

Beispiel: Konzentration des Phenylazids = Arsenitkonzentration: 0.047 (0.099) [Mol/kg], Gesamtalkalikonzentration: 2.25 (4.54) [Mol/kg], $k_2 = 0.0051$ (0.0139) [Mol⁻¹ kg sec⁻¹], Stickstoffausb. 100.6 (100.1) % d. Th.

Kinetik der Reduktion von Phenylazid mit Natriumsulfid

Die Versuche wurden analog der Reduktion mit Arsenit durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 4.

Tab. 4. Reduktion von Phenylazid mit Natriumsulfid bei 0° in 65-proz. Methylglykol

| | | | |
|--|--------|--------|--------|
| Konzentration des Phenylazids (Mol/kg) | 0.0622 | 0.0557 | 0.0554 |
| Sulfidkonzentration (Mol/kg) | 0.304 | 0.293 | 0.284 |
| Gesamtalkalikonzentration (Mol NaOH/kg) | 0.608 | 1.212 | 1.776 |
| Pseudomonomolekulare RG-Konstante $k_1 \cdot 10^4$ | 8.76 | 15.6 | 26.6 |
| Stickstoffausbeute in % d. Th. | 99.5 | 100.7 | 99.8 |

Reduktion von Phenylazid mit Kaliumstannit

Analog den Versuchen mit Arsenit und Sulfid wird Phenylazid (0.0407 Mol/kg) bei -20° mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd (1.253 Mol/kg) und Kaliumstannit (0.286 Mol/kg) in 65-proz. wäßr. Methylglykol umgesetzt. Bereits nach 30 sec haben sich ca. 98 % der abgegebenen Stickstoffmenge entwickelt. Die Stickstoffausb. beträgt 97 % d. Th.

FRANZ BAUMGÄRTNER, ERNST OTTO FISCHER und URSULA ZAHN

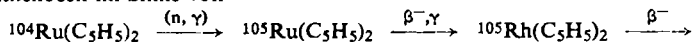
Über Aromatenkomplexe von Metallen, XXI¹⁾

Di-cyclopentadienyl-rhodium(II) durch Elementumwandlung aus Di-cyclopentadienyl-ruthenium(II)

Aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule München*¹⁾ und dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität München

(Eingegangen am 16. Juli 1958)

Es wird über den Nachweis der Existenz des ungeladenen Di-cyclopentadienyl-rhodiums(II), Rh(C₅H₅)₂, berichtet, das sich durch Neutronenbestrahlung aus Ruthenocen im Sinne von



bildet. Die Verbindung ist erwartungsgemäß sublimierbar und oxydationsempfindlich.

F. PANETH hat erstmals durch Anwendung radioaktiver Metallisotope die Existenz bis dahin unbekannter Verbindungen wie etwa PbH₄, BiH₃ und PoH₂ bewiesen²⁾.

*¹⁾ Jetzt Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München.

¹⁾ XX. Mittel.: E. O. FISCHER und S. SCHREINER, Chem. Ber. 91, 2213 [1958].

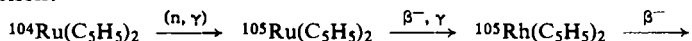
²⁾ Vgl. hierzu F. PANETH, Radioelements as Indicators, Cornell University Press 1928.

Die Radioindikatormethode wurde seither und besonders seit der Verwendung künstlicher Radioisotope häufig angewandt. Das Prinzip besteht bekanntlich darin, den Weg des betreffenden Elements bei einer chemischen Umsetzung durch die Beobachtung seiner Strahlung zu verfolgen.

Führt aber herkömmliches, chemisch präparatives Arbeiten bei der Suche nach einer neuen, in ihrer Existenz noch fraglichen Verbindung nicht zum Ziele, so erscheint es reizvoll, dieselbe aus einer bereits bekannten und analog gebauten einfach durch Elementumwandlung darzustellen. Ein solcher Gedanke liegt für die teilweise sehr stabilen Metallocyclopentadienyle mit ihrem charakteristischen, gleichartigen Molekülgerüst besonders nahe.

Seit der Entdeckung des Ferrocens $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ³⁾ hat das System der Metallocyclopentadienyle einen schnellen und heute bereits sehr umfassenden Ausbau erfahren. So wurden bei den Übergangsmetallen edelgaskonfigurierte, sehr stabile Durchdringungskomplexe, wie etwa $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\oplus 4)}$, $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ⁵⁾, $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\oplus 6)}$ bekannt. Andererseits wurde auch paramagnetisches ungeladenes $\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ⁷⁾ dargestellt. Letzteres ist jedoch wegen seines einzelnen Elektrons über die formale Edelgasschale hinaus sehr oxydationsempfindlich. Beim homologen Rhodium konnte hingegen die ungeladene Di-cyclopentadienyl-Verbindung bisher noch nicht erhalten werden. Polarographische Untersuchungen am $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^{\ominus}$ lassen jedoch die Existenz des $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ⁶⁾ vermuten.

