

Eine metallorganische Verbindung mit zweibindigem Fluor

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und
cand. chem. H. F. Klein

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Eine kürzlich an der Verbindung $K[(C_2H_5)_3Al-F-Al(C_2H_5)_3]$ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse^[1] bestätigte die Vermutungen von Ziegler et al.^[2], daß in den Anionen dieser komplexen Organoaluminiumfluoride covalent zweibindige Fluoratome auftreten. Überraschenderweise wurde aber auch gefunden, daß die Brücke Al-F-Al linear ist. Daraus ist auf sp-hybridisierte Fluoratome zu schließen, die in starker ($p \rightarrow d$)- π -Wechselwirkung mit den Aluminiumatomen stehen. Wir haben jetzt eine elektroneutrale Verbindung mit dem iso-elektronischen System Si-F-Al synthetisiert und finden ähnlich bemerkenswerte Bindungsverhältnisse.

Trimethylfluorsilan reagiert bei etwa 0 °C rasch und vollständig mit äquimolaren Mengen Aluminiumtriäthyl unter Bildung einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit vom $F_p = -81$ bis -79 °C. Aus dieser Substanz läßt sich bei -25 °C

[3] Gemessen an der reinen Substanz gegen 5% Tetramethylsilan in CCl_4 als äußerem Standard. Varian-A-60, 60 MHz, 35 °C.

[4] H. Schmidbaur, J. Amer. chem. Soc. 85, 2336 (1963).

[5] A. W. Laubengayer u. G. F. Lengnick, Inorg. Chem. 5, 503 (1966).

Darstellung und röntgenographische Untersuchung höherer Urannitride

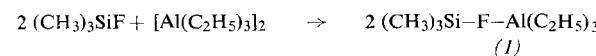
Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Berthold und
Dipl.-Chem. C. Delliehausen

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Universität Mainz

Die Nitride des Urans sind wegen der Bedeutung des Uranmononitrids als Reaktorbrennstoff in den letzten Jahren wiederholt untersucht worden. Über die Zusammensetzung der aus Stickstoff von 1 atm Druck und Uranmetall (aus UH_3) bei verschiedenen Temperaturen erhältlichen Nitride besteht jedoch noch keine einheitliche Auffassung. Wir erhielten zwischen 470 und 1000 °C die folgenden Nitride:

Temp. [°C]	470	510	580	700	770	830	930	1000
Nitrid	$UN_{1,74}$	$UN_{1,76}$	$UN_{1,68}$	$UN_{1,67}$	$UN_{1,64}$	$UN_{1,63}$	$UN_{1,58}$	$UN_{1,55}$

im Vakuum kein Trimethylfluorsilan mehr entfernen. Offenbar gehen die beiden Komponenten eine unter diesen Bedingungen stabile koordinative Bindung ein:



Das Triäthylaluminium-trimethylsilicium-fluorid (I) ist auch bei Raumtemperatur stabil. Seine Konstitution folgt aus dem 1H -NMR-Spektrum, in dem sich neben dem Triplet (δ = -46,5 Hz)^[3] und dem Quartett (δ = +20,3 Hz) mit $J(H-C-C-H) = 7,2$ Hz der Äthylgruppen ein Dublett der Si-ständigen Methylgruppen mit δ = -10,5 Hz findet. Die Flächen der Signalgruppen verhalten sich wie 9:6:9. Das Dublettsignal ist von $^1H-C-^{29}Si$ -Satelliten begleitet, $J(^1H-C-^{29}Si) = 7,05$ Hz. Bezeichnenderweise ist aber die Kopplungskonstante $J(^1H-C-Si-^{19}F)$ mit 9,4 Hz um fast 30 % größer als die des freien Trimethylfluorsilans (J = 7,35 Hz)^[4]. Das deutet auf einen stärkeren s-Charakter des an der Si-F-Bindung beteiligten Fluororbitals, wie er bei der Hybridisierung der Fluoratome in Richtung auf sp zu erwarten ist. Da die Kopplungskonstanten $J(^1H-C-^{13}C)$ und $J(^1H-C-^{29}Si)$ bei der Komplexbildung nur geringfügig verändert werden^[4], ist die Vergrößerung von $J(^1H-C-Si-^{19}F)$ ausschließlich auf Veränderungen in der Si-F-Bindung zurückzuführen.

Die Verbindung (I) sollte daher am Fluoratom eine Winkelauflaufweitung aufweisen, die wenigstens der am Sauerstoffatom

Die Angaben des Stickstoffgehaltes sind auf 1 % genau. Wir nehmen an, daß bei 1 atm N_2 -Druck maximal ein Nitrid der Zusammensetzung $UN_{1,75-1,76}$ gebildet wird. Die Dauer der Stickstoffaufnahme betrug 62 Std. bei 470 °C, 42 Std. bei 510 °C und weniger als 30 min bei 1000 °C. Um eine N-Aufnahme beim Abkühlen zu vermeiden, wurden die Nitride nach der Reaktion entweder abgeschreckt oder unter Helium langsam abgekühlt.

