

Walter Strohmeier, Wolfdieter Haecker und Gerhard Popp

## Komplexsalze des Diäthylberylliums mit quartären Ammoniumhalogeniden

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 15. Juli 1966)

■ Analog zu den Alkalifluoriden bilden die quartären Ammoniumhalogenide mit  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  bei Raumtemperatur ätherfreie Komplexe  $\text{NR}_4\text{X} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , deren spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) bei  $80^\circ$  zwischen  $2 \cdot 10^{-3}$  und  $17 \cdot 10^{-3}$  liegt. — Durch thermische Spaltung, besonders von  $\text{KCN} \cdot 4\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , im Hochvak. bei  $\sim 120^\circ$  kann reines, absolut ätherfreies  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  gewonnen werden, während die meisten Komplexe  $\text{NR}_4\text{X} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  unter diesen Bedingungen zusätzlich noch Amin abspalten. — Einige Komplexe werden auch durch Benzol bei  $80^\circ$  in einen an Diäthylberyllium ärmeren Komplex und  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  zerlegt.

■ Diäthylberyllium bildet mit den Alkalifluoriden KF, RbF und CsF Komplexsalze der allgemeinen Formel  $\text{MeF} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , welche bei Raumtemperatur fest sind<sup>1a, 1b</sup>. Diese Komplexe schmelzen unter  $100^\circ$  und besitzen dann eine sehr gute elektrolytische Leitfähigkeit, welche bei  $80^\circ$  in der Größenordnung von  $\kappa \sim 10^{-2}$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) liegt. Wir konnten zeigen, daß Beryllium aus diesen Komplexsalzen elektrolytisch mit guten Stromausbeuten abgeschieden werden kann, wobei festhaftende, kohärente Überzüge erhalten werden<sup>2</sup>. Bei der serienmäßigen Wiederholung dieser Versuche zeigte sich jedoch, daß bei längerer Dauer der Elektrolyse auch Alkalimetall abgeschieden und im Elektrolyt suspendiert wird, was seine Regenerierung erschwert. Dieser Effekt sollte bei Verwendung von Komplexverbindungen  $\text{NR}_4\text{X} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  der quartären Ammoniumhalogenide als Elektrolyt nicht auftreten. Wir versuchten daher zunächst die Herstellung solcher Komplexe, wobei besonders die Frage ihrer Stabilität und elektrolytischen Leitfähigkeit interessierte. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Während die Alkalichloride mit  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  keine Komplexe bilden<sup>1a</sup>), tritt mit den quartären Ammoniumchloriden Komplexbildung ein. Daß die komplexbildende Tendenz der Alkylammoniumfluoride größer als die der Chloride ist, ergibt sich aus der niedrigeren, zur Komplexbildung notwendigen Reaktionstemperatur. Analog zu den Erfahrungen über die Komplexbildungstendenz der Alkalihalogenide<sup>1a</sup>) nimmt auch bei den Alkylammoniumhalogeniden diese mit zunehmender Raumbeanspruchung des Kations  $\text{NR}_4^{\oplus}$  zu.

1a) W. Strohmeier und F. Gernert, Chem. Ber. 95, 1420 (1962).

1b) Z. Naturforsch. 16b, 760 (1961); 17b, 128 (1962).

2) W. Strohmeier und F. Gernert, Z. Naturforsch. 20b, 829 (1965).

Tab. 1. Dargestellte Komplexe  $\text{MeX} \cdot n\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  bzw.  $\text{NR}_4\text{X} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Temperaturbereich ihrer Bildung, ihre Löslichkeit und elektrolytische Leitfähigkeit  $\kappa$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )

