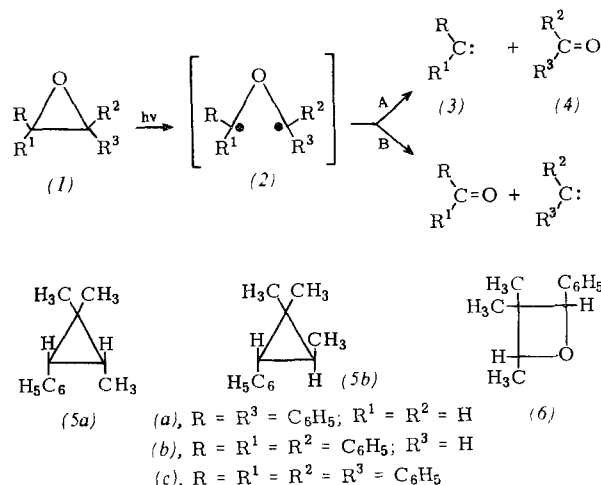


Die Cyclopropan-Derivate (5a) und (5b) haben wir auch bei der Photolyse [1] von Triphenyloxiran (1b) [2] in 2-Methyl-2-buten/Benzol oder in 2-Methyl-2-buten allein erhalten. Hauptprodukte sind hier aber Tetraphenyläthan und das Oxetan (6).

Offenbar verlaufen diese Reaktionen über das Diradikal (2), das dann bevorzugt (Weg A) in das Carben (3) und in die Carbonylverbindung (4) zerfällt.



Die Photolyse von Tetraphenylloxiran (1c) [2] in Methanol/Benzol liefert Benzhydrol-methyläther in fast quantitativer Ausbeute. Kirmse und Horner [5] haben bereits früher Alkohole zum Abfangen von Arylcarbenen verwendet.

Alle Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch getrennt und mit Vergleichssubstanzen identifiziert [6].

Eingegangen am 2. Juli 1965 [Z 40]

[\*] Wir danken dem Army Research Office (Durham) für finanzielle Unterstützung.

[1] 10 Stunden bei 40°C. Alle Lösungen wurden vorher sorgfältig entgast. Als Lichtquelle wurde ein luftgekühlter Rayonet Chamber Reactor (Southern New England Ultraviolet Comp., Middletown, Conn., USA) mit 16 Niederdruck-Hg-Lampen (8 Watt) benutzt.

[2] A. C. Cope, P. A. Trumbull u. E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 80, 2844 (1958).

[3] G. L. Closs u. R. A. Moss, J. Amer. chem. Soc. 86, 4042 (1964).

[4] G. Büchi, C. G. Inman u. E. S. Lipinsky, J. Amer. chem. Soc. 76, 4327 (1954).

[5] W. Kirmse, L. Horner u. H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 (1958); W. Kirmse, ibid. 666, 9 (1963).

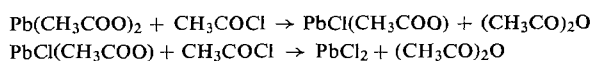
[6] Wir danken Prof. G. Closs, Chicago, für die IR-Spektren der Verbindungen (5a) und (5b).

## Darstellung von Schwermetallhalogeniden in wasserfreier Essigsäure

Von Prof. Dr. H. D. Hardt und Dipl.-Chem. R. Bollig

Institut für Anorganische Chemie der Universität Saarbrücken

Versetzt man 100 ml einer 0,1 M Lösung von Bleiacetat in wasserfreier Essigsäure bei 20°C langsam mit reinem Acetylchlorid (etwa 0,2 ml/min), so ist beim Molverhältnis Pb:Cl = 1:1 und 1:2 je ein Minimum der spezifischen Leitfähigkeit zu erkennen, entsprechend der Bildung von Bleichloridacetat und Bleichlorid.

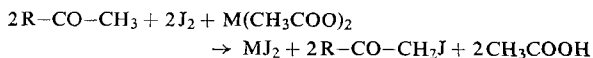


Zur Darstellung reinen Bleichloridacetats kann die Reaktion beim ersten Minimum beendet werden. Der farblose Nieder-

schlag wird nach dem Filtrieren und Waschen mit wasserfreier Essigsäure über festem NaOH im evakuierten Exsikkator getrocknet. Man erhält das Bleichloridacetat-Essigsäuremonosolvat  $\text{PbCl}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$  (Ausbeute über 90%). Dieses gibt bei 120°C Essigsäure unter Bildung des solvatenfreien Bleichloridacetats,  $\text{PbCl}(\text{CH}_3\text{COO})$ , das bei ca. 270°C in das basische Bleichlorid,  $\text{Pb}_2\text{OCl}_2$ , übergeht.

