

Beim Erhitzen der Diazide (3) und (4) auf 210 °C spaltet nur aus einer der beiden Azidgruppen Stickstoff ab. Neben polymeren Harzen entstehen Salze, welche die unersetzenen Azidgruppen enthalten, und zwar Ammoniumazid aus (3) und Diäthylammoniumazid aus (4).

Eingegangen am 24. Februar 1964 [Z 676]

[1] Beiträge zur Chemie der Bor-Azide, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 64 (1963).

[2] P. I. Paetzold, unveröffentlicht.

[3] P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 47 (1963).

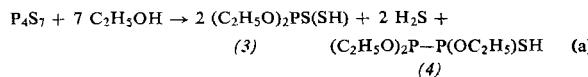
[4] P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 53 (1963).

Zur Alkoholyse des Phosphorsulfids P_4S_7

Von Dipl.-Chem. H. Petschik und Prof. Dr. E. Steger

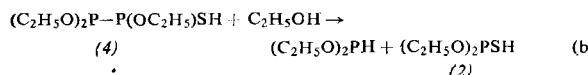
Institut für Anorganische und Anorganisch-technische Chemie und Institut für Spezielle Analytische Chemie der Technischen Universität Dresden

Als Alkoholyseprodukte von P_4S_7 wurden die Ester $(RO)_2PSSH$, $(RO)_2PSH$ und $(RO)_2PS(SR)$ neben H_2S und etwas PH_3 beschrieben [1]. Das Kernresonanz-Spektrum des Reaktionsgemisches aus P_4S_7 und n-Butanol zeigt 9 Signale [2]. Wir setzten P_4S_7 bei $\approx 20^\circ C$ in CS_2 mit Äthanol um und untersuchten die Gemische nach dünnssichtchromatographischer Trennung quantitativ. $(C_2H_5O)_2PS(SC_2H_5)$ (1) und $(C_2H_5O)_2PSH$ (2) erwiesen sich als Sekundärprodukte. Weil nach unseren Versuchen P_4S_7 angenehrt 2 S als H_2S abspaltet, $(C_2H_5O)_2PS(SH)$ (3) durch das IR-Spektrum sofort nachweisbar ist und anfangs rund die Hälfte des in Lösung gegangenen Phosphors enthält, betrachten wir als Primärvorgang:



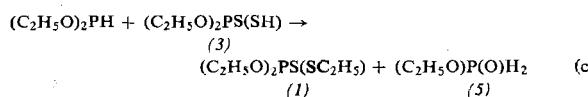
(4)

Thio-diphosphorsäure-triäthylester (4), von dem vorerst nur Position auf dem Chromatogramm, Wasserempfindlichkeit und starkes Reduktionsvermögen bekannt sind, zerfällt in wenigen Stunden. Gleichzeitig steigt der Anteil von (2), bis knapp ein Viertel des Gesamtphosphors als (2) vorliegt. (1) erreicht erst nach 1–2 Tagen diesen Wert. Bei der Spaltung von (4) muß daher ein Stoff entstehen, der (3) zu (1) alkyliert [Äthanol reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit (1)]. Auf Grund von Chromatogrammen und IR-Spektren nehmen wir die Umsetzungen (b) und (c) an:



(4)

(2)



(3)

(1)

(5)

Das als unbeständig bei Zimmertemperatur beschriebene [3] $(C_2H_5O)P(O)H_2$ (5) läßt die Bildung von PH_3 verstehen; der in dieser Form gefundene Anteil von 5–7 % [4] des Gesamtphosphors steht im Einklang mit dem aus (5) zu erwartenden Höchstwert von 8,33 %. Das andere Disproportionierungsprodukt, $(C_2H_5O)_2POH$ (6), liegt in den meisten beschriebenen Präparaten von (2) unerkannt als Beimengung vor: $n_D^{20} < 1,4695$ [1,5], IR-Banden bei 550 und 1270 cm^{-1} [6]. (6) kann durch Ausschütteln mit Wasser aus (2) entfernt werden; durch Destillation sind (2) und (6) schwer zu trennen. Wir erhielten so etwa 98-proz. $(C_2H_5O)_2PSH$ (2), $K_p = 72,5^\circ C / 13,5$ Torr, mit dem angegebenen Brechungsindex.

