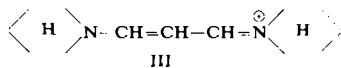


Im Fall von Trimethincyaninen, die in einer halb-cis-Konfiguration fixiert sind, haben Scheibe et al. *f*-Werte zwischen 0,45 bis 0,55 festgestellt. Nach dem zweidimensionalen Elektronengasmodell finden wir bei Mitberücksichtigung des Elektronegativitätsunterschiedes von N und C den Wert 0,81. Die noch bestehenden Differenzen zwischen theoretischen und experimentellen *f*-Werten dürften zum Teil darauf beruhen, daß die Lösungsmittelkorrektur der empirischen *f*-Werte nach Onsager nur eine grobe Näherung darstellt [6]; zum Teil werden sie auf das Vorhandensein aromatischer Ringe an den Enden der Cyaninkette zurückzuführen sein, die in der theoretischen Betrachtung vernachlässigt sind. Im Fall der von Scheibe et al. diskutierten Verbindung III, in der solche Gruppen fehlen, stimmt der beobachtete *f*-Wert (1,00)



mit dem nach dem zweidimensionalen Elektronengasmodell berechneten Wert (1,05) praktisch überein, und der Wert ist größer als der *f*-Wert jedes anderen der untersuchten all-trans-Trimethincyanine. Nach Scheibe et al. stimmen die nach dem Elektronengasmodell berechneten Absolutwerte der Oszillatorenstärken nur zufällig mit den experimentellen Werten überein. Wir haben jedoch an einer großen Zahl von Verbindungen mit starken Bändern festgestellt, daß die nach dem Elektronengasmodell berechneten Oszillatorenstärken selten um mehr als 20 % von den experimentellen Werten abweichen [7], während die nach der MO-Methode berechneten *f*-Werte im allgemeinen um den Faktor 3 bis 5 zu groß sind [8].

Eingegangen am 17. Oktober 1961 [Z 178]

- [1] G. Scheibe, H. J. Friedrich u. G. Hohlneicher, *Angew. Chem.* 73, 383 (1961).
- [2] H. Kuhn, *Helv. chim. Acta* 34, 1308 (1951).
- [3] H. Kuhn, *J. chem. Physics* 29, 958 (1958).
- [4] H. Kuhn, *Angew. Chem.* 71, 93 (1959); *Fortschr. d. Chemie organ. Naturstoffe* 17, 404 (1959); H. Kuhn, W. Huber, G. Henschig, H. Martin, F. Schäfer u. F. Bär, *J. chem. Physics* 32, 467 (1960).
- [5] G. Scheibe, *Privatmitteilung*.
- [6] Vgl. W. Huber, G. Simon u. H. Kuhn, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [7] H. Kuhn, W. Huber u. F. Bär, *Calcul des Fonctions d'Onde Moleculaire*, Edit. Centre National Recherche Sci., Paris 1958, Seite 179; W. Huber, H. Kuhn u. W. Huber, *Helv. chim. Acta* 36, 1597 (1953).
- [8] Vgl. C. Sandorfy: *Die Elektronenspektren in der theoretischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1961, S. 106.

Neue Stickstoff-Jod-Verbindungen

Von Doz. Dr. J. Jander, Dipl.-Chem. U. Engelhardt und Dipl.-Chem. G. Weber

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg., Anorganische Abteilung

Für eine bereits beobachtete [1, 2], rote N-J-Verbindung haben wir ein neues Darstellungsverfahren gefunden: Sie entsteht aus wenig J_2 ($\leq 0,1$ g) und einem Überschuß von flüssigem NH_3 bei $78^\circ C$ neben NH_4J als schwerlöslicher, feinverteilter Stoff. Die Umwandlung in das bei Verwendung von mehr J_2 (≥ 5 g) direkt entstehende, grüne $NJ_3 \cdot 3NH_3$ [1, 3] erfolgt unter Durchlaufen rostroter, brauner und grünbrauner Zwischenstufen. Der rote Stoff wird nach der Isolierung beim Abpumpen von NH_3 im Hochvakuum zwischen -105 und $-90^\circ C$ schwarz (der Vorgang ist reversibel) und besitzt dann ein N:J-Verhältnis von 1. IR-Aufnahmen zur Strukturaufklärung sind im Gange.