Da sich in der Folge einer Neutronenbestrahlung von natürlichem Ruthenium u. a. auch ein längerlebigeres, radioaktives Isotop ^{105}Rh bildet, wurde nun versucht, das ungeladene Di-cyclopentadienyl-rhodium(II) durch Elementumwandlung am Ruthenocen im Sinne folgender Umwandlung herzustellen und in seiner Existenz nachzuweisen:



Nach allen Erfahrungen war bei der n, γ -Reaktion am kristallinen $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zu erwarten, daß ein gewisser Prozentsatz der aktivierten Atome in der ursprünglichen chemischen Bindungsform wiederzufinden ist. So liegen z. B. nach Untersuchungen über die Szilard-Chalmers-Reaktion am $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ⁸⁾ je nach Versuchsbedingungen zwischen 10 und 20 % der aktiven Atome wieder in der Ausgangsverbindung vor. Bei der Bestrahlung von Ruthenocen mit Spaltneutronen ergab sich nach unseren Versuchen eine Ausbeute an aktivem, sublimierbarem $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in derselben Größenordnung.

Aus dem Ruthenium 104, das mit 18.6 % im natürlichen Isotopengemisch enthalten ist, entsteht durch Neutronenabsorption Ruthenium 105 mit einem Wirkungsquerschnitt von $0.7 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$. Dieses Ruthenium erleidet einen β^- -Zerfall mit

³⁾ T. J. KEALY und P. L. PAUSON, Nature [London] **186**, 1039 [1951]; S. A. MILLER, J. A. TEBBOTH und J. F. TREMAINE, J. chem. Soc. [London] **1952**, 632.

⁴⁾ G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. **74**, 6148 [1952]; E. O. FISCHER und R. JIRA, Z. Naturforsch. **8b**, 1 [1953].

⁵⁾ G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. **74**, 6146 [1952].

⁶⁾ F. A. COTTON, R. O. WHIPPLE und G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3586 [1953].

⁷⁾ E. O. FISCHER und R. JIRA, Z. Naturforsch. **8b**, 327 [1953].

⁸⁾ N. SUTIN und R. W. DODSON, J. inorg. nucl. Chem. **6**, 91 [1958].

4.5 h Halbwertszeit. Auf den Kern wird dabei eine Rückstoßenergie von maximal 12.55 eV übertragen. Falls der Kern wieder als $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ gebunden ist und sich die Rückstoßenergie gleichmäßig auf sechs kovalente Bindungen verteilt, bedeutet das einen Energieaufwand von rund 2 eV pro Bindung. Das würde zutreffen, wenn das Zentralatom und die beiden Liganden starr im Kristall gebunden wären.

Die β^- -Maximalenergie des ^{105}Ru ist 1.15 MeV. Aus der Impulsmasse und der Gesamtenergie des Elektrons sowie dem Impulssatz ergibt sich für die Rückstoßenergie E_M auf einen Kern der Masse M der Zusammenhang

$$E_M = \frac{E_e^2 + 2 E_e m_0 c^2}{2 M c^2}$$

mit der Energie des Elektrons E_e , der Ruhemasse des Elektrons m_0 , der Lichtgeschwindigkeit c und der Masse M des Rückstoßatoms.

Im anderen Extremfall, wenn die Moleküle frei beweglich wären⁹⁾, würde auf alle Bindungen zwischen dem Zentralatom und den beiden Liganden zusammen $12.55 \cdot \frac{130}{235} = 6.94$ eV entfallen.