Nr.	Komplex	Eigen-schaft	$\kappa$ bei 80°	Temperaturbereich ihrer Bildung	bei 20° löslich in	Löslichkeit in $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
	$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	flüssig	$8.4 \cdot 10^{-10}$		Heptan, Benzol, Äther	$\infty$
1	$\text{KF} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{1a)}$	fest	$1.9 \cdot 10^{-2}$	$\sim 80^\circ$	Äther, THF	schwerlöslich; 2 Phasen
2	$\text{RbF} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{1a)}$	fest	$1.4 \cdot 10^{-2}$	50–80°	Äther, THF, Toluol*)	schwerlöslich; 2 Phasen
3	$\text{CsF} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{1a)}$	fest	$1.0 \cdot 10^{-2}$	20–50°	Äther, THF, Toluol*)	schwerlöslich; 2 Phasen
4	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	zäh-flüssig	$17 \cdot 10^{-3}$	50–70°	Äther, THF, (unlös. Heptan)	schwerlöslich; 2 Phasen
5	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{1a)}$	flüssig	$10 \cdot 10^{-3}$	20–50°	Äther, THF	löslich bis $n \leq 5.2^{**)}$ , dann 2 Phasen
6	$[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)]\text{Cl} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	zäh-flüssig	$6.3 \cdot 10^{-3}$	20–50°	Äther, THF, Toluol*)	schwerlöslich; 2 Phasen
7	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	fest	$4.7 \cdot 10^{-3}$	20–40°	Äther, THF, Toluol*) (unlös. Benzol)	löslich bis $n \leq 5.2^{**)}$ , dann 2 Phasen
8	$[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)]\text{F} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	zäh-flüssig	$2.2 \cdot 10^{-3}$	–10 bis +50°	Äther, THF, Toluol*) (unlös. Benzol)	löslich
9	$\text{KCN} \cdot 4\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{1a)}$	fest	$6.9 \cdot 10^{-3}$	65°	Benzol, Äther, THF, Toluol*)	löslich bis $n \leq 6.7^{**)}$ , dann 2 Phasen

\*) Bei 80°.      \*\*) n in  $\text{MeX} \cdot n\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Im Gegensatz zu den bei Raumtemperatur festen Komplexen des Diäthylberylliums mit KF, RbF, CsF und  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F}$  sind jedoch die Komplexe mit quartären Ammoniumhalogeniden bei Raumtemperatur zähe Flüssigkeiten, welche auch nach längerer Unterkühlung nicht kristallisieren.

Die Löslichkeiten der Komplexe sind in Tab. 1 zusammengestellt. Für die Verwendung dieser Komplexe als Elektrolyt zur elektrolytischen Abscheidung von Beryllium war von besonderem Interesse, inwieweit diese sich in überschüssigem  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  lösen (siehe Tab. 1). Hier trat nun bei den meisten Komplexen ein Effekt auf, welcher schon von der Löslichkeit des Berylliumchlorids in Äther bekannt ist. Es bilden sich zwei Phasen. Die untere Phase besteht aus dem Komplex, solvatisiert mit etwas  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , die obere aus  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , in welchem etwas Komplex gelöst ist. Die Komplexe Nr. 5, 7 und 9 bilden jedoch bei Zugabe von  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  eine Phase, bis die Zusammensetzung formal einem Komplex  $\text{MeX} \cdot 5.2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  bzw.  $\text{MeX} \cdot 6.7\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  entspricht. Bei weiterer Zugabe von  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  werden dann zwei Phasen gebildet, wobei die obere Phase wieder aus  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  besteht, in dem etwas Komplex gelöst ist. Nur der Komplex Nr. 8 ist in jedem Mengenverhältnis in  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  löslich.

Die elektrolytische Leitfähigkeit  $\kappa$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) der Komplexe von  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  mit den quartären Ammoniumhalogeniden liegt zwischen  $\kappa = 2.2 \cdot 10^{-3}$  und  $17 \cdot 10^{-3}$  und ist somit um rund eine Zehnerpotenz kleiner als für die Komplexe mit Alkalihalogeniden, deren Leitfähigkeit zwischen  $\kappa = 0.69 \cdot 10^{-2}$  und  $1.9 \cdot 10^{-2}$  liegt.