Ebenso kann bei einer Reaktionstemperatur von 60°C Bleibromidacetat dargestellt werden, welches bei ca. 300°C in Bleioxydbromid übergeht. Ein solvatisiertes Bleibromidacetat wird unter den angegebenen Bedingungen nicht gebildet. Ein Bleijodidacetat läßt sich auf diesem Weg nicht darstellen.

Die in Eisessig schwerlöslichen Jodide  $\text{PbJ}_2$ ,  $\text{AgJ}$ ,  $\text{HgJ}_2$ ,  $\text{Ag}_2(\text{HgJ}_4)$ ,  $\text{CuJ}$  und  $\text{CdJ}_2$  erhält man in quantitativer Ausbeute, wenn man die Lösungen der Acetate dieser Metalle in wasserfreier Essigsäure mit der nach



stöchiometrischen Menge Aceton versetzt und die berechnete Menge Jod in Essigsäure bei 70–80°C zutropft. Silberjodid fällt auch ohne Zusatz von Aceton aus.

Die Fällung von Bleijodid bei Raumtemperatur verläuft sehr langsam (30% Umsatz in 40 Std.). Leitet man jedoch durch die aus Essigsäure, Aceton, Jod und Blei(II)-acetat bestehende Lösung einen Wechselstrom (220 V, Pt- oder Ag-Elektroden), so wird die Fällungsgeschwindigkeit etwa verdoppelt. Dabei steigt die Stromdichte während der ersten 3 Std. auf ein Maximum (3,3 A/dm<sup>2</sup>) und fällt in den folgenden 30 Std. auf etwa 1,6 A/dm<sup>2</sup>.

Aus Silber- und Quecksilberacetat im Verhältnis 2:1,3 erhält man bei 70–80°C thermochromes  $\text{Ag}_2(\text{HgJ}_4)$ . Aus Quecksilber(II)-acetat allein entsteht in absolut wasserfreier Essigsäure bei 118,1°C die gelbe Modifikation des  $\text{HgJ}_2$ . Die bis 0,5 mm großen Kristalle sind, auf Zimmertemperatur abgekühlt, einige Tage haltbar (metastabil).

Die Methode eignet sich besonders zur Darstellung des Cadmiumjodids. Man tropft Jodlösung in eine heiße  $\text{Cd}^{2+}$ -Essigsäure-Aceton-Lösung, bis die Jodfarbe nicht mehr verschwindet. Die Ausbeute ist quantitativ, und das Produkt ist sehr rein.

Eingegangen am 5. Juli 1965 [Z 34]

## Synthese von Tetrakis-(trifluorphosphin)-iridiumhydrid und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Hydride $\text{HM}(\text{PF}_3)_4$ , M = Co, Rh und Ir [1]

Von Priv.-Doz. Dr. Th. Kruck und Dipl.-Chem. W. Lang

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Analog zur Synthese der Tetrakis-(trifluorphosphin)-hydride von Kobalt [2] und Rhodium [3] konnte  $\text{HIr}(\text{PF}_3)_4$  aus  $\text{IrCl}_3$  gewonnen werden, allerdings erst bei 260°C und bei einem  $\text{PF}_3$ -Druck von über 1000 atm. Die Ausbeute betrug 86%.

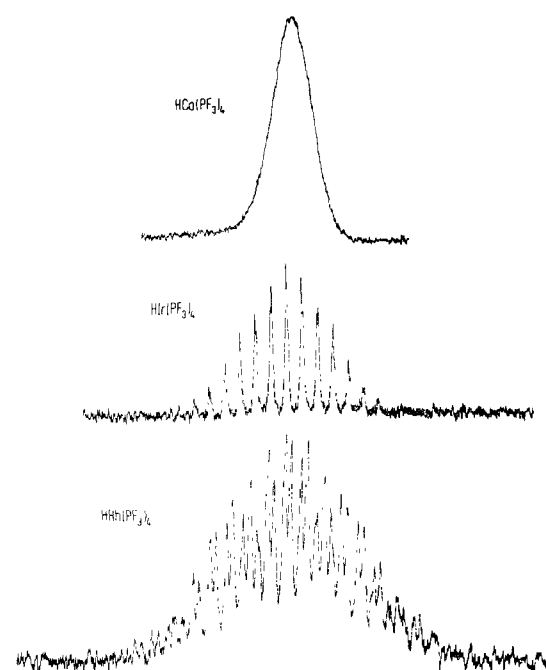
Die Verbindung ist eine farblose, leichtbewegliche und äußerst flüchtige Flüssigkeit von erstickendem Geruch, die bei -39°C schmilzt und bei 95°C/725 Torr siedet. Erstaunlich ist die thermische Stabilität (Zersetzung erst ab 245°C) sowie die Beständigkeit an der Luft.  $\text{HIr}(\text{PF}_3)_4$  löst sich geringfügig und mit saurer Reaktion in Wasser.

