

Die Bedeutung dieser einfachen Raumtemperatur-Poly-methylen-Synthese liegt darin, daß sie ein hochlineares Polymer ergibt. Bei Polyäthylen liegt das Verhältnis  $\text{CH}_3:\text{CH}_2$  zwischen 2:1000 und 33:1000 [2].

Eingegangen am 13. April 1964 [Z 725]

[\*] Gegenwärtige Anschrift: Barnes Engineering Co., Stamford, Conn. (USA).

[1] H. C. Brown: Hydroboration. Benjamin, New York 1962, S. 94.

[2] A. H. Wilbourn, J. Polymer Sci. 34, 569 (1959).

### Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität organischer Verbindungen durch Protonenresonanz

Von Dr. H. J. Friedrich

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Der magnetische Suszeptibilitäts-Effekt bei der Protonenresonanz in zylindrischen Proberöhrchen bedingt eine Verschiebung des Resonanzsignals (relativ zu einem äußeren Standard), die der Volumensuszeptibilität des Mediums proportional ist [1]:

$$\Delta H/H = c \cdot \Delta \chi_v$$

Die bisherigen c-Werte aus der Literatur (z. B. 2,60 [2]; 2,79 [3]; 1,57 [4]) sind meist durch Medieneinflüsse anderer Art wie magnetische Anisotropieeffekte, van der Waalssche Wechselwirkungen und elektrische Polarisationseffekte verfälscht.

Unsere Messungen an Tetramethylsilan in 35 diamagnetischen Medien ergaben für c den Wert  $2,09 \pm 0,1$  in Übereinstimmung mit dem theoretisch ableitbaren Wert  $2\pi/3 = 2,094$ . Entsprechende Messungen in paramagnetischen Medien (Lösungen von Diphenylpicrylhydrazyl) ergaben  $c = 2,07 \pm 0,1$ .

Die Methode [5] wurde zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilitäten und Spindichten der kürzlich von Hünig dargestellten neuartigen Radikale [6] angewendet (vgl. Tabelle). Gemessen wurde die Verschiebung des  $^1\text{H}$ -Signals von

[4] H. P. Fritz u. K. E. Schwarzhans, J. organometallic. Chem. I, 208 (1964).

[5] H. J. Friedrich, Z. Naturforsch., im Druck, dort weitere Literaturangaben.

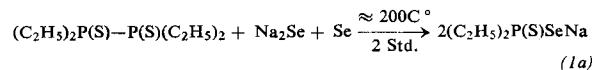
[6] S. Hünig et al., Liebigs Ann. Chem., im Druck; Tetrahedron Letters 1964, 181.

### Über Derivate der Diäthylselenothiophosphinsäure

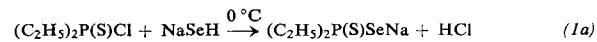
Von Doz. Dr. W. Kuchen und Dipl.-Chem. B. Knop

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der Technischen Hochschule Aachen

Na-diäthylselenothiophosphinat (*1a*) konnte sowohl in der Schmelze nach



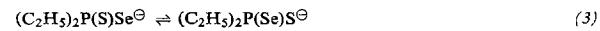
als auch in absolutem Äthanol nach



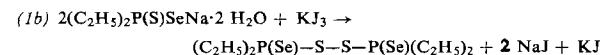
hergestellt und als gut kristallisierendes Dihydrat,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SeNa} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  (*1b*), Fp 124–125 °C, isoliert werden. Es ist isomorph mit dem ebenfalls bei 124–125 °C schmelzenden  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SNa} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$  [1].

Mit einem stark sauren Kationenaustauscher (Ionenaustauscher I, Fa. E. Merck) wurden aus (*1b*) wässrige Lösungen der Diäthylselenothiophosphinsäure  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SeH}$  (2) gewonnen, die sich nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur und im diffusen Tageslicht allmählich unter Gelbfärbung zersetzen.

