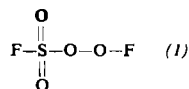


Sulfuryl-fluorid-fluorperoxyd

Von Dr. R. Gatti, Dr. E. H. Staricco, Dr. J. E. Sicre
und Prof. Dr. H. J. Schumacher

Instituto Superiro de Investigaciones, Facultad de Química
y Farmacia Universidad Nacional de La Plata (Argentinien)

Bestrahlt man bei Zimmertemperatur ein Gemisch von Fluor-
monoxyd und Schwefeltrioxyd mit Licht der Wellenlänge
365 mμ, so bildet sich nahezu quantitativ Sulfuryl-fluorid-
fluorperoxyd (1).



(1) entsteht durch stufenweise Anlagerung je eines Fluor-
atoms und eines FO-Radikales, die primär durch Photolyse
des Fluormonoxydes gebildet werden, an ein Schwefel-
trioxyd-Molekül. Intermediär bildet sich das Radikal FSO₃·.
Die Quantenausbeute der Reaktion ist 1,0 Molekül/hv.

(1) ist eine schwach gelb-grüne Flüssigkeit von Siedepunkt
0°C; log p(Torr) = 6,781 - $\frac{1063}{T}$. Es ist unterhalb etwa 50°C
thermisch stabil. Sein IR-Spektrum, sein Verhalten in neu-
traler Lösung sowie der gemessene Oxydationswert gegen-
über einer neutralen wässrigen KJ-Lösung zeigen, daß ihm
die angegebene Struktur zukommt.

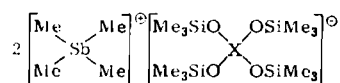
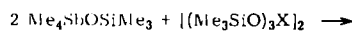
Eingegangen am 8. Oktober 1962 [Z 399]

Heterosiliconate mit antimonorganischem Kation [1]

Von Dr. H. Schmidbaur

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/L.

Durch Umsetzung von Alkaliorganosilanolaten mit Organo-
siloxo-Verbindungen dreiwertiger Metalle [2] haben wir neu-
artige Heterosiliconat-Anionen dargestellt, deren monomeres
Siloxanskelett den Bausteinen der polymeren Feldspäte ent-
spricht. Es gelang uns jetzt Salze zu synthetisieren, in denen
diese mit organischen Gruppen abgesättigten Bruchstücke
des Feldspatgitters metallorganischen Kationen gegenüber-
stehen. Heptamethyl-stibiosiloxan [3] reagiert mit äquivalen-
ten Mengen Tris-trimethyl-siloxo-aluminium, -gallium oder
-eisen in CCl₄-Lösung bereits bei Raumtemperatur und es
scheiden sich wohnausgebildete Kristalle von Tetramethyl-
stibonium-tetrakis-trimethylsiloxo-alanat, -gallanat oder -fer-
rat ab:



(Me = Methyl. X = Al, Ga, Fe). Tabelle 1 zeigt die phy-
sikalischen Daten der gut luftbeständigen und in organischen

Tabelle 1. Stibonium-heterosiliconate

	Fp [°C]	Subl.-Temp./Torr	Farbe
[Me ₄ Sb] ⁺ [Al(OSiMe ₃) ₄] ⁻ (1)	180,5	180 °/1	farblos
[Me ₄ Sb] ⁺ [Ga(OSiMe ₃) ₄] ⁻ (2)	190,5	190 °/1	farblos
[Me ₄ Sb] ⁺ [Fe(OSiMe ₃) ₄] ⁻ (3)	193	190 °/1	gelblich

Lösungsmitteln löslichen Verbindungen. Daraus konnte zu-
nächst auf einen komplexen homöopolaren Aufbau geschlos-
sen werden.