Ein Stoß auf eines der Atome in einem Molekül der Masse $M + m$ bringt das ganze Molekül in Bewegung. Gleichzeitig wendet das eine, gestoßene Atom der Masse M gegen seine Bindungen eine Energie E_i auf: $E_M = E_{M+m} + E_i$. Die Rückstoßenergie E_M auf das eine Atom der Masse M ist bekannt: $E_M = \frac{1}{2} p^2 M$ (p ist der Impuls des Elektrons beim Verlassen des Kerns); ebenso ist die kinetische Energie des Moleküls der Masse $M + m$ durch den Impuls p bekannt: $E_{M+m} = \frac{1}{2} p^2 (M + m)$. Daraus läßt sich die innere Energie, die auf die Bindungen des gestoßenen Atoms entfällt, angeben:

$$E_i = \frac{1}{2} p^2 \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{M + m} \right) = E_M \frac{m}{M + m}$$

Aus kalorischen Daten¹⁰⁾ am analog gebauten $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ist zu entnehmen, daß die Bindungsenergie der beiden Ringe an das Zentralatom insgesamt 6–7 eV beträgt. Außerdem erfolgen die β^- -Zerfälle in den seltensten Fällen unter Emission von Teilchen der Maximalenergie. Bei mehr als der Hälfte aller Zerfälle ist die β^- -Energie geringer als die halbe Maximalenergie. Man konnte deshalb erwarten, daß ein beträchtlicher Teil der $^{105}\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Moleküle seine Molekülstruktur beim Zerfall des ^{105}Ru bewahren würde.

Nun fehlt allerdings jedem überlebenden Molekül primär ein Elektron in der äußeren Elektronenschale, da die Kernladungszahl sich beim β^- -Zerfall um +1 erhöht. Es muß also primär $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$ entstehen:



Es hat sich jedoch bei bisherigen Versuchen über das Redox-Verhalten von Molekülen beim β^- -Zerfall gezeigt, daß im allgemeinen ein größerer Teil der entstandenen Moleküle zuletzt in einer reduzierten Form zu finden ist¹¹⁾.

Beim β^- -Zerfall geht ^{105}Ru in einen isomeren Kernzustand des ^{105}Rh über. Die Halbwertszeit des Kernisomeren beträgt 30 sec, seine Energie 0.13 MeV. Die Rück-

⁹⁾ H. SUSS, Z. physik. Chem. 45 B, 312 [1940].

¹⁰⁾ G. WILKINSON, P. L. PAUSON und F. A. COTTON, J. Amer. chem. Soc. 76, 1970 [1954].

¹¹⁾ A. C. WAHL und N. A. BONNER, Radioactivity Applied to Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1957, S. 275 ff.

stoßenergie E_M eines emittierten γ -Quants der Energie E_γ auf ein Atom der Masse M ergibt sich aus dem Impuls des γ -Quants $p = E_\gamma/c$ und dem Impulssatz zu $E_M = E_\gamma^2/2Mc^2$. Sie liegt für ein γ -Quant von 0,13 MeV zwischen 10^{-2} und 10^{-3} eV und spielt daher für die chemische Bindungsenergie keine Rolle. Es werden jedoch beim Zerfall des ^{105m}Rh 75 % der γ -Quanten in eine Emission von Hüllenelektronen konvertiert. Den Konversionselektronen werden Auger-Elektronen folgen, und es ist unsicher, wie sich die Moleküle bei einer solchen Elektronenumordnung verhalten. Überschlagsweise ist jedoch damit zu rechnen, daß die restlichen 25 % der $^{105m}\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Moleküle den Isomerenzerfall als $^{105}\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ überleben.

Das somit vorliegende ^{105}Rh ist radioaktiv, hat eine Halbwertszeit von 36 h und eine β^- -Maximalenergie von 0,56 MeV. Es ist deshalb möglich, die Indikatormengen $^{105}\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, die die Kernumwandlung überlebt haben, als solche nachzuweisen und ihr chemisches und physikalisches Verhalten zu untersuchen. Das aus ^{105}Rh zuletzt entstehende ^{105}Pd ist stabil. Über die Bindungsform, in der es vorliegt, kann deshalb keine Aussage gemacht werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

$\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurde unter N_2 -Atmosphäre aus wasserfreiem RuCl_3 durch Umsetzung mit NaC_5H_5 in Tetrahydrofuran hergestellt¹²⁾, i. Hochvak. sublimiert und aus Petroläther umkristallisiert. Bei jedem Versuch wurde jeweils 1 g $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in 0,4 mm starken Quarzampullen bestrahlt. Um eine Oxydation des entstehenden $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zu vermeiden, waren die Proben unter reinem N_2 abgefüllt. Sie wurden im Forschungsreaktor München auf jeweils gleiche Weise in der Mitte des Reaktorkerns 1 Stde. bei einer Leistung von 10 kW (entspr. $6 \cdot 10^{10}\text{n/cm}^2\text{sec}$) bestrahlt.

