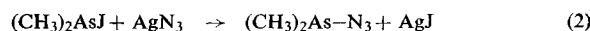
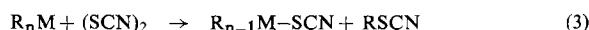


Auf diese Weise konnten neue Azide des Typs RHgN_3 mit $\text{R} = \text{Cyclopentadienyl, Cyclopropyl und Cyclopentyl}$ synthetisiert werden; ferner gelang die Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{BiN}_3$. $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ verhält sich wie die Tetraalkylverbindungen der Elemente der IV. Hauptgruppe gegenüber ClN_3 inert; $(\text{CH}_3)_2\text{AsN}_3$ erhielten wir dennoch durch Umsetzung nach Gl. (2):

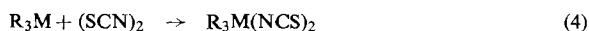


Die genannten Organometallazide sind sämtlich monomer und nicht explosiv. IR- und Laser-Raman-Spektren geben Auskunft über die Strukturen. Danach ist die N_3 -Gruppe kovalent gebunden und am α -N-Atom gewinkelt. Cyclopropylquecksilberazid liegt als *cis-trans*-Isomerengemisch vor, während im flüssigen Dicyclopropylquecksilber die Cyclopropylringe frei rotieren (Pseudosymmetrie $D_{\infty h}$).

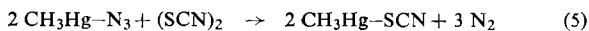
Organometallthiocyanate sind in vielen Fällen nach Gl. (3) aus Alkyl- oder Arylmetallverbindungen und Dirhodan zugänglich:



Sie unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften erheblich von den entsprechenden, schon länger bekannten Isothiocyanaten. Nach Gl. (3) erhielten wir die neuen Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BSCN}$ (monomer), $(\text{CH}_3\text{CdSCN})_\infty$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CdSCN})_\infty$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCdSCN})_\infty$ und $(\text{CH}_3)_2\text{BiSCN}$ (Assoziationsgrad unbekannt). Im Gegensatz zu den Substitutionsreaktionen nach Gl. (3) führt die Addition von $(\text{SCN})_2$ nach Gl. (4) ausschließlich zu Organometall-isothiocyanaten:



Entsprechend Gl. (4) verhalten sich $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. In einigen Fällen lassen sich auch Organometallazide nach Gl. (5) in Thiocyanate umwandeln, z. B.:



[GDCh-Ortsverband Aachen, am 28. Oktober 1969]

[VB 216]

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke

Institut für Anorganische Chemie der Universität
355 Marburg, Gutenbergstraße 18

[1] Unter Mitarbeit von T. Wizemann, D. Seybold, H. Müller,
J. Müller, F. Weller, A. Shihada u. R. Schmitt.

Stereo- und Polymerisationschemie der Tellurite und Tellurate im festen Zustand

Von J. Zemann [*]

Den bisher bekannten Kristallstrukturen von Telluriten und Telluraten lassen sich für die Koordinations- und Polymerisationschemie des Tellurs folgende Regelmäßigkeiten entnehmen:

Vierwertiges Tellur bildet mit Sauerstoff entweder eine trigonale Pyramide mit $d\text{Te}-\text{O} \approx 1.95 \text{ \AA}$ und $\angle \text{OTeO} \approx 95^\circ$ (Beispiele: $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und ZnTeO_3) oder eine trigonale Bipyramide, bei der eine äquatoriale Ecke unbesetzt ist; die Deformation läßt sich dadurch erklären, daß die „freie“ Ecke des vervollständigten Koordinationspolyeders von einem einsamen Elektronenpaar mit großem Raumanspruch eingenommen wird (Beispiel: tetragonales TeO_2). Verknüpfung von TeO_3 -Pyramiden zur Te_2O_5 -Einheit ist bei (Ca, Mn, Zn) $[\text{Te}_2\text{O}_5]$ und $\text{Fe}(\text{OH})[\text{Te}_2\text{O}_5]$ bekannt, zu Te_6O_{12} -Ringen beim Mineral Cliffordit, dessen chemische Zusammensetzung ungefähr $\text{Te}_2\text{O}_4[\text{Te}_6\text{O}_{12}]$ entspricht, und zu einer zweidimensional unbegrenzten Schicht bei $\text{Te}_2\text{O}_3[\text{SO}_4]$. In $\text{Zn}_2[\text{Te}_3\text{O}_8]$ ist eine TeO_4 -Gruppe mit zwei TeO_3 -Gruppen verbunden, und zwar über je ein Sauerstoffatom. Im tetragonalen TeO_2 sind TeO_4 -Gruppen über $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ -Bindungen zu einem Raumgerüst verknüpft, im rhombischen TeO_2 zu TeO_2 -Schichten; im letztgenannten Fall schwanken die vier $\text{Te}-\text{O}$ -Abstände von 1.88 bis 2.19 \AA .