In Äther entsteht mit Kaliumamalgam quantitativ das farblose, gut kristallisierende Kalium-tetrakis-(trifluorphosphin)-iridat(-I),  $\text{K}[\text{Ir}(\text{PF}_3)_4]$ . Das Salz ist an trockener Luft wochenlang haltbar und zersetzt sich in Stickstoffatmosphäre erst ab 240°C. Es löst sich sehr gut in Äther, Aceton, Tetrahydrofuran und mit schwach alkalischer Reaktion in Wasser.

Im IR-Spektrum [4] von  $\text{HIr}(\text{PF}_3)_4$  treten P–F-Valenzschwingungen bei 965 (sw–m), 925 (sst), 910 (s, Sch) und 877 (sst)  $\text{cm}^{-1}$  auf (im Gaszustand). Beim Tetrakis-(trifluorosphin)-iridat(-I) werden diese durch den erhöhten Metall  $\rightarrow$  Phosphor- $\pi$ -Bindungsgrad, der den Doppelbindungsanteil der P–F-Bindung zurückdrängt, stark langwellig verschoben [830 (sst) und 811 (s, Sch)  $\text{cm}^{-1}$ , in Aceton]. Das Anion ist isoelektronisch und offensichtlich auch isoster ( $\text{T}_d$ ) mit Tetrakis-(trifluorosphin)-platin(0) [5].

Das Zentrum des protonenmagnetischen Resonanzspektrums [6] von  $\text{HIr}(\text{PF}_3)_4$  liegt bei  $\delta = 11,93 \cdot 10^{-6}$  (Tetramethylsilan als innerer Standard). Infolge der Koppelung des Protonenspins mit den Spins der vier  $^{31}\text{P}$ - und zwölf  $^{19}\text{F}$ -Kerne ist das Signal in 65 teilweise sehr nahe beieinanderliegende Linien aufgespalten (siehe Abbildung);  $J_{\text{P-H}} = 31,0 \pm 0,1$  Hz,  $J_{\text{F-H}} = 14,93 \pm 0,04$  Hz. Eine Koppelung mit  $^{191}\text{Ir}$  und  $^{193}\text{Ir}$  tritt wegen der hohen Kernquadrupolmomente dieser Kerne nicht auf.

Das Protonensignal im NMR-Spektrum des  $\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$  ist in 130 Linien aufgespalten, da hier alle in der Molekel anwesenden Kerne die Spinzahl  $1/2$  besitzen. Dagegen ist das Protonensignal des  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  trotz vergleichbarer Kernquadrupolmomente von Ir und Co lediglich auf etwa 130 Hz



$^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Hydride  $\text{HM}(\text{PF}_3)_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$  und  $\text{Ir}$ ).

verbreitert. Auch Messungen bis  $-80^\circ\text{C}$  brachten keinen Hinweis auf eine durch die P- und F-Kerne bedingte Feinstruktur im NMR-Spektrum des  $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ . Die Möglichkeit, daß dieses Hydrid eine grundsätzlich andere Struktur besitzt als  $\text{HRh}(\text{PF}_3)_4$  und  $\text{HIr}(\text{PF}_3)_4$ , ist auf Grund der übereinstimmenden IR-Spektren auszuschließen.

Eingegangen am 16. Juli 1965 [Z 30]

[1] XI. Mitteilung über Metalltrifluorosphin-Komplexe. – X. Mitteilung: Th. Kruck, W. Lang u. N. Derner, Z. Naturforsch. 20b (1965), im Druck.

[2] Th. Kruck, W. Lang u. A. Engelmann, Angew. Chem. 77, 132 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 148 (1965).

[3] Unter Mitarbeit von N. Derner.

[4] Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Spektrophotometer, Modell 21, aufgenommen. – s = stark, sst = sehr stark, m = mittel, sw = schwach, Sch = Schulter.

