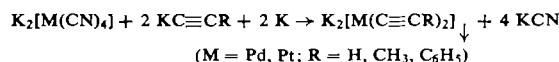
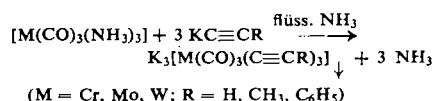


konnten schließlich einige Dialkyl-argentate(I) bzw. -aurate(I) isoliert werden.

Durch Umsetzung von Alkali-acetylidien in flüss. NH<sub>3</sub> mit K<sub>2</sub>[Pd(CN)<sub>4</sub>] bzw. K<sub>2</sub>[Pt(SCN)<sub>4</sub>] lassen sich komplexe Acetylde des Typs cis-Ba[Pd(CN)<sub>2</sub>(C≡CR)<sub>2</sub>] bzw. K<sub>2</sub>[Pt(C≡CR)<sub>4</sub>] rein darstellen, die diamagnetisch sind und zweifellos plan gebaute Anionen enthalten. Durch Reduktion acetylid-haltiger Lösungen der Tetracyano-Komplexe von Pd(II) und Pt(II) in flüss. NH<sub>3</sub> mittels Kalium werden gemäß



diamagnetische gelbe kristalline Dialkyl-Komplexe von Pd(0) und Pt(0) gefällt, die nicht explosiv, jedoch pyrophor sind. Die besondere Fähigkeit von Alkinyl-Liganden zur Stabilisierung niedriger Oxydationsstufen des zentralen Metallatoms wird ferner durch die Umsetzung



unterstrichen, die zur Reindarstellung der diamagnetischen Kaliumtricarbonyl-trialkylmetallate(0) von Cr, Mo und W führt. [VB 574]

### Röntgenstrukturanalysen phenyl-substituierter Acetylen-Verbindungen von Elementen der fünften Hauptgruppe

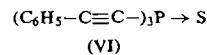
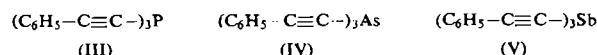
*D. Mootz, Braunschweig*

Chemisches Kolloquium Braunschweig, am 19. Februar 1962

Es wurde berichtet über den Stand röntgenographischer Kristallstrukturaufklärungen an den Verbindungen.

Das Molekül von I besitzt ein Symmetriezentrum. III, IV und V sind isomorph; die Moleküle weisen dreizählige Ro-

tationssymmetrie, eine pyramidenförmige Gestalt und propellerartige Ringverdrehungen auf. Die Moleküle von VI und evtl. auch von II liegen in allgemeinen Punktlagen und besitzen daher im Kristall nicht notwendig eine bestimmte Eigensymmetrie.



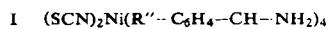
Erste Phasenansätze wurden mit der Schweratommethode z.T. in Verbindung mit Patterson-Synthesen gewonnen. Verfeinerungen mit Fourier-Synthesen erbrachten für I im wesentlichen eine intramolekulare Anordnung der Atome auf zwei Ebenen, wobei die vier Benzolringe paarweise zwei anähernd planare Teilstrukturen bilden, deren jede die Gruppierung As-C≡C-As in der Mitte enthält. Die durch diese Anordnung mögliche Mesomerie gibt sich auch in einem gewissen Ausgleich der Bindungslängen zu erkennen.

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen bei III, IV und V vor. Die Ringe drehen in die Pyramidenmantelflächen hinein, so daß drei planare Teilstrukturen entstehen. Jede Ebene enthält das Heteroatom mit zwei Acetylen-Gruppen und einem Benzolring. Auch die Bindungslängen deuten wieder auf eine durch diese Anordnung erreichte erhöhte Mesomeriefähigkeit des Moleküls.

*H. Hartmann* und Mitarbeiter schlossen aus der schwachen Basizität dieser Verbindungen auf eine weitgehende Einbeziehung des sog. freien Elektronenpaars am Heteroatom in Resonanzzustände des gesamten Moleküls, was mit den geschilderten röntgenographischen Ergebnissen gut übereinstimmt. [VB 573]

## RUNDSCHEAUF

**Isomere Monoalkylbenzole trennen durch Clathratbildung mit Ni-Komplexen** de Raditzky et al. Auch Di- und Tri-alkylbenzole sind leicht trennbar. Die gut zugänglichen Ni-Komplexe besitzen Formel I. Bei Zugabe von gleichen Mengen o-, m-, p-Xylo zu einer Lösung von I in Wasser wurde jeweils



R'

R' = H-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>; n = 1-6. R'' = H-, CH<sub>3</sub>-, F-, Cl-, Br-, J-,

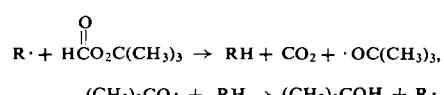
R'' kann in o-, m-, p-Stellung stehen.

eine Komponente selektiv eingeschlossen (mehr als 60%). Der Kohlenwasserstoffgehalt der Clathrate liegt zwischen 10 % und 20 %. Die Selektivität der Clathratbildung kann durch die Wirkung des induktiven Effektes der Substituenten R' und R'' erklärt werden. Auch sterische Effekte spielen eine Rolle. Die Methode wurde zur Trennung von Petroleumfraktionen angewandt. / Ind. Engng. Chem., Process Design and Development 1, 10 (1962) / -Re. [Rd 91]

**Die Übertragung dünnenschicht-chromatographischer Trennungen auf den Säulenmaßstab** gelingt durch horizontale Chromatographie im Cellophanschlauch. *H. Dahn* und *H. Fuchs* prüften für die Dünnenschicht-Chromatographie geeignete, gipsfreie Adsorbentien mit Hilfe eines Stempels in Dialyseschläuche und chromatographierten horizontal unter Verwendung eines speziellen Fließmitteltanks. An 40 bis 45 cm langen Kieselgel- oder Aluminiumoxydsäulen vom Durchmesser 3,6 cm lassen sich etwa 250-300 mg Substanzgemisch

trennen. Die Substanzzonen findet man durch Betrachten im sichtbaren oder UV-Licht (für das der Cellophanschlauch durchlässig ist), eventuell unter Zumischung von Leuchtmitteln zur Säulenfüllung. Bei Verwendung wenig flüchtiger Fließmittel können R<sub>F</sub>-Werte von der Schicht unmittelbar auf die Säule übertragen werden. Die substanzhaltigen Zonen erhält man einfach durch Zerschneiden des Chromatogramms. / Helv. chim. Acta 45, 261 (1962) / -Ra. [Rd 92]

**Tert.-Butylperoxyformiat, ein sehr beständiges Peroxyd**, synthetisierte *R. E. Pincock*. Die Verbindung, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, Kp<sub>24</sub> 41°C, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,3973, wird durch Reaktion von tert.-Butylhydroperoxyd mit Formylfluorid in Äther bei 0°C rein erhalten. Sie zerfällt sich in Chlorbenzol nach einer Reaktion 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von 70 min bei 140,8°C, wobei als Spaltprodukte 45 % CO<sub>2</sub>, 33 % Ameisensäure und durch Addition von Formyloxy-Radikalen an das Lösungsmittel gebildete Verbindungen auftreten. In Cumol verläuft die Zersetzung dreifach rascher mit verstärkter CO<sub>2</sub>-Bildung (86 %). Diese erhöhte Zersetzung beruht anscheinend auf der Einwirkung vom Lösungsmittel abgeleiteter Radikale auf den Aldehydwasserstoff des tert.-Butylperoxyformiats:



/ J. Amer. chem. Soc. 84, 312 (1962) / --Ma. [Rd 85]