Es ist anzunehmen, daß in den wässrigen Lösungen von (*1b*) und (2) gemäß



praktisch nur das von der Thiolform abgeleitete Anion (3) vorliegt [2]. Demnach handelt es sich bei dem intensiv gelben kristallinen Produkt, Fp = 56,5 °C, das in Wasser nach



$[\text{R}-\text{X}-\text{X}-\text{R}]^\oplus \text{Y}^\ominus$	$\chi_{\text{Mol}} \times 10^6$	$\chi_{\text{dia}} \times 10^6$ (ber.)	$\chi_{\text{para}} \times 10^6$	Spins/g $\times 10^{-21}$
R = N-Äthylchinol-2-yl X = N, Y = $\text{ClO}_4^-$	1021	–250	1271	1,3
R = N-Äthyl-benzthiazol-2-yl X = N, Y = $\text{BF}_4^-$	988	–240	1228	1,3
R = N,N-Diäthyl-benzimidazol-2-yl X = N, Y = $\text{BF}_4^-$	1009	–270	1279	1,3
R = N-Äthyl-pyrid-2-yl X = N, Y = $\text{ClO}_4^-$	1074	–200	1274	1,7
R = 2,3-Dimethyl-indolizin-1-yl X = CH, Y = $\text{ClO}_4^-$	1010	–240	1250	1,4
R = 1,2-Dimethyl-indolizin-3-yl X = CH, Y = $\text{ClO}_4^-$	998	–240	1238	1,4

Acetonitril (10-proz.) in Nitromethan nach Zusatz von ca. 5 mg Radikal/ml bei 20 °C mit einem Varian-A 60-NMR-Spektrometer. Der gefundene Paramagnetismus entspricht dem für monomer vorliegende Radikale mit einem ungepaarten Elektron ( $\chi_{\text{p, theoreti.}} = 1280 \cdot 10^{-6}$ ).

Eingegangen am 11. März 1964 [Z 720]

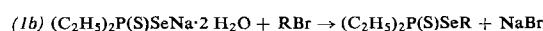
[1] S.... L. A. Reilly, Analyt. Chem. 30, 842 (1958).

[2] A. A. Bothner-By u. R. E. Glick, J. chem. Physics 26, 1647 (1957).

[3] D. F. Evans, Proc. chem. Soc. (London) 1958, 115.

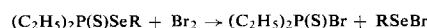
entsteht, höchstwahrscheinlich um das Bis(diäthylselenophosphoryl)-disulfan, zumal das IR-Spektrum dieser Verbindung im KBr-Bereich praktisch mit dem des  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{S}-\text{S}-\text{P}(\text{S})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  [1] übereinstimmt.

Durch Erwärmen von (*1b*) mit Alkylbromiden unter Rückfluß wurden in glatter Reaktion nach



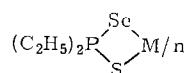
Ester der Diäthylselenothiophosphinsäure erhalten, z. B.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SeC}_2\text{H}_5$ , Kp = 135 °C/10 Torr,  $n_{\text{D}}^{20} = 1,5854$  und

$(C_2H_5)_2P(S)Se-n-C_3H_7$ ,  $K_p = 86 - 87\text{ }^{\circ}\text{C}/0,06\text{ Torr}$ ,  $n_D^{20} = 1,5738$ . Für die vorgeschlagene Konstitution dieser Ester spricht, daß aus den Produkten ihrer Umsetzung mit 1 Mol Brom, die vermutlich primär nach



verläuft, das Diäthylphosphorthiobromid isoliert werden konnte.

(1b) bildet mit Metallen Innerkomplex-Nichtelektrolyte des Typs



z. B. Bis(diäthylselenothiophosphinato)-zink(II),  $F_p = 157\text{ }^{\circ}\text{C}$ , -cadmium(II),  $F_p = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; oliv-grünes -nickel(II), Zers.  $> 142\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; grün-gelbes -blei(II),  $F_p = 132\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; orangefarbenes Tris(diäthylselenothiophosphinato)-wismut(III),  $F_p = 94\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Zn- und Cd-Komplexe sind wie die entsprechenden Dialkyldithiophosphinato-Komplexe (4) dieser beiden Metalle in Benzol assoziiert [3]. Die bei den Verbindungen (4) beobachtete thermische und chemische Stabilität [3] wird von ihren selenhaltigen Analoga nicht erreicht.

