

ihrer Sicherheit auch nur annähernd mit der elektrostatischen Theorie vergleichen ließen, kann man die Einführung der *outer orbitals* in die *Paulingsche Theorie* bisher nur als eine etwas künstliche Rettungsmaßnahme bezeichnen, während im Gegensatz dazu aus den angeführten Betrachtungen im Rahmen der elektrostatischen Theorie die Erklärung derartiger Komplextypen zwangsläufig und ohne weitere Zusatzannahmen folgt.

Da z. B. in der Reihe der dreiwertigen Ionen der Übergangsmetalle der ersten Achtzehnerperiode die Ionenradien nur unwesentlich variieren, ist im Rahmen der elementaren *Magnusschen Theorie* nicht zu verstehen, weshalb z. B. Komplexe des Ti^{3+} offensichtlich weniger stabil sind, als solche des Cr^{3+} . Daß die *Magnussche Theorie* diesen Umstand nicht erklären kann, hängt damit zusammen, daß bei ihr speziell die Zentralionen streng kugelsymmetrische Gebilde sind. Das ist nun, wie die erweiterte elektrostatische Theorie zeigt, genau genommen gar nicht der Fall. Ionen mit nicht aufgefüllter d-Schale besitzen höhere elektrische Momente und wir haben zeigen können, daß die Wechselwirkung dieser höheren Momente mit dem Ligandenfeld eine zusätzliche Stabilisierung der Komplexe über das durch die *Magnussche Theorie* bedingte Ausmaß bedeutet, wobei dieser Zusatzbetrag an Bindungsenergie dann in sehr individueller Weise von der Elektronenzahl beim Zentralion abhängt. So ist die besondere Stabilität der Chrom(III)-Komplexe verständlich. Auch das Zustandekommen anomaler Koordinationstypen, für das die *Magnussche Theorie* keine Erklärung hat, kann auf der Grundlage der elektrostatischen Theorie verstanden werden.

Auch bei der Deutung der paramagnetischen Resonanzmessungen³⁵⁾ schließlich hat sich gezeigt, daß die auf dem elektrostatischen Modell basierende Theorie die Erscheinungen befriedigend wiedergibt, während von der *Paulingschen Theorie* aus zunächst keine befriedigende Erklärung für diese Erscheinungen gefunden werden kann.

G. Schlußfolgerungen

Die ausführliche Diskussion der beiden Komplexmodelle und der Theorien, die auf diesen Modellen basieren, sollte zeigen, daß eindeutige Schlüsse aus qualitativ bekannten physikalischen Eigenschaften auf die Bindungsart in sehr vielen Fällen nicht möglich sind. Es ist also insbes. nicht möglich, aus dem magnetischen Verhalten einer Komplex-

³⁵⁾ B. Bleany, J. physic. Chem. 57, 508 [1953]; B. Bleany u. Stevens, Rep. Progr. Physics 16, 108 [1953]; A. Abragam u. M. H. L. Pryce, Proc. Roy. Soc. [London] 206 A, 164, 173 [1953]; J. H. E. Griffith, J. Owen u. I. M. Ward, ebenda 219 A, 526 [1953]; S. A. Altschuler, J. exp. theoret. Physik (russ.) 28, (1), 38, 49 [1955].

Zuschriften

Über Fluoro...onium-Verbindungen¹⁾

Von Prof. Dr. F. SEEL und Dipl.-Chem. O. DETMER
Laboratorium für anorganische Chemie der T. H. Stuttgart

