

$\text{Li}[\text{Al}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_4](1)$, während mit drei Molekülen eine hochviskose Substanz der Zusammensetzung $[\text{Al}\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]_n$ (undefinierte Molekellgröße) entsteht, die mit weiterem $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (1) bildet. Aus AlH_2Cl entsteht mit einem Mol $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ die Verbindung $[\text{H}_2\text{Al}-\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$, die mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zum $\text{Li}[\text{AlH}_2\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_2]$ (2) reagiert. (2) ist auch direkt aus AlH_2Cl und zwei Mol $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ zugänglich, entsprechend $\text{Li}[\text{AlH}_2\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}_3]$ aus AlHCl_2 ; AlH_3 (gelöst in Äther) bildet mit $\text{LiP}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ die Verbindung $\text{Li}[\text{AlH}_3\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}]$.

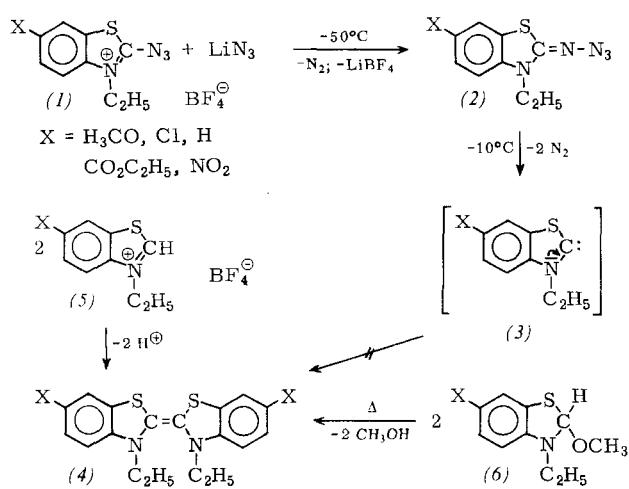
[VB 833]

Diazo-azo-heterocyclen als Quelle nucleophiler Carbene [*]

H. Balli, Marburg/Lahn

GDCh-Ortsverband Krefeld, am 17. September 1964

Diazo-azo-heterocyclen, Tetrazo-Verbindungen (2), eine neue mesomeriefähige Verbindungsklasse, sind in der Benzothiazolreihe aus den Azidiniumsalzen (1) [1] und Lithiumazid bei ca. -50°C darstellbar.



LITERATUR

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8., völlig neu bearbeitete Auflage [*]. Herausgegeben vom Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Begonnen von R. J. Meyer, fortgeführt von E. H. Erich Pietsch. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr.

System-Nr. 34: Quecksilber. Teil A, Lieferung 2 (Elektrochemie. Chemisches Verhalten. Legierungen), 1962, IV, XL, 709 Seiten mit 285 Abb., Ganzleinen DM 534.-. Bearbeitet von Erna Brennecke, Gertrud Glauner-Breitinger, Vera Haase, A. Kunze, K. Rehfeld, Ph. Stiess, K. Swars, Ursula Trobisch-Raussendorf.

Nachdem sich die 1960 erschienene Lieferung A 1 (466 Seiten, 53 Abb.) mit der Geschichte, dem Vorkommen, der Darstellung und den physikalischen Eigenschaften des Quecksilbers befaßt hatte, behandelt die vorliegende Lieferung A 2 (709 Seiten, 285 Abb.) die Elektrochemie (316 S.), das chemische Verhalten (102 S.) und die Legierungen (291 S.).

[*] Zur vorhergehenden Besprechung vgl. Angew. Chem. 76, 992 (1964).

Die bei Zimmertemperatur im trockenen Zustand explosiven „azo-homologen“ Diazo-Verbindungen (2) werden mit HBF_4 bei -50°C unter N_2 -Abspaltung (2 N_2) zu Benzothiazoliumsalzen (5) protoniert und erfahren in Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid bei ca. -10°C eine kontrollierte Zersetzung in nucleophile heterocyclische Carbene (3), die durch Tetracyanäthylen, Azidiniumsalze (1) und Diazoniumsalze zu Cyclopropan-Derivaten, Triaza-trimethincyaninen [2,3] und quartären heterocyclischen Azofarsalzen [3,4] abgefangen werden.