### Thermische Beständigkeit der Komplexe

Während man aus ätherhaltigem Diäthylberyllium durch Destillation den Äther nicht restlos entfernen kann<sup>3)</sup> und somit zu keinem absolut reinen  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  kommt, konnten wir zeigen, daß die Komplexe  $\text{MeX} \cdot n \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  absolut ätherfrei erhalten werden können<sup>1a)</sup>. Das gleiche gilt für die hier beschriebenen Komplexe von  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  mit quartären Ammoniumhalogeniden. Es interessierte nun die Frage, ob aus diesen Komplexen analog zum  $\text{KF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Komplex im Hochvak. bei ungefähr 100° reines absolut ätherfreies  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  herausdestilliert werden kann<sup>1a)</sup>. Wir untersuchten daher das thermische Verhalten der Komplexe  $\text{MeX} \cdot n \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  im Hochvak. und analysierten das Destillat, falls sich der Komplex zersetzte. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 enthalten.

Tab. 2. Thermisches Verhalten der Komplexe  $\text{MeX} \cdot n \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  bzw.  $\text{NR}_4\text{X} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  unter den Bedingungen einer Hochvakuumdestillation (Destillationszeit 6 Stdn.)

Nr.	Komplex	Temp.	Zusammensetzung des Destillates in Gew.-%	Gew.-% d. Destillates
1	$\text{KF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	120°	$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (100%)	25
2	$\text{RbF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	120°	$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (100%)	15
3	$\text{CsF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	120°	—	—
4	$\text{KCN} \cdot 4 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	120°	$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (100%)	40
5	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	120°	$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (100%)	29
6	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	80°	—	—
		100°	—	—
		130°	konnte nicht charakterisiert werden	5
7	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	80°	—	—
		100°	$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (100%)	5
		140°	$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (70%); $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (30%)	12
8	$[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)]\text{F} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	80°	$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (45%); $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{F}$ (45%); $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (10%)	5
		100°	$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (50%); $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{F}$ (50%)	15
		140°		
9	$[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)]\text{Cl} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	80°	$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (90%); $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (10%)	3
		100°	gallertartige Substanz	5
		140°	feste Substanz; konnte nicht charakterisiert werden	7

Aus den Komplexen von  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  mit KCN, KF und RbF kann im Hochvak. bei 120° reines, ätherfreies  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  herausdestilliert werden. Allerdings nimmt in

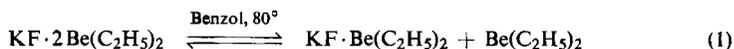
<sup>3)</sup> J. Goubeau und B. Rodewald, Z. anorg. Chem. **258**, 162 (1948).

der angegebenen Reihenfolge der Komplexbildner MeX wegen der zunehmenden Größe des Kations Me<sup>⊕</sup> die thermische Stabilität der Komplexe zu, wodurch der Dissoziationsdruck von Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> über dem Komplex CsF·2Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> so klein wird, daß kein Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mehr abdestilliert werden kann. Zwar kann durch Erhöhung der Destillationstemperatur über 120° der Dissoziationsdruck von Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> über dem Komplex wesentlich erhöht werden, man kommt dann aber in ein Temperaturgebiet, in welchem sich bereits die thermische Zersetzung von Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> bemerkbar macht. Für die Herstellung von absolut ätherfreiem Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> eignet sich am besten die thermische Spaltung des Komplexes KCN·4Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Wenn auch, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt werden konnte, die Komplexbildungstendenz der quartären Ammoniumhalogenide NR<sub>4</sub>X analog den Alkali-halogeniden MeX mit zunehmender Größe des Kations NR<sub>4</sub><sup>⊕</sup> zunimmt, so wird doch, wie Tab. 2 zeigt, die *thermische* Beständigkeit der Komplexe NR<sub>4</sub>X·2Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> im Gegensatz zu den Komplexen MeX·nBe(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit zunehmender Größe des Kations NR<sub>4</sub><sup>⊕</sup> kleiner. Thermisch wird nur aus dem Komplex N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>F·2Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> reines Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> abgespalten. Die anderen Komplexe spalten auch freies Amin NR<sub>3</sub> ab. Von den Komplexen des Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit quartären Ammoniumhalogeniden eignet sich somit nur N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>F·2Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> zur Herstellung von reinem Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> durch thermische Spaltung im Hochvak.