Tertiäre Chloride aus $SiCl_4$, $SeCl_4$, PCl_5 einerseits und $AlCl_3$, $PtCl_4$, $SbCl_5$ usw. andererseits können als Chlоро...onium-Verbindungen aufgefaßt werden²⁾). So ist $PCl_5 \cdot AlCl_3$ als $PCl_4^+ \cdot AlCl_4^-$ und $SiCl_4 \cdot SbCl_5$ als $SiCl_3^+ \cdot SbCl_6^-$ zu betrachten (über $PCl_4^+ \cdot PF_6^-$ vgl.³⁾). Den Chlоро...onium-Verbindungen lassen sich Fluoro...onium-Salze gegenüberstellen, mit deren Untersuchung wir vor zwei Jahren begonnen haben⁴⁾). Es handelt sich um Verbindungen aus Schwefel-, Selen- und Tellurtetrafluorid, Thionyltetrafluorid, Chlor- und Bromtrifluorid sowie Jodheptafluorid einerseits und Bortrifluorid, Arsen- und Antimonpentafluorid (auch Schwefeltetraoxyd) andererseits. Typische Vertreter sind $SF_3^+ \cdot BF_4^-$ (= $SF_4 \cdot BF_3$), $OSF_3^+ \cdot AsF_6^-$ (= $OSF_4 \cdot AsF_5$), $CIF_2^+ \cdot SbF_6^-$ (= $CIF_3 \cdot SbF_5$), $JF_6^+ \cdot AsF_6^-$ (= $JF_7 \cdot AsF_5$). (Die Additionsprodukte mit SO_3 sind als Fluoro...onium-fluorsulfonate anzusehen). Daß es sich um salzartige Verbindungen handelt, läßt sich schon deswegen vermuten, weil die Produkte aus gasförmigen bzw. flüssigen Komponenten, so insbes. die Fluoroarsenate und Fluoantimonate, schwerflüchtig sind. In geeigneten Lösungsmitteln sind die Ver-

bindung auf die in ihr vorliegenden Bindungsverhältnisse zu schließen. Das magnetische Bindungskriterium, das in der vergangenen Entwicklung eine so große Rolle gespielt hat, ist also hinfällig und man muß sich klar machen, daß Schlüsse, die man mit Hilfe des magnetischen Kriteriums zieht, im allgemeinen nicht stichhaltig sein werden. Da aber auch die chemischen Erscheinungen im wesentlichen durch Energiegrößen bestimmt werden, und zwar im Bereich der Gleichgewichte durch Reaktions- und damit Bindungsenergien und im Bereich der Kinetik durch Aktivierungsenergien, ist auch aus dem chemischen Verhalten in Anbetracht der fundamentalen Bedeutung des Variationsprinzips (Abschnitt D) ein eindeutiger Schluß auf die Bindungsverhältnisse nicht möglich. In der Vergangenheit hatte man sich daran gewöhnt, stabile Verbindungen als kovalent und weniger stabile als elektrovalent anzusehen. Das ist aber eine durch nichts begründete Gewohnheit.

Anstatt also die Terminologie der Komplexchemie auf einer theoretischen Unterscheidung zwischen Bindungsarten aufzubauen, kann es in Anbetracht der geschilderten Umstände heute nur sinnvoll sein, an Hand einwandfreier experimentell verifizierbarer Kriterien eine Klasseneinteilung der Verbindungen vorzunehmen. Die Frage nach den Bindungsverhältnissen erfordert dann jeweils sehr eingehende Untersuchungen. Bei solchen Untersuchungen ist aber grundsätzlich das Variationsprinzip der Quantentheorie zu bedenken und im Auge zu behalten, daß jedenfalls aus mehr oder weniger qualitativen experimentellen Tatsachen ein Schluß auf die Bindungsart nicht möglich ist.

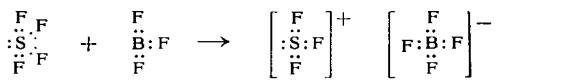
Verschieden von dieser prinzipiellen Frage ist die Frage nach einer praktischen Theorie. Hierzu können wir in Anbetracht der Entwicklung der letzten zehn Jahre feststellen, daß nach Abschnitt D jedenfalls in den im Bereich der Komplexchemie in überwiegender Zahl vorkommenden Mischfällen es sinnvoller ist, die analytisch vergleichsweise primitive erweiterte elektrostatische Theorie, die im gleichen Bereich ebenso gut oder schlecht zuständig ist wie die *Paulingsche Theorie*, in deren Rahmen schon die einfachsten Probleme analytisch nicht mehr bewältigt werden können, zu verwenden. Erst in den Fällen, in denen die elektrostatische Theorie versagt, wird man praktisch zu einer Theorie greifen müssen, bei der die Mitbeteiligung kovalenter Valenzstrukturen wesentlich berücksichtigt wird.