Aus der Reaktionskinetik (1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) \rightarrow Triaza-trimethincyanin ($\text{X}=\text{H}$) wird die Existenz des äußerst kurzlebigen, nicht isolierbaren (vgl. dagegen [4]) Carbens (3) gesichert.

Eine echte Dimerisierung der nucleophilen Carbene (3) zu (4) (Konfiguration unbekannt) konnte, wie mit $\text{X}=\text{NO}_2$ gezeigt wurde, nicht beobachtet werden (vgl. dagegen [4]). (4) ist leicht über (5) oder (6) darstellbar.

[VB 860]

[*] Vgl. auch H. Quast u. S. Hünig, Angew. Chem. 76, 989 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 800 (1964).

[1] H. Balli u. F. Kersling, Liebigs Ann. Chem. 647, 1 (1961).

[2] H. Balli u. F. Kersling, Liebigs Ann. Chem. 663, 96, 103 (1963).

[3] H. Balli, Angew. Chem. 70, 442 (1958).

[4] H. W. Wanzlick u. H. J. Kleiner, Angew. Chem. 75, 1204 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 65 (1964).

Berichtigung

Im Bericht „Immunchemie“ in Angew. Chem. 76, 721 (1964) muß es auf S. 721, rechte Spalte, Zeile 16 heißen:

3-O-Methyl-D-galaktose, statt: 3-O-Methylfucose.

Auf S. 721, rechte Spalte, Zeile 25 muß es heißen: mäßige Blutgruppen-A-Aktivität, statt: hohe Blutgruppen-A-Aktivität.

Im Absatz 3 der rechten Spalte auf S. 721 ist nachzutragen, daß nur auf Hühnerembryonen gezüchtete Viren untersucht wurden, und daß die Viren die Blutgruppen-A-Spezifität möglicherweise vom Wirt übernommen haben.

Das Kapitel über die Elektrochemie des Quecksilbers ist naturgemäß besonders umfangreich und beansprucht rund 45 % der vorliegenden Lieferung. Zuerst werden die Normalpotentiale der Redox-Systeme $\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$, Hg/Hg^{2+} und $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen behandelt, woran sich dann Abschnitte über die Stellung des Quecksilbers in der Spannungsreihe, über seinen elektrolytischen Lösungsdruck und seine Ionenbeweglichkeit, über die Potentiale des Quecksilbers gegenüber 65 Elektroden und über 214 in der Literatur beschriebene galvanische Ketten anschließen. Eingehend berücksichtigt sind die Quecksilberelektroden (wie $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{O}$, Hg/HgO , $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{X}_2$ [1], $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$, Hg/HgS , Hg/HgSO_4 , $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{CO}_3$), wobei die $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Elektroden („Kalomelelektroden“) als wichtigste Bezugselektroden im Vordergrund stehen. Der Abschnitt über die Elektrokapillarkurven des Quecksilbers behandelt sowohl die experimentellen Ergebnisse in wässrigen und nichtwässrigen Medien wie ihre theoretische Deutung.

Im Abschnitt über die Kapazität und Struktur der Phasengrenzschicht $\text{Hg}/\text{Lösung}$ werden im Hinblick auf die grund-

[1] $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$.

sätzliche Bedeutung auch solche Arbeiten berücksichtigt, die zwar andere Elektrodenmetalle enthalten, aber zur Darstellung der Theorie notwendig scheinen, wobei zahlreiche Abbildungen, Ausführungen über die Methoden zur Bestimmung der Grenzschichtkapazität und viele Einzelangaben gemessener spezifischer Kapazitäten von Hg-Elektroden das Ganze vervollständigen und veranschaulichen. Die Ausführung über die Quecksilbertropfelektrode („Polarographie“) verzichtet in Anbetracht der in den letzten Jahren angewachsenen Literatur auf eine lückenlose Behandlung des vorliegenden Materials; vielmehr wird nur die zusammenfassende Literatur angegeben und speziell auf das Verhalten von Quecksilbersalzen an der Quecksilbertropfelektrode (unter Aufzählung der zugehörigen Halbwellenpotentiale) eingegangen. Die ausführlichen Angaben über Untersuchungen zur Wasserstoff-(Deuterium-)Überspannung an Quecksilber rechtfertigen sich durch die technische Bedeutung. Im Zusammenhang damit und mit der Theorie der Überspannung stehen die Betrachtungen über das Quecksilber als Kathode und Anode. Die dann behandelte elektrolytische Abscheidung von Quecksilber, die zwar keine industrielle Bedeutung besitzt, aber von theoretischem Interesse ist, befaßt sich mit Lösungen und Schmelzen. Abschließend wird das Quecksilbercoulometer (Voltameter) besprochen, das zur Messung elektrischer Strommengen verwendet wird.