### Beständigkeit der Komplexe gegen Benzol

Die in Tab. 1 aufgeführten Komplexe sind in Heptan praktisch unlöslich. Für den Komplex KF·2Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> wurde schon früher die Beobachtung gemacht<sup>1a)</sup>, daß er von Benzol bei 80° nach dem Gleichgewicht (1) in den 1:1-Komplex KF·Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und freies Diäthylberyllium gespalten wird.



Da der 1:1-Komplex in Benzol schwer löslich ist, kann man durch Spaltung des 1:2-Komplexes mit heißem Benzol zu ätherfreiem reinem Diäthylberyllium gelangen.

Tab. 3. Verhalten der Komplexe gegen Benzol bei 80°

Nr.	Komplex	Bemerkungen
1	KF·2Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1:1-Komplex fällt aus; Gleichgewicht nach (1)
2	RbF·2Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1:1-Komplex fällt aus; im Benzol RbF·3Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
3	CsF·2Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	feste Phase Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> :CsF = 1.5:1; Benzolphase Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> :CsF = 2.5:1
4	KCN·4Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Komplex löst sich in Benzol
5	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> F·2Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2 Phasen; in Benzolphase kein Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
6	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl·2Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2 Phasen
7	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Cl·2Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2 Phasen; in Benzolphase Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> :NR <sub>4</sub> Cl~4:1
8	[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> )]F·2Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2 Phasen; in Benzolphase kein Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
9	[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> )]Cl·2Be(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2 Phasen

Analog werden auch die entsprechenden RbF- und CsF-Komplexe von heißem Benzol gespalten (Tab. 3). Dabei wird  $\text{RbF} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  nach Gl. (2) quantitativ in den ausfallenden 1 : 1-Komplex gespalten, während in der Benzolphase der Komplex  $\text{RbF} \cdot 3\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  gelöst ist.



$\text{CsF} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  wird unter den im Versuchsteil angegebenen Bedingungen nicht so weitgehend gespalten. Die feste Phase enthält einen Komplex der Zusammensetzung  $\text{CsF} \cdot 1.5\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , während in der Benzolphase  $\text{CsF} \cdot 2.5\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  gelöst ist.

Analog werden die Komplexe  $\text{NR}_4\text{X} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , mit  $\text{NR}_4\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  oder  $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)]\text{Cl}$ , von heißem Benzol gespalten, wobei jedoch zwei flüssige Phasen entstehen. Die beiden Phasen enthalten aber keine stöchiometrisch definierten Verbindungen. Je nach der Menge des verwendeten Benzols wird der 1 : 2-Komplex in eine schwerere, in Benzol unlösliche, um  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ärmere Substanz  $\text{NR}_4\text{X} \cdot n\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ( $n < 2$ ) und eine in Benzol lösliche Substanz mit  $n > 2$  zerlegt.

Die quartären Ammoniumfluorid-Komplexe Nr. 5 und 8 der Tab. 3 sind dagegen so stabil, daß sie von Benzol bei  $80^\circ$  nicht zerlegt werden. Die untere Phase enthält den unveränderten 1 : 2-Komplex.

Dem Bundeswissenschaftsministerium, dem Fonds der Chemie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

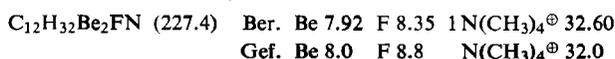
Diäthylberyllium wurde nach der Literatur hergestellt<sup>3)</sup> und hatte meist einen Gehalt von 7% Diäthyläther. Die im folgenden angegebenen mMol an eingesetztem Diäthylberyllium beziehen sich auf den Gehalt an reinem  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Die Tetraalkylammoniumfluoride  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{F}$ ,  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{F}$  und  $[\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)]\text{F}$  wurden ebenfalls nach der Literatur aus  $\text{R}_4\text{NX} + \text{HF}$  (Darstellungsweg A)<sup>4)</sup> hergestellt.