Zur Bestimmung der Szilard-Chalmers-Ausbeute von unverändertem $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurde eine Bestrahlungprobe halbiert und die eine Hälfte sublimiert. Das Verhältnis von ^{105}Ru im sublimierten zum ^{105}Ru im nicht sublimierten Teil ergab die Ausbeute an unzersetztem $^{105}\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Bei der Sublimation verblieb keine nennenswerte Gewichtsmenge als Rückstand.

Zur Abtrennung und Identifizierung des gebildeten $^{105}\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurde nach dem Bestrahlungsende 45 Stdn. gewartet. Die ^{105}Ru -Aktivität war dann weitgehend abgefallen und das ^{105}Ru bis auf 0,1 % seiner ursprünglichen Menge in ^{105}Rh übergegangen. Die Proben wurden dann zweimal bei 120° i. Hochvak. durch eine Fraktioniersäule sublimiert. Diese Sublimationstemperatur wurde nicht überschritten, um allenfalls gleichzeitig gebildete, höherkernige Rh-Komplexe mit größerer Ringzahl nicht mit zu verflüchtigen. Das vorhandene $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ diente dabei als Sublimationsträger für $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Entstandenes $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$ und alle anderen etwa durch Ringabspaltung gebildeten ^{105}Rh -Kationen verblieben im Rückstand. Anschließend wurde der Aktivitätsverlauf im Sublimat verfolgt und die β^- -Maximalenergie durch Absorptionsmessungen geprüft.

Zum Nachweis der zu erwartenden Oxydationsempfindlichkeit des $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ wurde das bestrahlte $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Benzol gelöst und mehrere Stunden Luft durch die Lösung geleitet. Diese Zeit war nötig, um eine weitgehende Oxydation des $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zu erreichen. Anschließend wurde die Lösung eingedampft, der Rückstand sublimiert und auf dieselbe Weise gemessen. Das einfache Liegenlassen der Proben über mehrere Stunden an der Luft führte zu keiner wesentlichen Oxydation des $^{105}\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$.

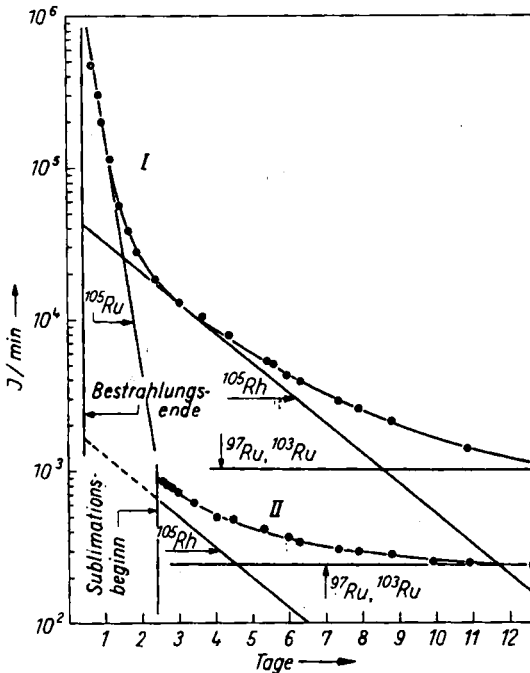
¹²⁾ Unveröffentlichte Untersuchungen von H. GRUBERT.

Alle Aktivitätsmessungen wurden mit einem Methandurchflußzähler ausgeführt. Die Fensterdicke betrug 0.77 mg/cm^2 . Die Präparatschichtdicken betragen 1 g/cm^2 . Die γ -Spektren wurden mit einem Einkanal-Impulshöhenanalysator der Firma Telefunken aufgenommen.

ERGEBNISSE

1. Die Szilard-Chalmers-Ausbeute an $^{105}\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ beträgt unter den angegebenen Bedingungen 20–25 % der Gesamtaktivität von ^{105}Ru . Durch das spezielle Abtrennverfahren ist darin nicht das gebildete $[^{105}\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^\oplus$ miterfaßt, bei dem ebenfalls das Molekülgerüst erhalten geblieben ist. Es dürfte dabei ein geringer, wahrscheinlich unbedeutender Anteil an aktivem $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ durch das Tempern während der einstündigen Sublimation bei 120° noch nachgebildet worden sein.

