

Neues aus der Chemie der anorganischen Stickstoff-Halogen-Verbindungen

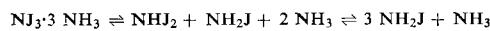
J. Jander (Vortr.) und U. Engelhardt, München

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 19. Februar 1964

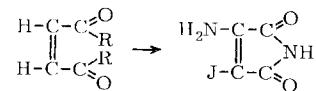
Bei der Disproportionierung von J_2 in überschüssigem flüssigem NH_3 bei $-75^\circ C$ fällt eine rote N-J-Verbindung aus [1]. Der tensimetrisch verfolgte Abbau zeigt, daß der sehr unbeständigen Verbindung die Formel $NH_2J \cdot NH_3$ mit einem N:J-Verhältnis von 2:1 zukommt. Chemische Beweise für diese Formel sind: 1. $NH_2J \cdot NH_3$ geht bei vorsichtigem NH_3 -Entzug bei $-90^\circ C$ in das schwarze (NH_2J) mit N:J = 1:1 über; 2. $NH_2J \cdot NH_3$ entsteht auch bei der Ammonolyse von JCl , JBr , JNO_3 ·Pyridin oder $JClO_4$ ·Pyridin in flüssigem NH_3 bei $-75^\circ C$ gemäß z. B.



3. $NH_2J \cdot NH_3$ entspricht in der Farbe vollständig dem schwerlöslichen $(CH_3)_2NJ \cdot NH_3$, das beim Eingeben von $(CH_3)_2NJ$ in flüssiges NH_3 bei $-75^\circ C$ entsteht; 4. $NH_2J \cdot NH_3$ entsteht ebenfalls, wenn man hellblaßgelbe, an $NJ_3 \cdot 3 NH_3$ gesättigte Lösungen in flüssigem NH_3 , die gemäß



das NH_2J gelöst enthalten, mit flüssiger Luft abschreckt; 5. $NH_2J \cdot NH_3$ kann in flüssigem NH_3 jodierend wirken, z. B. gemäß



Das IR-Spektrum der festen roten Substanz bei $-90^\circ C$ zeigt die für NH_3 - und NH_2 -haltige Verbindungen typischen Bandengruppen bei 3000 (N—H-Valenzschwingungen), 1600 (H—N—H-Winkelschwingungen) und 1100 (H₂N—H-Kipp-

[1] J. Jander, U. Engelhardt u. G. Weber, Angew. Chem. 74, 75 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 46 (1962).

schwingungen) cm^{-1} . Die schwarze Substanz zeigt im NH-Valenzgebiet die für NH_2J zu erwartenden zwei Banden. Durch weiteres Abpumpen von NH_3 im Vakuum bei höherer Temperatur erhält man eine schwarze Substanz mit nur einer NH-Valenzbande, gleichzeitig geht die Intensität der Banden bei 1600 und 1100 cm^{-1} stark zurück. Diese Veränderungen sind für den Übergang $NH_2J \rightarrow NHJ_2$ zu erwarten. Die Endstufe des Vakuumabbaus ist eine schwarze Substanz, die in den drei genannten Frequenzbereichen keinerlei Absorption mehr zeigt. Es handelt sich hierbei um NJ_3 , das im Hochvakuum bei Zimmertemperatur ohne Gefahr zersetzt und entfernt werden kann.

[VB 802]

Aroxyle als Hilfssysteme zur Herstellung mesomerer Schwefel-, Selen-, Phosphor-, Arsen- und Aluminium-Radikale

Eugen Müller, Tübingen

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 14. Februar 1964

Das chemische Verhalten aromatischer Sauerstoffradikale deutet auf eine Reaktivität als Aroxyl und als Oxaryl hin. Dies wird durch Analyse der Hyperfeinstruktur der EPR-Spektren geeigneter Radikale bestätigt. Eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Einzelelektrons läßt sich an allen Atomen erkennen, sowohl am Sauerstoffatom wie auch an den C-Atomen des Ringes. Um zu erkunden, wie weit das Einzelelektron delokalisiert werden kann, wurden 2,6-Di-tert.butylphenole synthetisiert, die in 4-Stellung verschiedene Reste oder Heteroatome tragen. Diese Phenole wurden zu den Radikalen dehydriert. Die Einführung von S, Se, P, As, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-$ (in etwas anderer Anordnung auch von Al) in die 4-Stellung liefert farbige Radikale, in denen die genannten Atome den Radikalzustand ebenfalls annehmen. Die Berechnung des prozentualen s-Anteils des Radikalelektrons im Vergleich zum Triphenylmethyl zeigt die Berechtigung der Annahme mesomerer Radikale unter Beteiligung der genannten Elemente und Atomgruppen.