Eingegangen am 13. Dezember 1957 [A 852]

bindungen stromleitend (so z. B. $ClF_3 \cdot SbF_5$ in flüssigem Chlortrifluorid). Die Stabilität der Fluoro...onium-fluoro...ate nimmt in der Reihenfolge Fluoborat < Fluoarsenat < Fluantomonat zu. Bei Raumtemperatur zeigen Fluoarsenate und -antimonate keinen wesentlichen Zersetzungsdruk, während z. B. das Oxofluosulfonium-fluoborat vollkommen in OSF_4 und BF_3 gespalten ist. Besonders angenehm zu handhabende Substanzen sind die im Vakuum bei 50 bis 60 °C gut sublimierenden Fluoarsenate.

Die Fluoro...onium-Salze zeigen erwartungsgemäß viele chemische Eigenschaften ihrer Komponenten. So ist die Reaktivität des Chlortrifluorids in den Verbindungen $ClF_2^+ \cdot AsF_6^-$ und $ClF_2^+ \cdot SbF_6^-$, die sich mit vielen Stoffen explosionsartig oder mit Feuerscheinungen – z. B. mit KF unter Aufglühen – umsetzen, kaum gemindert. Präparativ ist bedeutsam, daß sich durch die Fluoro...onium-Salzbildung, gasförmige Fluor-Verbindungen, wie SF_4 , OSF_4 , SeF_4 , CIF_3 , JF , als beständige feste Stoffe speichern lassen. Mit Alkalifluorid kann das Kation-bildende Fluorid wieder entbunden werden ($SF_3^+ \cdot BF_4^- + K^+ \rightarrow SF_4 + K^+ \cdot BF_4^-$). Da Sulfuryl-, Thionyl- und Schwefel-hexafluorid keine Fluoro...onium-Salze bilden, können Schwefeltetrafluorid und Thionyltetrafluorid von diesen mit Borfluorid abgetrennt werden. Auf Grund der Labilität des Fluars im Kation ergeben sich viele Möglichkeiten für Umsetzungen, über die später berichtet werden soll.

Ursache der Fluoro...onium-Salzbildung ist offensichtlich der Umstand, daß Elektronen-Öktetts oder -Duodezets gegenüber Gruppierungen von 6, 10 oder 14 Valenzelektronen bevorzugt sind:



Eingegangen am 3. März 1958 [Z 585]

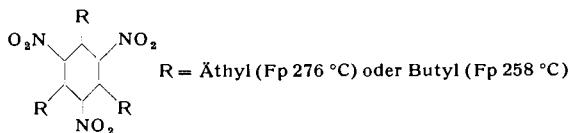
¹⁾ Über Fluorosulfonium- und Oxofluorosulfonium-Salze wurde am 18. Febr. 1957 im anorgan.-chem. Kolloquium der Freien Universität Berlin berichtet. — ²⁾ W. L. Groeneveld, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 71, 1152 [1952]. — ³⁾ L. Kolditz, Z. anorg. allg. Chem. 284, 144 [1956]. — ⁴⁾ Zu Beginn unserer Untersuchungen waren die Verbindungen $\text{BrF}_2^+\text{SbF}_6^-$, $\text{BrF}_2^+\text{AuF}_6^-$ (A. A. Woolf u. H. J. Emeleus, J. chem. Soc. [London] 1949, 2865; A. G. Sharpe, ebenda 1949, 2901), $\text{SeF}_4^+\text{SO}_4^-$, $(\text{SeF}_4^+)_2\text{VOF}_6^-$ (R. D. Peacock, ebenda 1953, 3617) bekannt. Inzwischen sind unabhängig von uns die Koordinationsverbindungen der Tetrafluoride der Schwefelgruppe auch von N. Bartlett u. P. L. Robinson (Chem. and Ind. 1956, 1351) dargestellt worden.