Das braune $NJ_3 \cdot NH_3$ [1] liefert: 1. Bei $-75^\circ C$ mit überschüssigem CH_3NH_2 über eine unlösliche, tiefgrüne Zwischenstufe orangegelbes $CH_3NJ_2 \cdot CH_3NH_2$, wie Analyse und IR-Spektrum zeigen. 2. Bei $-75^\circ C$ mit überschüssigem $(CH_3)_2NH$

das schon auf anderem Wege [4] hergestellte, gelbe $(CH_3)_2NJ$. 3. Bei $-40^\circ C$ mit überschüssigem Pyridin eine dunkelgrüne Lösung, die nach dem Abpumpen des Pyridins bei $-25^\circ C$ $NJ_3 \cdot NH_3$ zurückliefert.

Eingegangen am 26. Oktober 1961 [Z 182]

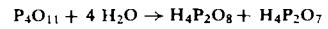
- [1] J. Jander u. E. Schmid, *Z. anorg. allg. Chem.* 304, 307 (1960).
- [2] J. Jander u. E. Schmid, *Angew. Chem.* 71, 31 (1959).
- [3] J. Jander u. E. Schmid, *Z. anorg. allg. Chem.* 292, 178 (1957).
- [4] F. Raschig, *Liebigs Ann. Chem.* 230, 223 (1885).

Die Konstitution des Phosphorperoxyds

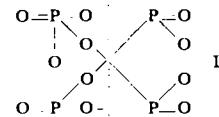
Von Prof. Dr. Peter W. Schenk und Dipl.-Chem. H. Vietzke

Institut für Anorganische Chemie
der Freien Universität Berlin

Das in der Glimmentladung dargestellte violette Phosphorperoxyd [1] besteht aus einer violetten instabilen und einer farblosen, bis etwa $120^\circ C$ stabilen Form. Beide Substanzen geben mit Wasser ausschließlich Peroxydiphosphorsäure, jedoch kein H_2O_2 und keine Peroxymonophosphorsäure. Die violette Form ist offenbar radikalischer Natur, der farblosen kommt die Formel P_4O_{11} zu. Mit Wasser entsteht außer $H_4P_2O_8$ noch $H_4P_2O_7$ nach



wie papierchromatographisch nachgewiesen wurde. Da P_4O_{11} nicht rein dargestellt werden konnte, findet man stets die Umsetzungsprodukte des P_4O_{10} mit Wasser, nämlich Tetrametaphosphorsäure. Diese bildet nach Thilo und Wieker [2] das Hauptreaktionsprodukt des P_4O_{10} mit Wasser, da die beiden gegenüberliegenden Kanten des P_4O_{10} -Tetraeders zuerst aufgebrochen werden, wie Thilo und Wieker begründet haben.



Bei der von uns für das P_4O_{11} angenommenen Struktur I werden alle der $P-O-O-P$ -Bindung benachbarten $P-O-P$ -Bindungen durch die $O-O$ -Gruppe polarisiert und damit leichter hydrolysierbar als die in Formel I links stehende, der $P-O-O-P$ -Kante gegenüberliegende $P-O-P$ -Bindung. Diese bleibt somit bei der Reaktion mit Wasser im $H_4P_2O_7$ erhalten.

Eingegangen am 30. November 1961 [Z 179]

- [1] P. W. Schenk u. H. Platz, *Naturwissenschaften* 24, 651 (1936); H. Rehaag, *Z. anorg. allg. Chem.* 233, 403 (1937).
- [2] E. Thilo u. H. Wieker, *Z. anorg. allg. Chem.* 277, 27 (1954).

Löslichkeit von Helium in Lithiumsilicatschmelzen

Von Priv.-Doz. Dr. H. Scholze und Dipl.-Chem. H.-O. Mulfinger

Max-Planck-Institut für Silikatforschung Würzburg

Die Struktur des Glases wird wesentlich durch die Struktur der Glasschmelze bestimmt, deren Untersuchung auch über die Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in Glasschmelzen möglich sein muß. Es wurde deshalb auch die Löslichkeit von He bei $1400^\circ C$ in zwei Lithiumsilicat-Schmelzen gemessen. Dabei ergab sich für Schmelze 1 mit 20,0 Mol-% Li_2O ein Ostwaldscher Löslichkeitskoeffizient von $k_1 = 0,0252$ und für Schmelze 2 mit 24,8 Mol-% Li_2O von $k_2 = 0,0200$. Mit steigendem Li_2O -Gehalt nimmt also die He-Löslichkeit ab.