Das Kapitel über das chemische Verhalten des Quecksilbers unterteilt sich in Abschnitte über elementares Quecksilber und Quecksilber-Ionen (Hg_2^{2+} , Hg^{2+}). In beiden Fällen wird sowohl das Verhalten gegenüber Elementen wie gegenüber anorganischen und organischen Verbindungen behandelt. Hervorzuheben sind die Ausführungen über das Verhalten von metallischem Quecksilber gegenüber Säuren, die allgemeinen Betrachtungen zur Existenz des für das Quecksilber charakteristischen zweiatomigen $Hg(I)$ -Ions, Hg_2^{2+} , und zu seiner Bildung aus sowie Disproportionierung in $Hg + Hg_2^{2+}$, ferner die Angaben über den Dissoziationsgrad und die Komplexbildung von $Hg(II)$ -Verbindungen. Bei den Ionenreaktionen des Quecksilbers werden auch die für analytische Zwecke geeigneten Umsetzungen eingehend berücksichtigt, so daß auf ein besonderes Kapitel über Nachweis und Bestimmung von Quecksilber, zumal im Hinblick auf die einschlägigen Bände des „Fresenius-Jander“, verzichtet werden konnte.

Das Kapitel über Legierungen des Quecksilbers ist in Anbetracht der vielseitigen Bedeutung der Amalgame sehr umfangreich (über 40 % der Lieferung). Behandelt werden gemäß dem Gmelin-Prinzip „der letzten Stelle“ alle Legierungen des Quecksilbers mit Metallen niedrigerer System-Nr. als Hg, also mit den Metallen Sb und Bi der 5. Hauptgruppe, den Metallen Li, Na, K, Rb, Cs der 1. Hauptgruppe (einschließlich des Ammoniumamalgams), den Metallen Be, Ca, Sr, Ba der 2. Hauptgruppe und den Metallen Zn und Cd der 2. Nebengruppe. Abweichend vom Gmelin-Prinzip wurden auch die Tl-Legierungen aufgenommen und die eigentlich hierher gehörenden Mg-Legierungen bereits bei der System-Nr. „Magnesium“ behandelt. (Die Legierungen mit Metallen höherer System-Nr. als Hg werden bei den betreffenden System-Nummern abgehandelt. So finden sich Angaben in den bereits erschienenen Bänden über Al, Ga, In, Ge, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, W, U, Re, Fe, Co, Ni, Platinmetalle, Au, während Angaben über Quecksilber-Legierungen mit Ra, Ac, Seltenen Erden, Sn, Pb, Hf, V, Nb, Ta, Pa, Mn, Tc, Cu, Ag und Transuranen noch ausstehen.) Besprochen werden die Zustandsdiagramme, die Bildung und Darstellung, die physikalischen Eigenschaften, das elektrochemische Verhalten, die intermetallischen Verbindungen und die Mehrstofflegierungen.

System-Nr. 58: Kobalt. Teil B, Ergänzungsband, Lieferung 1 (Kobalt(I)- und Kobalt(II)-Verbindungen), 1963, IV, XVIII, 314 Seiten mit 48 Abb., Ganzleinen DM 241.-. Bearbeitet von K.-Ch. Buschbeck, H. Feicht, R. Gagarin, G. Krause, Irmgard Kreuzbichler, H. Lehl, W. Schaffernicht, Edith Schleitzer-Steinkopf.

Der in zwei Lieferungen erscheinende Ergänzungsband stellt die Fortsetzung des 1930 erschienenen Hauptbandes „Kobalt, Teil B“ (376 Seiten, 2 Abb.) dar und umfaßt die Literatur bis Ende 1949 mit weitgehenden Ergänzungen für den Zeitraum von 1950 bis 1960 unter Berücksichtigung der Entwicklung bis zur Gegenwart. Die vorliegende 1. Lieferung (314 Seiten, 48 Abb.) behandelt die Komplexverbindungen des ein- und zweiwertigen Kobalts mit neutralen und innerkomplexbildenden Liganden, während die des dreiwertigen Kobalts Gegenstand der noch ausstehenden zweiten Lieferung sein werden. Die neuere Literatur über Verbindungen des Kobalts mit acidischen Liganden (einschließlich Aquokomplexe und Hydrate) wurde bereits in einem 1961 erschienenen Ergänzungsband „Kobalt, Teil A“ (886 Seiten, 188 Abb.) ausgewertet, der den 1931/32 herausgekommenen Hauptband „Kobalt, Teil A“ (502 Seiten, 32 Abb.) auf einen moderneren Stand brachte.