Bei der Alkoholyse anwesendes Wasser wandelt (4) in stärker polare Substanz um; die Ausbeute an (2) sinkt. Dies fällt bei der Methanolyse besonders auf, weil die vollständige Ver-

esterung des $(CH_3O)_2PS(SH)$ durch überschüssiges Methanol Wasser liefert.

In wechselnder Ausbeute (bis zu 6 %) entstand bei der Alkoholyse von P_4S_7 ein grellgelber, feinpulviger Stoff mit $P:S \approx 1:1$, der allem Anschein nach mit dem $(PS)_x$ von Kuchen und Beckers [7] identisch ist. Diesen gelben Stoff, vielleicht vermischt mit nicht umgesetztem P_4S_7 , scheinen manche Autoren für Schwefel gehalten zu haben [5,8].

Eingegangen am 18. Februar 1964 [Z 681]

[1] M. I. Kabatschnik u. T. A. Masstrjukowa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1952, 727.

[2] K. Moedritzer u. J. R. Van Wazer, J. inorg. nuclear Chem. 25, 683 (1963).

[3] M. I. Kabatschnik, A. E. Schipow u. T. A. Masstrjukowa, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1960, 196.

[4] T. A. Masstrjukowa, persönliche Mitteilung.

[5] R. A. Mc Ivor, G. D. Mc Carthy u. G. A. Grant, Canad. J. Chem. 34, 1819 (1956).

[6] R. A. Mc Ivor, G. A. Grant u. C. E. Hubley, Canad. J. Chem. 34, 1611 (1956).

[7] W. Kuchen u. H. G. Beckers, Angew. Chem. 71, 163 (1959).

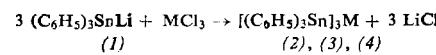
[8] G. Schrader, W. Lorenz u. R. Mühlmann, Angew. Chem. 70, 690 (1958).

Tris-triphenylzinn-arsin, -stibin und -bismutin

Von Dr. H. Schumann und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Tropft man bei Raumtemperatur unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß stöchiometrische Mengen Lithium-triphenylstannan (1) [1], gelöst in Tetrahydrofuran, langsam zu intensiv gerührten Lösungen von Arsentrichlorid, Antimontrichlorid oder Wismuttrichlorid im gleichen Lösungsmittel, dann entstehen in guten Ausbeuten (ca. 80 %) Tris-triphenylzinn-arsin (2), Tris-triphenylzinn-stibin (3) bzw. Tris-triphenylzinn-bismutin (4). Sie werden isoliert, indem man nach Abzug des Lösungsmittels aus Pentan umkristallisiert.



M = As, Sb, Bi

(1) darf nie im Überschuß vorliegen, da sonst sekundäre Spaltungsreaktionen eintreten.

(2), (3) und (4) sind farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Festkörper; $F_p = 212-216^\circ C$, $214-215^\circ C$ bzw. Zers.-P. = $138-142^\circ C$.

Bei Verwendung organosubstituierter Metallhalogenide an Stelle der reinen Trichloride erhält man leicht Organozinn-Verbindungen von As, Sb und Bi. $(CH_3)_3Sn-As(C_6H_5)_2$, der erste Vertreter dieses Typs, wurde von anderer Seite, allerdings auf komplizierterem Weg, dargestellt [2].

Eingegangen am 28. Februar 1964 [Z 683]

[1] G. Wittig u. J. F. Meyer, Liebigs Ann. Chem. 571, 167 (1951); H. Schumann, K. F. Thom u. M. Schmidt, J. organometallic Chem. 1, 167 (1963).

[2] K. Jones u. M. F. Lappert, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 22.

Hydrogenfluorid-Gläser

Von Dr. J. Schröder

Philips Zentrale Laboratorium GmbH., Aachen

In den Systemen Metallfluorid/Fluorwasserstoff existieren über weite Konzentrationsbereiche stabile Glasphasen. Es gelang uns, klare, stabile Gläser aus Fluorwasserstoff und folgenden reinen oder in beliebigen Mengenverhältnissen mit-

einander gemischten Fluoriden zu erschmelzen (siehe Tabelle 1): Fluoride der Metalle der zweiten und dritten Haupt- und Nebengruppe, der Lanthanide, einiger Actinide, sowie ZrF_4 , HfF_4 , PbF_2 und BiF_3 . Alle übrigen festen Metallfluoride können diesen Gläsern zugesetzt werden. Auch können Phosphate über große Konzentrationsbereiche eingebaut werden.