Die analytische Bestimmung von Be, Halogen und  $[\text{NR}_4]^\oplus$  kann einer früheren Arbeit entnommen werden<sup>1a)</sup>.

Alle Operationen wurden unter reinem  $\text{N}_2$  oder Argon im geschlossenen System ausgeführt.

1.  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F} \cdot 2\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (Tab. 1, Nr. 7): Zu 3.9 g  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (58 mMol) wurden bei Raumtemperatur portionsweise 1.84 g (20 mMol) scharf getrocknetes  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{F}$  gegeben und dann unter Rühren die Temperatur langsam auf  $40^\circ$  erhöht. Nachdem das Salz vollständig gelöst war, wurde der Äther bei  $20^\circ$  i. Hochvak. abgepumpt, wobei das Reaktionsprodukt langsam kristallin wurde. Es wurde gepulvert, 3 mal mit je 30 ccm Heptan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. quantitativ. Die Substanz schmilzt unscharf zwischen  $80-90^\circ$  unter leichter Gasentwicklung und erstarrt beim Abkühlen bei  $88^\circ$ .



4) Siemens-Schuckertwerke AG., Berlin und Erlangen (Erf. G. Urban und R. Dötzer), D. A. S. 1191813.

2.  $N(CH_3)_4F \cdot Be(C_2H_5)_2$ : 5 g des vorstehenden 1:2-Komplexes wurden 4 Stdn. auf 110° erhitzt, anschließend das abgespaltene  $Be(C_2H_5)_2$  i. Hochvak. abdestilliert, der Rückstand 3 mal mit je 30 ccm Heptan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die Verbindung konnte nicht kristallisiert erhalten werden.

$C_8H_{22}BeFN$  (160.3) Ber. Be 5.62 F 11.84  $1N(CH_3)_4^{\oplus}$  46.26  
Gef. Be 5.50 F 12.3  $N(CH_3)_4^{\oplus}$  45.7

3.  $N(CH_3)_4Cl \cdot 2Be(C_2H_5)_2$  (Tab. 1, Nr. 4): Zu 13.1 g *Diäthylberyllium* (182 mMol) wurden unter Rühren portionsweise (50% bei 50° und dann der Rest bei 70°) 9.95 g (91 mMol)  $N(CH_3)_4Cl$  gegeben. Die zunächst aufgetretenen zwei Phasen verschwanden gegen Ende der Reaktion. Nach Abpumpen des Äthers i. Hochvak. wurde die farblose Flüssigkeit bei Raumtemperatur 3 mal mit 30 ccm Heptan gewaschen und dann i. Hochvak. getrocknet. Ausb. praktisch quantitativ.

$C_{12}H_{32}Be_2ClN$  (243.9) Ber. Be 7.38 Cl 14.53  $1N(CH_3)_4^{\oplus}$  30.40  
Gef. Be 7.20 Cl 15.3  $N(CH_3)_4^{\oplus}$  28.5

4.  $N(CH_3)_4Cl \cdot Be(C_2H_5)_2$ : Analog zu Versuch 3. wurden zunächst 13.1 g *Diäthylberyllium* (182 mMol) mit 10.62 g (97 mMol)  $N(CH_3)_4Cl$  umgesetzt und aufgearbeitet. Die erhaltene zähflüssige Substanz wurde jetzt aber 3 Tage stehengelassen, wobei sich ein gallertartiger, weißer Bodenkörper abschied. Die überstehende klare Flüssigkeit wurde dekantiert, der Bodenkörper 3 mal mit je 10 ccm Heptan gewaschen und dann i. Hochvak. getrocknet.