Wichtig erscheint, daß in Sauerstoff-Verbindungen des vierwertigen Tellurs öfter folgende Koordination auftritt: zu einer TeO_3 -Pyramide mit drei kurzen $\text{Te}-\text{O}$ -Abständen kommt ein vierter Sauerstoffatom mit einem um etwa 20% längeren $\text{Te}-\text{O}$ -Abstand hinzu. Dadurch ergibt sich ungefähr die Koordination, welche für die TeO_4 -Gruppe beschrieben wurde. Diese „langen“ $\text{Te}-\text{O}$ -Bindungen, welche natürlich beträchtlich schwächer sind als die kurzen, können in ihrer Länge beträchtlich differieren, wobei es schwerfällt, eine obere Grenze anzugeben; Beispiele sind (Ca, Mn, Zn) $[\text{Te}_2\text{O}_5]$, $\text{Fe}(\text{OH})[\text{Te}_2\text{O}_5]$ und Cliffordit.

Das sechswertige Tellur zeigt in Sauerstoff-Verbindungen überwiegend oktaedrische Koordination, wobei Polymerisation zu Doppeloktaedern (in $\text{K}_4[\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 7.3 \text{H}_2\text{O}$) oder zu unendlichen Ketten (in $\text{K}[\text{Te}_3\text{O}_8]$) auftreten kann. Eine Verknüpfung über Ecken zu unendlichen Ketten wurde an $\text{K}[\text{TeO}_2(\text{OH})_3]$ nachgewiesen.

[GDCh-Ortsverband Göttingen, am 30. Oktober 1969]

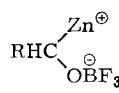
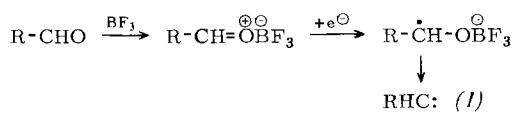
[VB 217]

[*] Prof. Dr. J. Zemann

Institut für Mineralogie und Kristallographie
der Universität
A-1010 Wien, Dr.-Karl-Lueger-Ring 1 (Österreich)

RUNDSCHEAUF

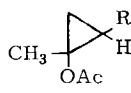
Einen neuen Weg zu Phenylcyclopropanen beschreiben I. Elphimoff-Felkin und P. Sarda. Bei der Reduktion von Benzaldehyd mit amalgamiertem Zinkpulver in Äther in Gegen-



(1a)



(2)



(3)

$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

wart von BF_3 entsteht intermediär Phenylcarben (1) oder möglicherweise ein Carbenoid vom Typ (1a). In Gegenwart von Olefinen oder Enolacetaten werden Phenylcyclopropane bzw. Phenylcyclopropylacetate gebildet. Beispiele: Cyclohexen \rightarrow 7-Phenylnorcaran, 35% Ausbeute (bezogen auf Benzaldehyd); 1-Cyclopentenylacetat \rightarrow (2), 24% (*endo* : *exo* = 3 : 2); 1-Methylvinylacetat \rightarrow (3), 26% (*cis* : *trans* = 1 : 2); Allylmethyläther \rightarrow 1-Methoxy-2-phenylcyclopropan, 25% (*cis* : *trans* = 1 : 1). / Chem. Commun. 1969, 1065 / -Ma. [Rd 110]

Verbindungen mit dem 1,2,4,3,5-Trithiadiborolangerüst, einem neuen 6- π -System, stellten Max Schmidt und W. Siebert auf mehreren Wegen dar. So entsteht 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (1) nach