Umsetzung von Trinitrobenzol mit Grignard-Reagentien

Von Dr. TH. SEVERIN

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg-L.

Läßt man auf sym.-Trinitrobenzol in ätherischer Lösung Alkylmagnesiumbromid in geringem Überschuß einwirken, so erhält man einen gelblichen Niederschlag. Bei anschließender Zersetzung mit verd. wässriger Essigsäure scheiden sich aus der zunächst klaren ätherischen Phase nach mehrstündigem Stehenlassen farblose Kristallnadeln ab, die sich durch Umkristallisieren aus Alkohol reinigen lassen. Es sind 1,3,5-Trialkyl-2,4,6-trinitro-cyclohexane (Elementaranalyse; UV-Spektrum, Maximum unter 220 m μ ; IR-Spektren deuten auf aliphatische Nitro-Gruppen).



Bisher war bei Umsetzungen von Grignard-Reagentien mit aromatischen Nitro-Verbindungen stets ein Angriff des Alkylmagnesiumhalogenids an der Nitro-Gruppe beobachtet worden, und es wurden Amine und Hydroxylamine isoliert¹⁾.

Eingegangen am 24. Februar 1958 [Z 579]

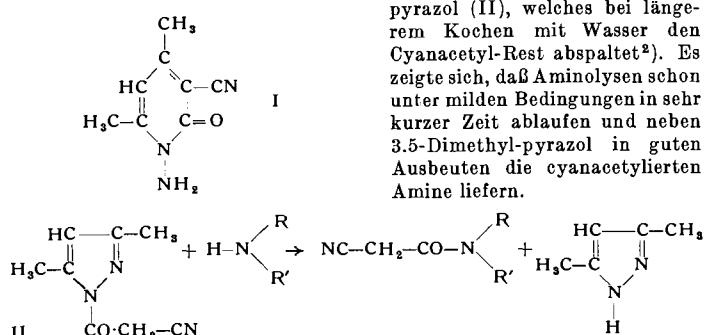
¹⁾ M. S. Kharasch u. O. Reinmuth: Grignard Reactions of Non-metallic Substances, Prentice-Hall, Inc., New York 1954.

Cyan-acethydrazid zur Darstellung von Stickstoff-Heterocyclen, II

1-Acy1-3,5-dimethyl-pyrazole als Acylierungsmittel

Von Prof. Dr. W. RIED und Dipl.-Chem. B. SCHLEIMER¹⁾
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Cyan-acethydrazid gibt mit Acetylacetone im basischen Milieu das N-Aminopyridon (I), im sauren 1-Cyan-acetyl-3,5-dimethylpyrazol (II), welches bei längeren Kochen mit Wasser den Cyanacetyl-Rest abspaltet²⁾. Es zeigte sich, daß Aminolyse schon unter milden Bedingungen in sehr kurzer Zeit ablaufen und neben 3,5-Dimethyl-pyrazol in guten Ausbeuten die cyanacetylierten Amine liefern.



Wir konnten (vgl. Tab. 1) Cyanacetyl-Derivate von Aminen und selbst von Hydraziden herstellen, welche nach anderen Verfahren entweder überhaupt nicht oder aber in wesentlich geringerer Ausbeute erhalten werden. Berücksichtigt man noch, daß II eine gut haltbare Verbindung darstellt, die sehr leicht und in guter Ausbeute aus Cyanessigester, Hydrazinhydrat und Acetylacetone zugänglich ist, so ist der präparative Vorteil des neuen Verfahrens offensichtlich.