$C_8H_{22}BeClN$  (176.7) Ber. Be 5.09 Cl 20.06 Gef. Be 5.6 Cl 19.05

5.  $[N(CH_3)_3(C_6H_5CH_2)]F \cdot 2Be(C_2H_5)_2$  (Tab. 1, Nr. 8): Zu 8.98 g *Diäthylberyllium* (124 mMol) in 7 ccm Heptan wurden portionsweise bei zunächst  $-10^\circ$  10.52 g (62.5 mMol)  $[N(CH_3)_3(C_6H_5CH_2)]F$  gegeben, unter Rühren die Temperatur in einer Stde. auf 50° erhöht und noch weitere 2 Stdn. gerührt. Vom ausgefallenen Komplex wurden Heptan und Äther i. Hochvak. abgezogen, der Rückstand 3 mal mit 20 ccm Heptan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. praktisch quantitativ.

$C_{18}H_{26}Be_2FN$  (303.5) Ber. Be 5.94 F 6.26 Gef. Be 6.5 F 7.7

6.  $[N(CH_3)_3(C_6H_5CH_2)]Cl \cdot 2Be(C_2H_5)_2$  (Tab. 1, Nr. 6): Zu 5.1 g *Diäthylberyllium* (70.5 mMol) wurden unter Rühren portionsweise 5.35 g (29 mMol)  $[N(CH_3)_3(C_6H_5CH_2)]Cl$  gegeben und gegen Ende der Reaktion auf 50° erwärmt, wobei die zunächst vorhandene zweite Phase verschwand. Nach Abpumpen des Äthers i. Hochvak. wurde die zähe Flüssigkeit 4 mal mit 20 ccm Heptan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. praktisch quantitativ.

$C_{18}H_{36}Be_2ClN$  (320.0) Ber. Be 5.63 Cl 11.08  $1[N(C_6H_5CH_2)(CH_3)_3]^{\oplus}$  46.95  
Gef. Be 5.28 Cl 10.54  $[N(C_6H_5CH_2)(CH_3)_3]^{\oplus}$  46.0

7.  $RbF \cdot Be(C_2H_5)_2$ : 4.3 g (18 mMol)  $RbF \cdot 2Be(C_2H_5)_2$ <sup>1a)</sup> wurden mit 25 ccm Benzol 6 Stdn. bei 80° gerührt, wobei eine weiße Substanz ausfiel. Nach Dekantieren des Benzols wurde die ausgefallene Substanz nochmals mit 25 ccm Benzol bei 80° 6 Stdn. durchgerührt, das Benzol dekantiert, der Rückstand 2 mal mit 25 ccm Heptan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.54 g (100% nach Gl. (2)).

$C_4H_{10}BeFRb$  (171.2) Ber. Be 5.25 F 11.07 Rb 49.80 Gef. Be 5.32 F 11.1 Rb 48.9

Die Substanz ist in Benzol, Tetrahydrofuran und Äther unlöslich.

8.  $RbF \cdot 3Be(C_2H_5)_2$ : Von den vereinigten Benzollösungen des Versuches 7. wurde das Benzol i. Vak. abgezogen. Es blieben 2.7 g einer weißen kristallinen Substanz zurück, welche sich in Benzol, Äther und Tetrahydrofuran löste.

$C_{12}H_{30}Be_3FRb$  (305.9)    Ber. Be 8.83 F 6.21 Rb 27.94    Gef. Be 8.35 F 6.25 Rb 26.9

*Thermische Spaltung der Komplexe mit Benzol:* Ungefähr 5 g des betreffenden Komplexes wurden mit 25 ccm Benzol 6 Stdn. bei 80° gerührt, das Benzol dann dekantiert, der Rückstand erneut mit 25 ccm Benzol 6 Stdn. bei 80° durchgerührt, das Benzol abermals dekantiert, der Rückstand 2 mal mit je 25 ccm Heptan gewaschen und dann i. Hochvak. getrocknet und analysiert. Von den vereinten Benzollösungen wurde in einer Probe das Benzol i. Vak. abgezogen und der Rückstand analysiert sowie von einer anderen Probe die Analyse direkt mit der Benzollösung durchgeführt. [296/66]

---