[5] Th. Kruck u. K. Baur, Angew. Chem. 77, 505 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 521 (1965).

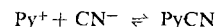
[6] Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit einem A-60-NMR-Spektrometer der Varian Ass. an den flüssigen Reinsubstanzen bei  $22^\circ\text{C}$  [ $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$  bei  $-60^\circ\text{C}$ ] registriert. Herrn Dr. K. Schwarzhans danken wir für die Aufnahme der Spektren.

## N-Methyl-3.4.5-tricyanpyridinium-perchlorat, ein Pyridiniumsalz extrem hoher Elektronenaffinität [1]

Von Prof. Dr. K. Wallenfels und Dipl.-Chem. W. Hanstein

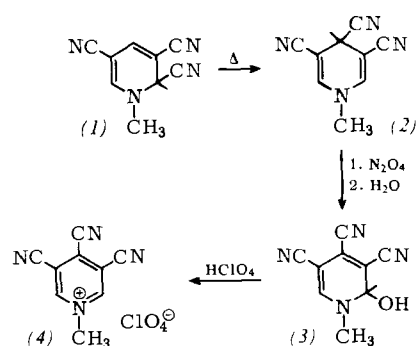
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Die Anionenaffinität von Pyridiniumsalzen wird durch die Einführung elektronensaugender Substituenten stark erhöht [2]. Man kann den Effekt am bequemsten an der Gleichgewichtskonstante der Reaktion



messen. Die Redoxpotentiale im Pyridiniumsalz-Dihydropyridin-System sind den logarithmischen Cyanidionen-Affinitäten direkt proportional.

Ein Pyridiniumsalz (4) extrem hoher Anionen- und Elektronenaffinität haben wir auf folgendem Wege synthetisiert:



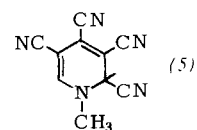
3,5-Dicyanpyridin wird in der Schmelze mit Methyl-p-toluolsulfonat methyliert (4 Std.,  $110^\circ\text{C}$ , 90 % Ausbeute). Das Produkt wird mit KCN zum o-Cyanidaddukt (1) umgesetzt (80 % Ausbeute), das sich in der Hitze rasch zum p-Isomeren (2) umlagert (Schmelze,  $125^\circ\text{C}$ ; oder in Dimethylformamid,  $150$ – $160^\circ\text{C}$ ; 95 % Ausbeute). Dieses wird in  $\text{CCl}_4$  suspendiert und mit überschüssigem  $\text{N}_2\text{O}_4$  oxydiert (12 Std.,  $25^\circ\text{C}$ , 90 % Ausbeute).  $\text{CCl}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  werden im Vakuum entfernt, der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und (3) abfiltriert. Die Verbindung wird in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst, mit  $\text{HClO}_4$  und dann mit Äther versetzt. Das Perchlorat (4) kristallisiert nach Anreiben in langen, dünnen Nadeln aus (70 % Ausbeute).

Das N-Methyl-3.4.5-tricyanpyridinium-Kation (4) ist eine starke  $\pi$ -Säure. Es bildet tieffarbige Ladungsübertragungskomplexe mit Anisol (rot, 475 m $\mu$ ), Hexamethylbenzol (rot, 505 m $\mu$ ) und Pyren (grün, 620 m $\mu$ ).

Als Lewisäure reagiert das Salz (4) mit 2 Mol Fluoren-9-ol in Acetonitril unter Bildung von Di-9-fluorenyläther und des Addukts (3) (12 Std.,  $25^\circ\text{C}$ , 9 % Ausbeute).

Acetylbromid acetyliert Anisol in Acetonitril in Gegenwart des Salzes (4) zu p-Methoxyacetophenon (34 % Ausbeute, als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliert).

Mit Hydroxyd- und Cyanid-Ionen bildet das Kation (4) die extrem säurestabilen Addukte (3) ( $\text{pK} = -14,5$  [3]) und (5) ( $\text{pK} = -14,9$  [3]).



Das Salz (4) wirkt auch als Oxydationsmittel: aus Fluoren-9-ol entsteht unter den oben beschriebenen Bedingungen neben dem Äther Fluorenon (6 Tage,  $25^\circ\text{C}$ , 8 % Ausbeute, isoliert als 2,4-Dinitrophenylhydrazon). Dies ist das erste Modellsystem für die enzymatische Dehydrierung eines Alkohols durch ein Pyridiniumsalz.