plausibel, weil bei keinem NO^+ -Komplex bisher Protonierung am NO beobachtet worden ist.

Die weitere Reduktion von $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ führt zu $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NO}]^{3-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_3\text{NO}]^{4-}$ ^[3].

Eingegangen am 28. Februar 1969 [Z 971]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. R. Nast und Dr. J. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] J. D. W. van Voorst u. P. Hemmerich, J. chem. Physics 45, 3914 (1966); s. auch R. G. Hayes, ibid. 48, 4806 (1968).

[2] P. T. Manoharan u. H. B. Gray, J. Amer. chem. Soc. 87, 3340 (1965).

[3] R. Nast u. J. Schmidt, noch unveröffentlicht.

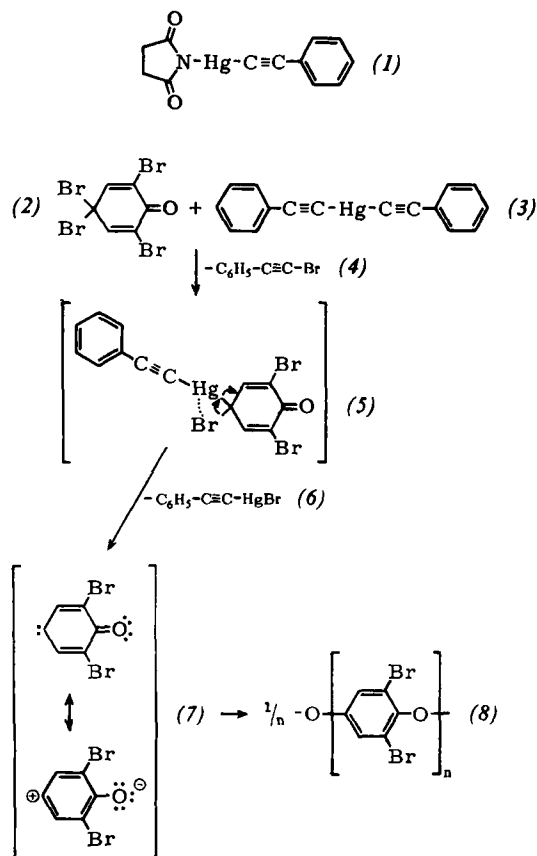
Neue Synthese eines linearen Polyphenylenoxids

Von W. Ried und W. Merkel[*]

Während *N*-Bromsuccinimid mit Quecksilber-bis(phenylacetylid) in Benzol die Verbindung (1) neben 1-Brom-2-phenylacetylen (4) ergibt und in THF auch noch die zweite Phenylacetylen-Gruppe unter Bildung von Quecksilber-bis(succinimid) ersetzt wird, erhält man mit 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadien-1-on (2)^[1] schon bei Zimmertemperatur Poly(2,6-dibrom-1,4-phenylenoxid) (8), 1-Brom-2-phenylacetylen (4) und Phenylacetylenquecksilberbromid (6). (2) enthält wie *N*-Bromsuccinimid mindestens ein positiviertes und damit recht bewegliches Bromatom.

Das Polymere, ein weißes, amorphes Pulver mit einem Erweichungsbereich von 230–260°C, hat die Bruttoformel $(\text{C}_6\text{H}_2\text{OBr}_2)_n$. Die osmotrische Molekulargewichtsbestimmung^[2] in Benzol bei 36°C führte zu einem mittleren Molekulargewicht von 13000 ± 650 , was einer mittleren Kettenlänge von 49–52 Gliedern entspricht. Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) zeigt weder eine C=O- noch eine O-H-Absorption, aber eine starke C–O–C-Bande bei etwa 1190 cm^{-1} .

Da die Reaktion unter Stickstoff genauso abläuft und auch kein Diphenochinon nachweisbar ist, wird aufgrund der Nebenprodukte (4) und (6) der Reaktionsablauf über (5) und (7) postuliert. Freie Radikale als Zwischenzustand sind unwahrscheinlich, weil die hellgelbe Reaktionslösung ihre Farbe kaum ändert. Bei Verwendung von Quecksilberdiacetat oder -dichlorid bildet sich kein Polymeres. Formal betrachtet muß also sowohl ein Bromkationen- als auch ein Bromidionen-Acceptor beteiligt sein, um die Polymerisation



auszulösen. Bisher konnte nur durch oxidative Kupplung aus 2,4,6-Tribromphenol ein verzweigtes Polymeres dieser Art mit niedrigerem Molekulargewicht dargestellt werden^[3].

Poly(2,6-dibrom-1,4-phenylenoxid) (8)

Äquivalente Mengen 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadien-1-on (2) und Quecksilber-bis(phenylacetylid) werden in wasserfreiem THF gelöst und etwa 2 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Bei Zugabe von Äther oder Methanol fällt das Polymere (8) zusammen mit (6) aus. Durch Digerieren mit Benzol und anschließende Fällung mit Methanol erhält man das reine Polymere. Die Reaktion verläuft quantitativ.

Eingegangen am 27. März 1969 [Z 973]

[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. W. Merkel
Institut für organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

[1] E. Schulek u. K. Burger, Acta chim. Acad. Sci. hung. 17, 211 (1958).

[2] Vapor Pressure Osmometer, Model 301 A, Mechrolab Inc.

[3] J. Petit u. F. Laborie-Gardaix, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 257, 3407 (1963).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Röntgenspektroskopische Untersuchung der chemischen Bindung in Oxiden

Von H.-U. Chun[*]

Bei den Elementen mit hohen Kernladungszahlen und bei Elektronenübergängen zwischen den innersten Schalen ist der Beitrag der Valenzelektronen eines Atoms zur Abschirmung der Kernladung so gering, daß keine meßbare Verschiebung einer Röntgenspekttrallinie infolge der Beteiligung

der Valenzelektronen an einer chemischen Bindung auftritt. Im Falle der leichten Elemente kann man jedoch einen deutlichen Einfluß der chemischen Bindung auf die energetische Lage und die Form der Röntgenspekttrallinien beobachten, wie dies insbesondere Faessler^[1] an den Röntgen-K-Linien von Si-, P- und S-Verbindungen sowie Meisel^[2] an den K α -Linien von Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni in Verbindungen dieser Elemente nachgewiesen haben. Dieser Einfluß ist bei den Röntgen-K-Spektren von Verbindungen der Elemente

[*] Dr. H.-U. Chun
Institut für Physikalische Chemie der Universität
6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Straße 11

[1] A. Faessler in A. Meisel: Röntgenspektren und chemische Bindung. Vorträge int. Sympos. Leipzig 1965. Physik.-Chem. Institut der Univ. Leipzig, Leipzig 1966, S. 103.

[2] Siehe [1], dort S. 212.