

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 Suszeptibilitätseffekt 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 Waalsche Wechselwirkungen und elektrische Polarisierungseffekte 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 ^1H -Signals von

[4] H. P. Fritz u. K. E. Schwarzhans, J. organometallic. Chem. 1, 208 (1964).

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

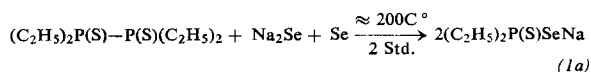
[6] S. Hünig et al., Liebigs Ann. Chem., im Druck; Tetrahedron Letters 1964, 181.

Über Derivate der Diäthylselenothiophosphinsäure

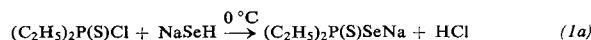
Von Doz. Dr. W. Kuchen und Dipl.-Chem. B. Knop

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

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



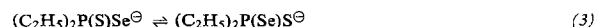
als auch in absolutem Äthanol nach



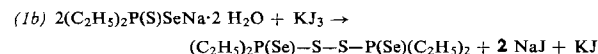
hergestellt und als gut kristallisierendes Dihydrat, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SeNa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1b), Fp $124-125^\circ\text{C}$, isoliert werden. Es ist isomorph mit dem ebenfalls bei $124-125^\circ\text{C}$ schmelzenden $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SeNa} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [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 $= 56,5^\circ\text{C}$, 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 = ClO_4	1021	-250	1271	1,3
R = N-Äthyl-benzthiazol-2-yl X = N, Y = BF_4	988	-240	1228	1,3
R = N,N-Diäthyl-benzimidazol-2-yl X = N, Y = BF_4	1009	-270	1279	1,3
R = N-Äthyl-pyrid-2-yl X = N, Y = ClO_4	1074	-200	1274	1,7
R = 2,3-Dimethyl-indolizin-1-yl X = CH_3 , Y = ClO_4	1010	-240	1250	1,4
R = 1,2-Dimethyl-indolizin-3-yl X = CH_3 , Y = 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 ($\chi_{\text{p,theoret.}} = 1280 \cdot 10^{-6}$).

Eingegangen am 11. März 1964 [Z 720]

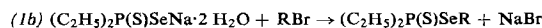
[1] S., A. Reilly, Analyt. Chem. 30, 842 (1958).

[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.

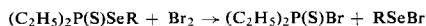
entsteht, höchstwahrscheinlich um das Bis(diäthylselenophosphoryl)-disulfan, zumal das IR-Spektrum dieser Verbindung im KBr-Bereich praktisch mit dem des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})-\text{S}-\text{S}-\text{P}(\text{S})(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ [1] übereinstimmt.

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



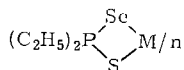
Ester der Diäthylselenothiophosphinsäure erhalten, z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SeC}_2\text{H}_5$, Kp $= 135^\circ\text{C}/10 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5854$ und

$(C_2H_5)_2P(S)Se-n-C_3H_7$, $K_p = 86-87^\circ C/0,06$ 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-Nichteletrolyte des Typs



z. B. Bis(diäthylselenothiophosphinato)-zink(II), $F_p = 157^\circ C$, -cadmium(II), $F_p = 160^\circ C$; oliv-grünes -nickel(II), Zers. $> 142^\circ C$; grün-gelbes -blei(II), $F_p = 132^\circ C$; orangerotes Tris(diäthylselenothiophosphinato)-wismut(III), $F_p = 94^\circ C$. 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. Strolenberg u. J. Metten, Chem. Ber. 96, 1733 (1963).

[2] Nach M. J. Kabachnik, T. A. Mastrukowa, A. E. Shipow u. T. A. Melentyeva, 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^2-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 eingeeengt, 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 grüngelb, 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 tiefschwarz.

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).

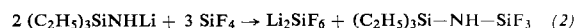
[5] Die Struktur von K_2ReJ_6 ist noch nicht bekannt; vgl. z. B. J. C. Morrow, J. phys. Chem. 60, 19 (1956).

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)

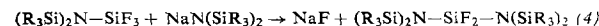
Während $SiCl_4$ (und analog auch höhere Siliciumhalogenide) mit (a) NH_3 , (b) RNH_2 , (c) Pyridin (= Py) oder (d) $(R_3Si)_2NH$ zu (a) $[Si(NH_2)_2]_x$, (b) Cl_3SiNHR , (c) $SiCl_4Py_2$, (d) $Cl_3SiNHSiR_3$ reagiert, bildet SiF_4 mit den gleichen Partnern nur die Addukte (a) $SiF_4(NH_3)_2$ (1), (b) $SiF_4(NH_2R)_2$ [2] und (c) SiF_4Py_2 . Mit $(R_3Si)_2NH$ setzt es sich bis $120^\circ C$ nicht um. Dagegen reagiert es mit silylsubstituierten Alkaliamiden ($R = CH_3$) bereits bei $-78^\circ C$ lebhaft:



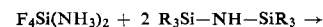
oder



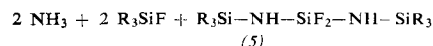
(3) reagiert bei Raumtemperatur weiter:



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



(1)



$F_4Si(NH_2R)_2$ 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}	δ [*] [Hz]	J (H-19F) [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.