Eingegangen am 13. April 1964 [Z 726]

[1] W. Kuchen, K. Stroenberg u. J. Metten, Chem. Ber. 96, 1733 (1963).

[2] Nach M. J. Kabachnik, T. A. Mastrukowa, A. E. Shipow u. T. A. Melentyewa, Tetrahedron 9, 10 (1960), liegt die analoge Säure  $(C_2H_5)_2P(S)OH$  in wäßrig-alkoholischen Lösungen nahezu vollständig in der Thionoform vor. Die negative Ladung ist also erwartungsgemäß fast ausschließlich am elektronegativeren Atom fixiert.

[3] W. Kuchen u. J. Metten, Angew. Chem. 72, 584 (1960); W. Kuchen, J. Metten u. A. Judat, Chem. Ber., im Druck.

## Die Kristallstruktur der Rubidium- und Caesium-hexachloro-, -bromo- und -jodo-rhenate(IV)

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Berthold und cand. chem. G. Jakobson

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

Alle Rubidium- und Cäsium-hexachloro-, -bromo- und -jodo-rhenate(IV) kristallisieren im „Antifluoritgitter“ des  $K_2PtCl_6$  (Raumgruppe  $O_h^5$ -Fm3m). Die Gitterkonstanten (einschließlich der von uns für  $K_2ReCl_6$  [1–3] und  $K_2ReBr_6$  [2,4] gefundenen Werte) sind [5]:

M	$M_2ReCl_6$	$M_2ReBr_6$	$M_2ReJ_6$
K	$9,840 \pm 0,005\text{ \AA}$	$10,382 \pm 0,005\text{ \AA}$	—
Rb	$9,974 \pm 0,005$	$10,485 \pm 0,01$	$11,31 \pm 0,02$
Cs	$10,260 \pm 0,005$	$10,685 \pm 0,01$	$11,44 \pm 0,02$

Die Werte für  $K_2ReCl_6$  und  $K_2ReBr_6$  entstammen Film- und Zählrohrgoniometeraufnahmen. Die übrigen Werte wurden durch Auswertung asymmetrischer Pulverfilme (Kameradurchmesser 57,3 mm) gewonnen. Die Genauigkeit der Angaben ist durch die bei der Herstellung sowie beim Umkristallisieren leicht eintretende teilweise hydrolytische Zersetzung der schwerlöslichen Substanzen unter Einbau von Hydroxyl- oder Sauerstoff-Ionen ins Gitter begrenzt.

Die Präparate wurden durch Kochen von  $Re_2O_7$  mit dem jeweils gewünschten Rb- oder Cs-Halogenid in konzentrierten Lösungen der entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren gewonnen. Nach dem Verkochen des bei der Reduktion des Rheniums freigesetzten Halogens wurde eingengt, das auskristallisierte Komplexsalz nach der Filtration durch Ex-

traktion von Alkalihalogenid (und Jod) befreit und aus der entsprechenden konzentrierten Halogenwasserstoffsäure umkristallisiert. Die Jodide konnten wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht umkristallisiert werden.

$Rb_2ReCl_6$  und  $Cs_2ReCl_6$  sind wie  $K_2ReCl_6$  grün gelb,  $Rb_2ReBr_6$  und  $Cs_2ReBr_6$  sind rot (etwas heller als das dunkelrote  $K_2ReBr_6$ ).  $Rb_2ReJ_6$  und  $Cs_2ReJ_6$  sind wie  $K_2ReJ_6$  tief schwarz.

Eingegangen am 9. April 1964 [Z 719]

[1] B. Aminoff, Z. Kristallogr. A 94, 246 (1936); C. M. Nelson, G. E. Boyd u. Wm. T. Smith, J. Amer. chem. Soc. 76, 348 (1954).