¹H-NMR-spektren und Röntgenstrukturanalysen beweisen
aber den rein ionischen Aufbau der neuen Heterosiliconate.
(1) und (2) zeigen je zwei scharfe NMR-Signale (Integral-
verhältnisse 1:3), was die Gleichwertigkeit aller vier Methyl-
gruppen am Antimon und aller vier Siloxygruppen am Alu-
minium bzw. Gallium eindeutig nachweist [4]. Die Dimen-
sionen der Kristallelementarzellen und die Symmetriever-
hältnisse der isomorph ortho-rhombisch gebauten Verbin-
dungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt [5]. Eine zweidi-
mensionale Kristallanalyse von (1) zeigte den Aufbau aus

Tabelle 2. Elementarzellen und Symmetrieverhältnisse [5]

	a[Å]	b[Å]	c[Å]	U[Å ³]	d _{gem.}	d _{ber.}	Z	Raum- gruppe
(1)	13,41 ₂	11,88 ₄	9,89 ₉	1578	1,17	1,191	2	P _{mmn} *
(2)	13,45 ₀	11,93 ₆	9,86 ₉	1584	1,26	1,275	2	P _{mmn}
(3)	13,50 ₈	11,95 ₃	9,81 ₆	1585	1,25	1,246	2	P _{mmn}

ideal tetraedrisch gebauten Tetramethylstibonium-Kationen
und Tetrakis-trimethylsiloxo-alanat-Anionen nahezu glei-
cher Größe. Die Bindungsabstände berechneten sich zu
Sb-C 2,20, Al-O 1,79, Si-O 1,56 und Si-C 1,88 Å. Der
Winkel Al-O-Si beträgt 147°, alle anderen Winkel sind fast
reine Tetraederwinkel. Die Bindungslängen und -winkel des
neuartigen Organosilico-aluminat-Anions entsprechen damit
fast genau den Abmessungen von rein anorganischen Alkali-
alumosilicaten und von Quarz [5].

Eingegangen am 12. November 1962 [Z 400]

[1] Über Organometalloxane, XI., X. Mitt. H. Schmidbaur u. M.
Schmidt, Angew. Chemie 74, 589 (1962).

[2] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, Angew. Chem. 74, 328 (1962);
74, 589 (1962); J. Amer. chem. Soc. 84, 3600 (1962).

[3] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, Angew. Chem. 73, 655 (1961).

[4] Varian A 60, Konz. 0,4% in CS₂ und CCl₄, TMS als int.
Standard. (3) ist paramagnetisch.

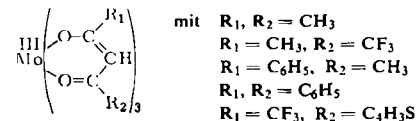
[5] Dr. P. J. Wheatley, Monsanto Research S.A., Zürich, sind wir
für die Ausföhrung dieser Untersuchungen zu großem Dank ver-
pflichtet. Ausföhrl. Publik. im J. Chem. Soc. (London).

Molybdän(III)-Komplexverbindungen mit 1,3-Diketonen

Von Dipl.-Chem. K. Christ und Prof. Dr. H. L. Schläfer

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Frankfurt/M.

Wir haben folgende Innerkomplexe des III-wertigen Molyb-
däns dargestellt:



Verwendet wurden die Diketone: (1) Acetylaceton [1], (2)
Trifluoracetylaceton, (3) Benzoylaceton, (4) Dibenzoylme-
than, (5) Thenoyltrifluoraceton.

(1) und (2) wurden in wäßriger methanolischer Lösung mit
K₃[Mo^{III}Cl₆] unter Abpufferung der entstehenden Säure mit
Ammoniumacetat bei Zimmertemperatur umgesetzt. Die
Verbindungen fallen nach längerem Stehen aus. Molybdän-
(III)-trisacetylacetonat wurde aus einem Gemisch von n-
Hexan/Tetrahydrofuran(2:1) und Molybdän(III)-tristrifluor-
acetylacetonat aus n-Hexan umkristallisiert.

Bei (3), (4) und (5) treten Lösungsschwierigkeiten auf. Man kann sie umgehen, indem man ein ternäres Gemisch von Dioxan/Methanol/Wasser als Reaktionsmedium und $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ als Ausgangsprodukt verwendet. Die betr. Verbindungen konnten durch längeres intensives Rühren bei Zimmertemperatur und anschließendes Eindampfen im Vakuum erhalten werden. Sie sind tief braunrot bis schwarz. Sie lösen sich in organischen Solventien wie Benzol, Tetrahydrofuran, CCl_4 und teilweise in n-Hexan intensiv schwarzrot. An der Luft erhitzen sich einige der Verbindungen spontan. Mit zunehmender Größe des organischen Liganden wächst die Neigung dabei zu verteern.