Die hier zu besprechende Ergänzungslieferung B 1 beginnt mit kurzen Einleitungen und Betrachtungen (5 S.) über neuere zusammenfassende Literatur (Monographien, Kongreßberichte), über die Anordnung des Stoffs und über allgemeine Fragen wie Komplexbildungskonstanten, thermodynamische Größen, Chelateffekt, Stabilitätsreihen, Lichtabsorption und magnetische Eigenschaften.

Es folgen die komplexen $Co(I)$ -Verbindungen, die erst in neuerer Zeit bekannt geworden sind und daher auf 5 Seiten Platz finden. Der größte Teil der Komplexe sind Isocyanide des Typus $[Co(RNC)_5]X$, die das mit $Fe(CO)_5$ isoelektrische Kation $[Co(RNC)_5]^+$ enthalten.

Der Hauptteil der Lieferung (304 Seiten) ist den komplexen $Co(II)$ -Verbindungen gewidmet. Diese sind nach den komplexbildenden Liganden eingeteilt, wobei zunächst auf 13 Seiten die anorganischen Liganden (H_2O [2], NH_3 , N_2H_4) und auf den übrigen 291 Seiten dann die organischen Liganden (stickstoff-, sauerstoff-, schwefel-, selen-, phosphor-, arsenhaltige Verbindungen) behandelt werden. Aufgeführt werden dabei nicht nur die isolierten Substanzen, sondern auch solche, die nur durch ihre Stabilitätskonstanten charakterisiert wurden. Die Angaben erstrecken sich auf das gesamte bis jetzt bekannte Tatsachenmaterial, also auf die Struktur, die Darstellung, die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die zum Verständnis der Eigenschaften vorgeschlagenen theoretischen Vorstellungen.

Die organischen Liganden sind unterteilt in Monoamine, Diamine, Polyamine, Heterocyclen mit den Heteroatomen O, N und S (ihrerseits unterteilt nach der Zahl der Heteroatome), Alkohole, Äther, Aldehyde, Ketone, Chinone, Aminoalkohole, Aminosäuren, Amin-N-polyessigsäuren, Cyanide, Isocyanide, Schiffssche Basen, Azoverbindungen, Formazane, Oxime, Harnstoffe, schwefel- und selenhaltige Verbindungen, Phosphine und Arsine. Besonders ausführlich wird auf die vielfach untersuchten Komplexe mit Äthylendiamin, Phthalocyanin, Pyridin, Dipyridyl, Chinolin, Phenanthrolin, Histidin, Acetylaceton, Äthylendiamintetraessigsäure, Isocyanide, Bis(salicylidene)-äthylendiamin, Dimethylglyoxim, Dimethylsulfoxid, Phosphinen und Arsinen eingegangen. Bei den Komplexen mit der Koordinationszahl 4 des Kobalts wird u.a. auch der Frage nach ihrem tetraedrischen oder ebenen Bau und ihrer Fähigkeit zur reversiblen Sauerstoff-Aufnahme Aufmerksamkeit geschenkt. Ebenso wird die Lichtabsorption und die optische Aktivität berücksichtigt.

Da das Finden einer Verbindung bei der verwirrenden Überfülle behandelter Komplexe etwas schwierig ist, soll die in Kürze zu erwartende zweite Lieferung des Ergänzungsbandes mit einem Verzeichnis der Liganden nach ihren Bruttotformeln und einem alphabetischen Ligandenverzeichnis ausgestattet werden, was außerordentlich zu begrüßen ist.

[2] Der Ligand H_2O wird nur hinweisend behandelt, da die Aquokomplexe des zweiwertigen Kobalts als hydratwasser-haltige $Co(II)$ -Salze im Ergänzungsband „Kobalt, Teil A“ enthalten sind.