[2] J. Dalziel, N. S. Gill, R. S. Nyholm u. R. D. Peacock, J. chem. Soc. (London) 1958, 4012.

[3] H. G. Smith u. G. E. Bacon, Rome Abstracts S 2.19, Supplement zu Acta crystallogr. 16 (1963).

[4] D. H. Templeton u. C. H. Dauben, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4492 (1951).

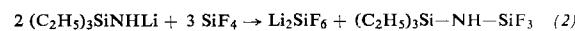
[5] Die Struktur von  $K_2ReJ_6$  ist noch nicht bekannt; vgl. z. B. J. C. Morrow, J. physic. Chem. 60, 19 (1956).

## Darstellung fluorhaltiger Si–N-Verbindungen über $SiF_4$ [1]

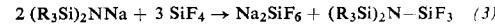
Von Prof. Dr. U. Wannagat und Dr. H. Bürger

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz (Österreich)

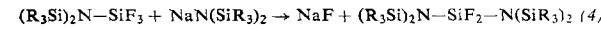
Während  $SiCl_4$  (und analog auch höhere Siliciumhalogenide) mit (a)  $NH_3$ , (b)  $RNH_2$ , (c) Pyridin (= Py) oder (d)  $(R_3Si)_2NH$  zu (a)  $[Si(NH_3)_2]_x$ , (b)  $Cl_3SiNH_3$ , (c)  $SiCl_4Py_2$ , (d)  $Cl_3SiNH_3R_3$  reagiert, bildet  $SiF_4$  mit den gleichen Partnern nur die Addukte (a)  $SiF_4(NH_3)_2$  (1), (b)  $SiF_4(NH_2R)_2$  (2) und (c)  $SiF_4Py_2$ . Mit  $(R_3Si)_2NH$  setzt es sich bis  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  nicht um. Dagegen reagiert es mit silylsubstituierten Alkali-amiden ( $R = CH_3$ ) bereits bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  lebhaft:



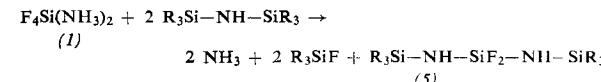
oder



(3) reagiert bei Raumtemperatur weiter:



Im Gegensatz zum  $SiF_4$  reagiert das feste, kristalline  $F_4Si(NH_3)_2$  (1), die älteste bekannte Si–N-Verbindung [3], lebhaft bei  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Lösung oder Suspension mit Hexamethyldisilazan, im wesentlichen nach:



$F_4Si(NH_2R)_2$  an Stelle von (1) läßt daneben  $R_3SiNHR$  und  $(R_3Si)_2NR$  entstehen; das  $NH_3$  wird durch  $(R_3Si)_2NH$  anscheinend nicht nur aus seiner koordinativen Bindung an  $SiF_4$  verdrängt.

Cyclosilazane  $[-R_2Si-NH-]_3$  oder 4 werden beim Erhitzen in fein gemengtem Zustand mit  $F_4Si(NH_3)_2$  in ein Gemisch linearer Silazane  $F-[SiR_2-NH]_n-SiR_2F$  mit  $n = 0, 1$  (6), 2 und 3 zerlegt. Weitere Produkte sind  $[-F_2Si-NH-]_x$  und  $NH_3$ . Das 1,3-Difluortetramethyldisilazan (6),  $F-SiR_2-NH-SiR_2-F$ ,

Verb.	Siedepunkt [°C/Torr]	$n_D^{20}$	$\delta$ [*] [Hz]	J ( $H^{-1}F$ ) [Hz]
(2)	144/738	1,3876	-16,5	0,75
(3)	133/748	1,3760		
(4)	72–73/0,2	1,4511	-12,8	
(5)	175/740	1,4017	-5,1	0,9
(6)	118/745	1,3741	-10,2	5,8

[\*] Chemische Verschiebung (low field) bei 60 MHz gegen Tetramethylsilan als Standard.