Alle Operationen müssen unter höchstgereinigtem Stickstoff vorgenommen werden. Die Lösungsmitteln sind sorgfältig von Spuren von gelöstem Sauerstoff zu befreien. Eine ausführliche Beschreibung der Darstellung mit den Resultaten von optischen und magnetischen Untersuchungen wird demnächst folgen.

Eingegangen am 7. Dezember 1962 [Z 410]

[1] Molybdän(III)-trisacetylacetonat ist, wie uns soeben bekannt wurde, auch von M. L. Larson u. F. W. Moore (J. inorg. Chem. 1, 856 (1962) dargestellt worden.

Nitridhalogenide des Bariums

Von Prof. Dr. P. Ehrlich, Dr. Ernst Koch und Dipl.-Chem. V. Ullrich

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Gießen

In Fortführung einer früheren Arbeit [1] über die Nitridchloride der Erdalkalimetalle, in der der Existenznachweis der Verbindungen Ca_2NCl und Ba_2NCl erbracht worden ist, wurden die Systeme $\text{Ba}_3\text{N}_2/\text{BaBr}_2$ und $\text{Ba}_3\text{N}_2/\text{BaJ}_2$ untersucht. Bei Schmelzversuchen von BaBr_2 und Ba-Metall im Molverhältnis 1:3 in Gegenwart von Stickstoff wurde ein schwarzglänzendes Produkt erhalten, das als die bisher unbekannte Verbindung Ba_2NBr charakterisiert werden konnte. Im Zustandsdiagramm des Systems $\text{Ba}_3\text{N}_2/\text{BaBr}_2$ zeichnet sie sich durch ein Schmelzpunktsmaximum bei 920°C aus. Die beiden Eutektika liegen bei 19 Mol% Ba_3N_2 und 610°C bzw. bei 87 Mol% Ba_3N_2 und 828°C .

Im Zustandsdiagramm des Systems $\text{Ba}_3\text{N}_2/\text{BaJ}_2$ existiert nur ein Schmelzpunktsmaximum bei 10 Mol% Ba_3N_2 und 810°C mit den zugehörigen Eutektika bei 2 Mol% Ba_3N_2 und 692°C bzw. bei 20 Mol% Ba_3N_2 und 660°C . Ein Produkt mit 10 Mol% Ba_3N_2 kristallisiert in hellgelben, verfilzten feinen Nadeln, besitzt eigene Röntgeninterferenzen und ist damit als Verbindung durch die Formel Ba_6NJ_9 zu beschreiben. Ba_2NBr und Ba_6NJ_9 verwittern bereits an Luft.

Eingegangen am 7. Dezember 1962 [Z 407]

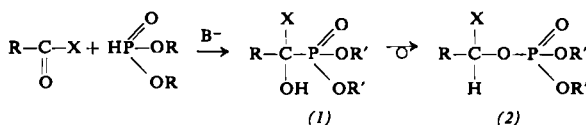
[1] P. Ehrlich u. W. Deißmann, Angew. Chem. 70, 656 (1958).

Synthese aromatisch oder heterocyclisch substituierter Alkene aus Ketonen

Von Dr. U. Hasserodt und Prof. Dr. F. Korte

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H. Schloß Birlinghoven

Die basenkatalysierte Anlagerung von Dialkylphosphiten an Ketone liefert im allgem. α -Hydroxyphosphonsäuredialkylester (1) [1]. In gewissen Fällen ($\text{X} = \text{CCl}_3$, $\text{CO}-\text{CH}_3$) [2]



wurden jedoch die durch Umlagerung entstandenen Phosphorsäureester (2) oder deren Folgeprodukte ($\text{X} = \text{CCl}_3$), die Enolphosphate, isoliert.