2. Nach dem Zerfall der ^{105}Ru - und $^{105\text{m}}\text{Rh}$ -Kerne ist eine bei 120° mitsublimierende ^{105}Rh -Aktivität vorhanden (Abbild.), die durch ihre Halbwertszeit und maximale Reichweite in Aluminium (150 mg/cm^2) eindeutig identifiziert werden



I. Aktivitätsverlauf einer unsublimierten $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Probe

II. Aktivitätsverlauf einer Probe, die nach Abfall der ^{105}Ru -Aktivität sublimiert wurde.

Die Kurve zeigt die Sublimierbarkeit des ^{105}Rh

kann. Die Ausbeute der sublimierbaren ^{105}Rh -Kerne, bezogen auf die nach der n, γ -Reaktion noch sublimierbaren ^{105}Ru -Kerne, beträgt ungefähr 15–20 %. Der im Sublimat noch vorhandene Aktivitätsuntergrund konnte durch sein γ -Spektrum dem $2.9 \text{ d } ^{97}\text{Ru}$ ($0.22 \text{ MeV } \gamma$) und $40 \text{ d } ^{103}\text{Ru}$ ($0.5 \text{ MeV } \gamma$) zugeordnet werden.

Auf Grund des Ausgangsmoleküls und der Sublimationsdurchführung kann nach allen bisherigen Erfahrungen das ^{105}Rh nur als $^{105}\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ verflüchtigt worden sein. Seine Existenz ist damit bewiesen. Die zu erwartende und tatsächlich auch beobachtete Oxydationsempfindlichkeit deutet ebenfalls darauf hin.

3. Sorgt man nach dem Zerfall des ^{105}Ru für einen möglichst guten Kontakt mit Luftsauerstoff, so erfolgt Oxydation. Das Ausbleiben einer Oxydation von $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ im festen $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ dürfte einerseits auf eine sehr geringe Diffusionsgeschwindigkeit und Konzentration von Sauerstoff in festem $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, andererseits ebenso auf die geringe Konzentration der $^{105}\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Moleküle im Ruthenocen-Kristall zurückzuführen sein. Die langsame Oxydation des $^{105}\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ in Benzol-Lösung ließe sich erklären, wenn man für den Oxydationsvorgang eine Reaktion höherer als 1. Ordnung in der $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Konzentration annimmt. Auf Grund unserer geringen Konzentration wäre dann für wägbare Mengen $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ eine sehr große Oxydationsgeschwindigkeit zu erwarten. Da jedoch die Konzentrationsabhängigkeit des Oxydationsvorganges nicht bekannt ist, können über die Oxydationsgeschwindigkeit wägbarer Mengen $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ keine Angaben gemacht werden.

Die Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln des BUNDESMINISTERIUMS FÜR ATOMKERNENERGIE UND WASSERWIRTSCHAFT ausgeführt. Wir danken dem Bundesministerium dafür sowie für ein Stipendium an den einen von uns. Ebenso danken wir Herrn Professor Dr. H. MAIER-LEIBNIZ und Herrn Professor Dr. H. J. BORN für die Förderung dieser Arbeit und den Herren Professor Dr. POLLERMANN, Dr. MISENTA und den Operateuren des FRM für die durchgeführten Bestrahlungen.

HANS-JOACHIM TEUBER und HEINZ WAIDER

Zur Kenntnis der aus *o*-Amino-thiophenol und Ketonen erhältlichen Benzthiazoline¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M.
(Eingegangen am 16. Juli 1958)

Durch Kondensation von *o*-Amino-thiophenol mit Ketonen werden in 2-Stellung disubstituierte Benzthiazoline erhalten. Mit cyclischen Ketonen entstehen Spiro-Verbindungen. Die Absorptionsspektren werden diskutiert.

Die Annahme, daß *o*-Amino-thiophenol nur mit Aldehyden, nicht aber mit Ketonen kondensiert werden könne²⁾, wurde von H. P. LANKELMA und P. X. SHARNOFF³⁾ widerlegt, die die Bildung von in 2-Stellung doppelt alkylierten Benzthiazolinen mit Ketonen wahrscheinlich machen konnten. Die Autoren geben jedoch an, daß die Kondensationsprodukte aus 5-Chlor-*o*-amino-thiophenol mit cyclischen Ketonen entgegen aller Erwartung tief farbig (z. B. blau) seien. Wie wir fanden, sind die betreffenden Stoffe farblos.

¹⁾ Vgl. H.-J. TEUBER, Angew. Chem. **70**, 607 [1958].

²⁾ M. T. BOGERT und A. STULL, J. Amer. chem. Soc. **47**, 3078 [1925]; H. P. LANKELMA und P. X. SHARNOFF, ebenda **53**, 2654 [1931]; vgl. auch J. M. SPRAGUE und A. H. LAND in Heterocyclic Compounds (R. C. ELDERFIELD) Bd. 5, S. 677, John Wiley & Sons, New York 1957.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **54**, 379 [1932].