Die aus den Angaben von Bockris et al. [1] berechneten Molvolumina MV der Glasschmelzen, wobei jedes Mol genau zwei Sauerstoffe enthält, sind mit $MV_1 = 27,67 \text{ cm}^3$ und mit $MV_2 = 27,86 \text{ cm}^3$ nahezu konstant und zeigen, daß die Li^+ -

Ionen in die in der Schmelze vorhandenen Hohlräume eingebaut werden. (Das Molvolumen für reines SiO_2 -Glas beträgt $27,30 \text{ cm}^3$.) Nimmt man an, daß die He-Löslichkeit nur vom Hohlräumvolumen abhängig ist, dann muß die beobachtete Abnahme der Löslichkeit dem Volumen der zusätzlichen Li^+ -Ionen entsprechen, d. h. man kann aus der Löslichkeitsabnahme den Ionenradius des Li^+ -Ions berechnen. Mit einer Abnahme der He-Löslichkeit von $k_1 \text{MV}_1 - k_2 \text{MV}_2 = 0,140 \text{ cm}^3$ und einer Zunahme von $0,749 \cdot 10^{-3} \text{ Li}^+$ -Ionen (pro Molvolumen) ergibt sich für das Li^+ -Ion ein Ionenradius von $0,76 \text{\AA}$, der in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben über den Li^+ -Ionenradius steht, was obige Annahme über den Mechanismus der He-Löslichkeit bestätigt und Aussagen über das Hohlräumvolumen der Glasschmelzen erlaubt.

Über die Meßmethode und weitere Messungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Eingegangen am 4. Dezember 1961 [Z 188]

[1] J. O'M. Bockris, J. W. Tomlinson u. J. L. White, Trans. Far. Soc. 52, 299 (1956).

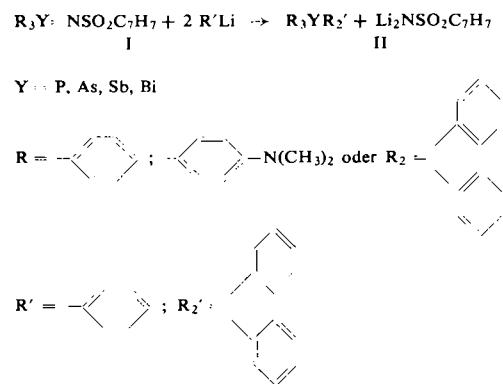
Pentaaryl-Derivate der Elemente der 5. Hauptgruppe

Von Prof. Dr. G. Wittig und Dr. D. Hellwinkel

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Die Phosphoran-Synthese von *G. Wittig* und *E. Kochendörfer*, die auf der Umsetzung von Triarylphosphinphenylimin-Derivaten mit zwei Äquivalenten Aryllithium beruht [1], lässt sich nicht auf die Arsen-Reihe übertragen, da Triphenylarsin und Analoge mit Phenylazid nicht reagieren.

Man stellte fest, daß sich auch Triphenyl-p-toluolsulfonylimin-Derivate (I), die bei Einwirkung von Chloramin T auf Triphenylarsin und Analoge entstehen [2], in guter Ausbeute zu den zugehörigen Pentaaryl-Verbindungen II umsetzen lassen.



Über die Chemie der Bis-diphenyl-phenyl-phosphorane [1], -arsorane und -stiborane wird eine umfassende Veröffentlichung vorbereitet. Eingegangen am 12. Dezember 1961. [Z 1811]

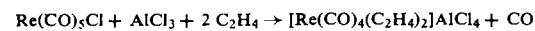
[1] G. Wittig u. E. Kochendörfer, *Angew. Chem.* 70, 506 (1958).
 [2] F. G. Mann u. E. L. Chaplin, *J. chem. Soc. (London)* 1937, 530, 535.