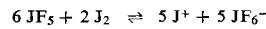
[VB 799]

RUNDSCHAU

Im Cyclopentadienyl-(hexakistrifluormethyl)-benzol-rhodium konnte eine lokalisierte Bindung zwischen dem substituierten Benzol- und dem Übergangsmetall-Ion erstmals zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Verbindung wurde von M. R. Churchill und R. Mason aus Hexafluor-2-butin und Dicarbonyl-cyclopentadienyl-rhodium hergestellt. Nach den IR- und NMR-Spektren sowie der Kristallstruktur (monoklin; C_{2h}^5 $P2_1/c$; $a = 9,48$, $b = 12,59$, $c = 17,79 \text{ \AA}$; $\beta = 114,8^\circ$; $Z = 4$; $\rho_{20^\circ\text{C}} = 2,27 \text{ g/cm}^3$) ist Rh oktaedrisch umgeben. Nur vier Atome des Benzolrings sind dem Rhodium koordiniert: C-1 und C-4 über kovalente σ -Bindungen, C-2 und C-3 über eine π -Bindung. Der Rh—C-Abstand beträgt für C-1 und C-4 sowie für C-2 und C-3 2,15 bzw. 2,04 Å; C-5 und C-6 sind 3,0 Å entfernt. Der ursprüngliche Benzolring ist mit $48 \pm 2^\circ$ um die (C-1)—(C-4)-Achse geknickt. Die koordinativ beanspruchte Doppelbindung (C-2)=(C-3) ist um 0,13 Å länger als die ungebundene (C-5)=(C-6). Gegenüber dem benzolischen Liganden in einem normalen π -Komplex ist der (C-1)—(C-4)-Abstand von 2,80 auf 2,56 Å reduziert. / Proc. chem. Soc. (London) 1963, 365 / —Jg. [Rd 836]

Die Existenz des Jod-Kations in Jodpentafluorid-Lösungen bewiesen E. E. Aynsley, N. N. Greenwood und D. H. W. Wharmby durch spektroskopische, magnetische und konduktometrische Messungen. Löst man Jod in Jodpenta-

fluorid unter völligem Wasserausschluß, so entsteht eine braune Lösung, deren Absorptionsmaximum bei 483 μm typisch für J_2 -Lösungen ist. Setzt man die Lösung kurzfristig der Luftfeuchtigkeit aus, so wird sie langsam blau. Offenbar wird die Oxydation des J_2 durch JF_5 von H_2O oder HF katalysiert. Das Spektrum dieser stabilen blauen Lösungen besteht aus drei Banden mit Absorptionsmaxima bei 418, 508 und 641 μm und gleicht somit dem Spektrum von Jod-Lösungen in Oleum, die das J^+ -Ion enthalten. Vermutlich verläuft die Oxydation des J_2 nach



Übereinstimmend hiermit wird bei Zugabe von KF infolge der Erhöhung der JF_6^- -Konzentration das Gleichgewicht nach links verschoben, und die braune Jod-Farbe bildet sich zurück. Die blauen Lösungen in JF_5 zeigen einen ähnlichen Paramagnetismus (~2 B.M.) wie Lösungen von Jod in Oleum. Die Leitfähigkeit von JF_5 erhöht sich bei Zugabe von 2 mg J_2/ml nach Bildung der blauen Lösung auf etwa das achtfache. Die blaue Farbe wandert zur Kathode, an welcher Jod abgeschieden wird. Jodmonochlorid löst sich gleichfalls mit blauer Farbe in JF_5 . Das Spektrum ist den Spektren der blauen Jod-Lösungen in JF_5 oder Oleum sehr ähnlich ($\lambda_{\text{max}} = 420, 515$ und 645 μm). Undissociierte JCl -Moleküle waren in der JF_5 -Lösung nicht nachweisbar. / J. chem. Soc. (London) 1963, 5369 / —Ko. [Rd 828]