Cyanacetyl-Verbindung	Fp °C	% d.Th.	Ausb. n. and. Verff.
N,N'-bis-(Cyanacetyl)-o-phenylen-diamin	229,5–230	45	—
2-Cyanacetamido-pyridin	160–161	65	— ³⁾
4-Cyanacetamido-antipyrin	225–226	85	—
N,N-bis-(Cyanäthyl)-cyanacetamid	122,5–123	70	—
β -Cyanacetyl-phenylhydrazin	105–106	60	33 % ⁴⁾ bzw. 55 %
α,β -bis-(Cyanacet)-hydrazid	195–196	78	16 % ⁴⁾
β -Thioglycyl-cyanacethydrazid	196–197,5	80	—
α -Cyanacetyl-benzaldehyd-phenylhydrazone	201,5–203	40	—

Tabelle 1

Die Cyanacetylierungen wurden in siedendem Äther oder Benzol ausgeführt, in einigen Fällen erwies sich auch Eisessig bei Zimmertemperatur als vorteilhaft; Reaktionsdauer 10 bis 60 min.

Aber auch andere Säurereste R sind so auf Amine und Hydrazide übertragbar. Entspr. 1-Acy1-3,5-dimethyl-pyrazole wurden durch Kondensation der Säurehydrazide mit Acetylacetone in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von HCl auf ebenfalls einfachste Weise dargestellt (vgl. Tab. 2). Über Versuche in der Pyrazolon-Reihe sowie mit anderweitig substituierten Pyrazolen wird noch berichtet werden.

R =	Fp bzw. Kp °C
$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CN}^{\text{2})}$	118–121
$-\text{CO}-\text{CH}_3^{\text{6})}$	Kp ₁₂ mm 70
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5^{\text{6})}$	Kp ₁₂ mm 158
$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	56,5–58
$-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2-\text{(p)}$	121,5–122,5
$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{SH}$	118–119,5
$-\text{CO}-\text{NH}_2^{\text{6})}$	112–113
$-\text{CS}-\text{NH}_2^{\text{6})}$	97–98

Tabelle 2

Eingegangen am 21. Februar 1958 [Z 576]

- ¹⁾ B. Schleimer, Teil der Dissertation, Univers. Frankfurt/M., 1958. — ²⁾ W. Ried u. A. Meyer, Chem. Ber. 90, 2841 [1957]. — ³⁾ C. F. H. Allen, J. van Allan u. C. V. Wilson, J. Amer. chem. Soc. 66, 1805 [1944]. — ⁴⁾ A. Weißberger u. H. D. Porter, ebenda 65, 52 [1943]. — ⁵⁾ F. Seidel u. Mitarbeiter, Ber. disch. chem. Ges. 68B, 1913 [1935]. — ⁶⁾ F. L. Scott, J. org. Chemistry 1957, 820; diese Arbeit bestätigt unsere Versuchsergebnisse in der Reihe der Pyrazol-N-carbonamide.

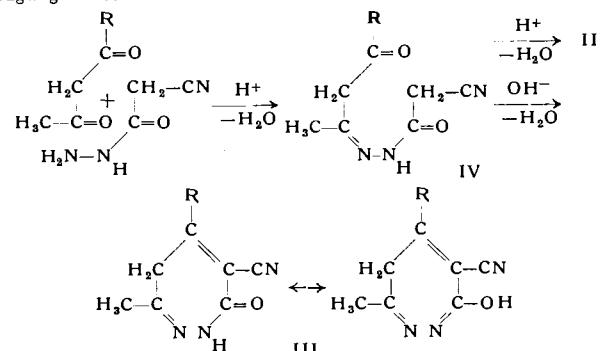
Cyan-acethydrazid zur Darstellung von Stickstoff-Heterocyclen, III

Heterocyclische 7-Ringe durch Umsetzung von 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen mit Cyan-acethydrazid

Von Prof. Dr. W. RIED und E.-U. KÖCHER¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Die Kondensation von Cyan-acethydrazid mit Acetylacetone gibt die in der vorstehenden Zuschrift geschilderten Produkte I und II²⁾, jedoch nicht den 7-Ring III. Dieser sollte u. a. wie folgt zugänglich sein:



Versuche, das Mono-cyan-acetylhydrazon des Acetylacetons (IV) darzustellen, waren in alkoholischer Lösung bei Gegenwart weniger Tropfen Essigsäure erfolgreich. Durch Nachbehandlung