Rhenium(I)-tetra-carbonyl-di-äthylen-Kation

Von Prof. Dr. E. O. Fischer und Dr. K. Öfele

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Im Anschluß an unsere Arbeiten über bisher unbekannte Äthylen- π -Komplexe mit Mn [1], Fe [2], Mo [2], W [2] und Cr [3] erhielten wir als ersten solchen Komplex mit Rhenium unter ~ 250 atm C₂H₄-Druck bei 45 °C in Cyclohexan gemäß



das farblose, diamagnetische $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^{+}$ -Kation, das bei der Hydrolyse als schwerlösliches Hexafluorophosphat abgefangen wurde. Das aus Aceton/Äther umkristallisierte, durch Totalanalyse gesicherte Komplexsalz $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]\text{PF}_6$ zeigt im IR-Spektrum CO-Banden bei 2146, 2053 und 2016 cm^{-1} , sowie die $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Schwingung bei 1539 cm^{-1} gegenüber 1541 cm^{-1} (Korr.) [1b] bei $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{C}_2\text{H}_4]\text{AlCl}_4$. Das in D_2O gelöste Kation gibt nur ein Protonensignal bei $\tau = 6,6$ (TMS als äußerer Standard) [4]. Wir schließen auf einen oktaedrischen $\text{Re}(\text{l})$ -Durchdringungskomplex, bei dem gemäß den drei auftretenden CO-Banden cis-Stellung der π -gebundenen C_2H_4 -Liganden vorliegen muß [5].

Da sich trans-PtCl₂(C₂H₄)₂ [6] bereits oberhalb $\sim 6^{\circ}\text{C}$ zerstetzt, liegt hier erstmals ein stabiler Di-äthylen-metallkomplex vor.

Eingegangen am 12. Dezember 1961 [Z 180]

- [1] a) *H. P. Kögler u. E. O. Fischer*, *Z. Naturforsch.* **15b**, 676 (1960); b) *E. O. Fischer u. K. Öfele*, *Angew. Chem.* **73**, 581 (1961).
 - [2] *E. O. Fischer u. K. Fichtel*, *Chem. Ber.* **94**, 1200 (1961).
 - [3] *E. O. Fischer u. P. Kuzel*, *Z. Naturforsch.* **16b**, 475 (1961).
 - [4] Untersuchungen von *H. Keller*.
 - [5] Untersuchungen von *H. P. Fritz*.
 - [6] *J. Chatt u. R. G. Wilkins*, *J. chem. Soc. (London)* **1952**, 2622.

Umlagerung eines Cyclopropan-Derivats in eine heterocyclische Siebenring-Verbindung

Von Prof. Dr. Emanuel Vogel und Dipl.-Chem. R. Erb
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

cis-1,2-Divinylcyclopropan isomerisiert sich bereits bei seiner Bildung (80°C) unter Cope-Umlagerung zum Cycloheptadien-(1,4) [1], während das trans-Isomere erst beim Erhitzen auf 190°C in Cycloheptadien-(1,4) übergeht [2], da es die sterischen Voraussetzungen für den cyclischen Übergangszustand der Cope-Umlagerung nicht erfüllt. Die Vermutung lag nahe, daß Cyclopropan-Verbindungen, die sich vom cis-1,2-Divinylcyclopropan durch Ersatz einer Vinylgruppe gegen eine andere Doppelbindungsfunktion, z. B. $-\text{N}=\text{C}-\text{O}$, $>\text{C}-\text{N}$ - oder $>\text{C}=\text{O}$, ableiten, eine der Cope-Umlagerung analoge Valenzisomerisierung einzugehen vermögen.

Die Umsetzung von Diazoessigsäureäthylester (1 Mol) mit überschüssigem Butadien (6 Mol) bei 100–110°C (8 Std.) liefert mit 80-proz. Ausbeute 2-Vinylcyclopropan-carbonsäureäthylester (I), cis-: trans-Form – 45:55. Das Gemisch wurde in cis- und trans-2-Vinylcyclopropan-carbonsäureazid (II) übergeführt und die Azide bei 80°C in Benzol dem Curtius-Abbau unterworfen. Dabei entstanden zwei Produkte der Zusammensetzung C_6H_7ON : eine feste Substanz (V), F_p – 48–50°C (32 %) bezogen auf die Gesamtmenge der isomeren Säurechloride, und eine Flüssigkeit (VI), $Kp_{165} = 85$ –86°C, $n_{D}^{20} = 1.4630$ (33 %).