Wir fanden nun, daß die α -Hydroxyphosphonat-Phosphat-Umlagerung in Gegenwart katalytischer Mengen Basen auch stattfindet, wenn X ein aromatischer Rest ist. Die entstandenen Phosphorsäureester sind jedoch nur schwer zu fassen, wenn R C-H-Bindungen in α -Stellung zur C=O-Gruppe enthält. Sie sind dann äußerst unbeständig und spalten bei Zimmertemperatur langsam, bei der Destillation unter vermindertem Druck beträchtliche Mengen Dialkylphosphat unter Bildung des zugehörigen Olefins ab. Bei der im folgenden gegebenen Arbeitsvorschrift werden nur die Olefine isoliert:

Äquimolare Mengen p-Chloracetophenon und Diäthylphosphit werden mit 3–10 Mol% NaNH_2 versetzt, wobei darauf geachtet werden muß, daß die Temperatur 50°C nicht überschreitet. Der Kolbeninhalt verfestigt sich unter Bildung des α -Hydroxyphosphonats (1); $\text{Fp} = 113^\circ\text{C}$. Es wird dann 90 min auf 140°C gehalten. Während dieser Zeit sinkt der pH-Wert auf etwa 3. Nach Lösen in Wasser wird mehrmals mit Cyclohexan extrahiert und durch Destillation der organischen Phasen gaschromatographisch einheitliches p-Cl-Styrol in 60% Ausbeute erhalten.

Auf die gleiche Weise wurden aus Acetophenon Styrol (71%), aus p-Bromacetophenon p-Br-Styrol (60%), aus 2-Acetylthiophen 2-Vinylthiophen (56%) und aus Benzyl-phenylketon Stilben (81%) erhalten.

Eingegangen am 11. Dezember 1962 [Z 408]

[1] V. S. Abramov, Zhur. Obschei Khim. 22, 647 (1952), C. A. 47, 5351 (1953).

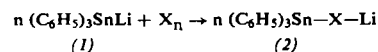
[2] W. Lorenz, A. Henglein u. G. Schrader, J. Amer. chem. Soc. 77, 2554 (1955); S. J. Fitch u. K. Moedritzer, ibid. 84, 1876 (1962); L. A. R. Hall, C. E. Stephens u. J. J. Drysdale, ibid. 79, 1768 (1957); V. A. Kukhtin, V. S. Abramov u. K. M. Orekhova, Proc. Acad. Sci. USSR 128, 903 (1959).

Abbau von Schwefel, Selen und Tellur mit Lithium-triphenylstannan

Von Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. K. F. Thom und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/L.

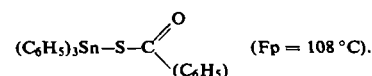
Lithium-triphenylstannan, $\text{Li}-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [1], konnten wir neben Lithiumchlorid leicht aus Triphenylchlorstannan und Lithium in Tetrahydrofuran erhalten. Es eignet sich sehr gut als nucleophiles Agens zum stufenweisen Abbau von Schwefel, Selen und Tellur, der in Tetrahydrofuran bereits bei Raumtemperatur abläuft.



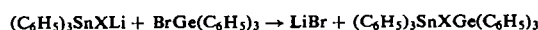
(X = S, Se, Te)

Reines Monochalkogenid (2) ist sehr schwer zu isolieren und entsteht nur, wenn (1) in großem Überschuß vorhanden ist (stöchiometrische Ausgangsmengen führen zu einem Gemisch von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}_n\text{Li}$).

Die luft- und temperatur-empfindlichen Lösungen von (2) (Kondensation zu Li_2S und Thioäther) sind sehr reaktionsfähig. So bilden sie mit Triphenylchlorstannan in guten Ausbeuten Hexaphenyldizinsulfid, Hexaphenyldizinselenid und Hexaphenyldizintellurid ($\text{Fp} = 148^\circ\text{C}$). Mit Benzoylchlorid bildet die Schwefelverbindung leicht Triphenylzinnthiobenzoessäureester



Nach



entstehen aus (2) und Triphenylbromgerman bzw. Triphenylchloplumban z. B. die Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnSGe}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$