Tabelle 1. Zusammensetzung der Hydrogenfluorid-Gläser.

Glas-Nr.	Metall-fluorid	[Mol-%]	HF [Mol-%]	Glas-Nr.	Metall-fluorid	[Mol-%]	HF [Mol-%]
1	MgF_2	76	24	15	MgF_2	11	44
2	CaF_2	81	19		BaF_2	6	
3	SrF_2	74	26		LaF_3	11	
4	BaF_2	67	33		GaF_3	22	
5	PbF_2	42	58	16	LaF_3	31	38
6	YF_3	64	36		GaF_3	31	
7	LaF_3	84	16	17	GaF_3	20	60
8	LaF_3	67	33		ThF_4	20	
9	AlF_3	63	37	18	MgF_2	35	30
10	GaF_3	57	43		PbF_2	35	
11	BiF_3	70	30	19	MgF_2	18	28
12	ZrF_4	53	47		SrF_2	4	
13	ThF_4	45	55		BaF_2	28	
14	ThF_4	12	88		PbF_2	4	
					LaF_3	4	
					BiF_3	14	

Durch Zusatz der Fluoride einiger Übergangselemente sowie durch thermische Behandlung kann man glasig-kristalline Materialien aus diesen Gläsern erhalten.

Der Fluorwasserstoff ist in diesen Gläsern fester gebunden als in anderen Verbindungen, was wahrscheinlich auf die Bildung sehr starker F—H—F-Brücken zurückzuführen ist.

Die Glasphasen sind über große Konzentrationsbereiche stabil. Zusammensetzungen mit weniger als 20 Mol-% Fluorwasserstoff und nur einem Metallfluorid ergeben schon recht stabile Gläser, die kaum zur Kristallisation neigen.

Die meisten Hydrogenfluorid-Gläser sind nicht giftig. Sie sind fast alle an der Luft beständig und widerstehen zum Teil sogar einer mehrstündigen Behandlung mit siedendem Wasser. Einige Hydrogenfluorid-Gläser haben einen extrem kleinen Brechungsindex ($n_d < 1,27$), einige eine extrem kleine Lichtdispersion. Die Lichtdurchlässigkeit reicht von 2000 Å bis 5 μ. Der thermische Ausdehnungskoeffizient kann durch Änderung der Zusammensetzung in weiten Grenzen variiert werden. So kann man z. B. sehr feste und vakuumdichte Verschmelzungen von Hydrogenfluorid-Gläsern mit Aluminium, Magnesium und Legierungen dieser Metalle herstellen.

Eingegangen am 28. Februar 1964 [Z 682]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

Bis-dithionkomplexe von Übergangsmetallen

Von Priv.-Doz. Dr. G. N. Schrauzer, Dr. V. Mayweg,
Dipl.-Chem. H. W. Finck, cand. chem. U. Müller-Westerhoff
und cand. chem. W. Heinrich

Institut für Anorganische Chemie
der Universität München

Die außerordentlich reaktionsfähigen und monomer nicht existenzfähigen α,β-Dithioketone bilden mit Übergangsmetallen stabile Komplexe vom Typ (1). Bis-dithiobenzil-nickel, der erste Vertreter der neuen Verbindungsklasse, entsteht z. B. bei der Reaktion von Diphenylacetylen mit Nickel-sulfiden [1,2] oder bei der Einwirkung von H_2S/HCl auf

Benzoin in Gegenwart von Nickelchlorid [3]. Analoge Komplexe bilden sich bei der Reaktion von disubstituierten Alkinen mit Metallcarbynen in Gegenwart von Schwefel. Diese Verfahren liefern jedoch nur geringe Ausbeuten und sind nicht verallgemeinerungsfähig. Zur präparativen Darstellung eignet sich folgende Methode: Setzt man Acyloine in inerten Lösungsmitteln (z. B. Xylol) in der Wärme mit P_2S_5 um, so erhält man Thiophosphorsäureester der Dithio-acyloine, die mit Metallsalzlösungen meist direkt unter Bildung der Komplexe (1) reagieren. So gelang die Darstellung der Bis-dithionkomplexe von V, Cr, Mo, W, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Pt (Tabelle 1).

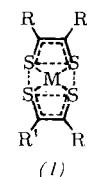


Tabelle 1. Komplexe vom Typ (1).

M	R	R'	Fp [°C]	Farbe	
				gelöst	fest
Ni	C_6H_5	C_6H_5	293 (Zers.)	grün	grün
Co	C_6H_5	C_6H_5	≈ 360 (Zers.)	(unlös.)	schwarz
Fe	C_6H_5	C_6H_5	295 (Zers.)	grün	schwarz
V	C_6H_5	C_6H_5	210 (Zers.)	violett	schwarz
Re	C_6H_5	C_6H_5	> 340 (Zers.)	grün	grün
Pt	C_6H_5	C_6H_5	310	rot	rot
Os	C_6H_5	C_6H_5	190 (Zers.)	rot	rot
Ru	C_6H_5	C_6H_5	225	grün	blau
Cr	C_6H_5	C_6H_5	241	blau	violett
Mo	C_6H_5	C_6H_5	≈ 360 (Zers.)	grün	grün
W	C_6H_5	C_6H_5	≈ 360 (Zers.)	blaugrün	schwarz
Ni	C_6H_5	H	175	grün	grün
Ni	CH_3	CH_3	256 (Zers.)	blauiol.	blauiol.
Ni	C_2H_5	C_2H_5	112 (Zers.)	blau	blau
Ni	$n-C_3H_7$	$n-C_3H_7$	52–54 (Zers.)	blau	blau
Ni	p-C ₆ H ₄ Cl	p-C ₆ H ₄ Cl	335 (Zers.)	grün	schwarz
Pt	p-C ₆ H ₄ Cl	p-C ₆ H ₄ Cl	> 340	rot	tiefblau

Bis-dithiobenzilkomplexe von Übergangsmetallen mit gerader Elektronenzahl sind diamagnetisch. Entsprechende Verbindungen des Vanadins und Rheniums sind paramagnetisch und weisen im EPR-Spektrum Signale mit Feinstruktur auf. Alle in Tabelle 1 aufgeführten Komplexe sind weitgehend luft- und z. T. erheblich thermostabil. Beim Erhitzen zerfallen sie in Metallsulfid, Schwefel, 2-Phenylthionaphthen und in einigen Fällen auch in Tetraphenylthiophen. Die meisten Komplexe sind auch gegen konzentrierte, nichtoxydierende Säuren resistent. Sie haben außerordentlich ähnliche IR- und UV-Spektren und müssen in Analogie zum Bis-dithiobenzil-nickel eben sein. Das höchste besetzte Molekülorbital erstreckt sich über das gesamte Komplexmolekül und das dazu gehörige tiefste antibindende Molekülorbital liegt nur 1,7–1,8 eV darüber. Aus diesem Grunde weisen alle Komplexe einen erlaubten Elektronenübergang im nahen Infrarot auf ($\lambda_{max} = 700$ –800 mμ, ε ca. 20000). Infolge der geringen ersten Anregungsentnergie lassen sich die Komplexe leicht reduzieren, wobei sie ein oder zwei Elektronen aufnehmen. Die Salze der Mono- und Dianionen wurden ebenfalls isoliert und sind je nach Elektronenzahl dia- oder paramagnetisch. Versuche, die ungeladene Manganverbindung des Dithiobenzils zu erhalten, scheiterten bisher. Die Verbindung ist stark polar und sehr säureempfindlich.

Eingegangen am 9. März 1964 [Z 688]

- [1] G. N. Schrauzer u. V. Mayweg, J. Amer. chem. Soc. 84, 3221 (1962).
[2] G. N. Schrauzer u. V. Mayweg, Z. Naturforsch. 19b, 192 (1964).
[3] G. N. Schrauzer u. H. W. Finck, Angew. Chem. 76, 143 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 133 (1964).