Der Abbau des $UN_{1,74}$ im Wasserstoffstrom (100 ml/min) bei 800 °C ergab nach 2 Std. $UN_{1,62}$, nach 4 Std. $UN_{1,60}$, nach 6 Std. $UN_{1,58}$ und nach 20 Std. $UN_{1,45}$. Bis zum $UN_{1,62}$ nimmt der Stickstoffgehalt schnell ab (die Zusammensetzung dieser Verbindung liegt etwas unter der Gleichgewichtszusammensetzung bei 1 atm N_2 -Druck). Der weitere Abbau bis zum $UN_{1,45}$ verläuft langsamer und mit praktisch konstanter Geschwindigkeit. Bei 1200 °C wurde $UN_{1,74}$ im H_2 -Strom innerhalb von 2,5 Std. zu reinem Uranmononitrid UN abgebaut. Für die Gitterkonstante des UN (NaCl-Typ) fanden wir in Übereinstimmung mit Literaturangaben $a = 4,890 \pm 0,002$ Å.

Die Gitterkonstanten der durch direkte Nitrierung oder durch Abbau im H_2 -Strom erhaltenen Nitride UN_x nehmen mit steigendem Stickstoffgehalt linear von $10,700 \pm 0,003$ Å für $UN_{1,50}$ auf $10,628 \pm 0,008$ Å für $UN_{1,76}$ ab^[1]. Der Fehleranstieg ist durch Zunahme der Linienbreite und des Untergrundes mit steigendem Stickstoffgehalt im Gebiet hoher Glanzwinkel bedingt.

x	1,45[2]	1,55	1,58	1,60	1,62	1,64	1,67	1,71[3]	1,76
a [Å]	10,700	10,692	10,680	10,675	10,665	10,662	10,650	10,645	10,628

der isosteren Hexaalkyldisiloxane $R_3Si-O-SiR_3$ (140 °) oder sogar der in den Anionen $[R_3Al-F-AlR_3]^-$ (180 °) entspricht. Oberhalb 30 bis 35 °C zersetzt sich (I) zu Trimethyläthylsilan und Diäthylaluminiumfluorid^[5]. Beide Produkte lassen sich durch Destillation mit fast quantitativer Ausbeute (98,8 bzw. 93,5 %) isolieren.

Das Aluminiumtrimethyl-Ätheraddukt gibt mit Trimethylfluorsilan keine Reaktion.

Eingegangen am 13. Juni 1966 [Z 264]

[1] G. Natta, G. Allegra, G. Perego u. A. Zambelli, J. Amer. chem. Soc. 83, 5033 (1961).

[2] K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl u. K. Reinert, Liebigs Ann. Chem. 629, 33 (1960).

Rundle et al.^[4] geben für $UN_{1,50}$ eine Gitterkonstante von $10,700 \pm 0,005$ Å und für $UN_{1,75}$ eine solche von $10,601 \pm 0,005$ Å (umgerechnet von kX -Angaben) an.

Alle von uns dargestellten Nitride mit $x \geq 1,50$ besaßen die kubisch raumzentrierte Mn_2O_3 -Struktur. Die stetige Abnahme der Intensitäten der für diesen Strukturtyp charakteristischen schwachen Beugungslinien beim Übergang vom $UN_{1,50}$ zum $UN_{1,76}$ spricht für einen einphasigen Übergang von der Mn_2O_3 -Struktur in die kubisch flächenzentrierte CaF_2 -Struktur des UN₂, wie er auch von Rundle et al.^[4] angenommen wird. Wir nehmen an, daß der Stickstoff hierbei statistisch in das Gitter des $UN_{1,50}$ eingebaut wird. Beim $UN_{1,76}$ war die Zahl der schwachen Linien auf 5 zurückgegangen^[5].

Für die Existenz diskreter, stabiler Phasen – wie sie z. B. im System $\text{PrO}_{1,50}$ – $\text{PrO}_{2,0}$ nachgewiesen wurden^[6] – ergaben sich auch aus Diffraktometeraufnahmen bisher keine Anhaltspunkte.

Eingegangen am 6. Juni 1966 [Z 261]

[1] Die Werte wurden durch Extrapolation gegen $\cos^2\Theta$ gewonnen (Kameradurchmesser 57,3 mm, asymmetrische Filmlage).

[2] Das Beugungsdiagramm dieses Nitrids zeigte neben den Linien des $\text{UN}_{1,50}$ einige schwache Linien des UN .

[3] Dieses Nitrid erhielten wir bei fünfstündigem Abbau im H_2 -Strom bei 500 °C.

[4] R. E. Rundle, N. C. Baenziger, A. S. Wilson u. R. A. McDonald, J. Amer. chem. Soc. 70, 99 (1948).

[5] Näheres über den Übergang vom Mn_2O_3 -Typ in den CaF_2 -Typ siehe bei G. Brauer u. H. Gradinger, Z. anorg. allg. Chem. 276, 209 (1954).

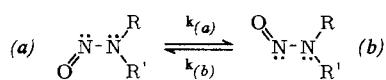
[6] Vgl. z. B. B. G. Hyde, E. E. Garver, U. E. Kuntz u. L. Eyring, J. physic. Chem. 69, 1667 (1965); J. M. Honig, A. F. Clifford u. P. A. Faeth, Inorg. Chem. 2, 791 (1963); L. Eyring u. N. C. Baenziger, J. appl. Phys. 33, 428 (1962).

Trennung der Konformationsisomeren eines Nitrosamins

Von Dr. A. Mannschreck, cand. chem. H. Münsch und Anne Mattheus

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Die ebenen Konformationen (a) und (b) der Nitrosamine sind durch Mesomerie begünstigt. Sind R und R' verschieden, so können Konformationsisomere auftreten, die lediglich im Gleichgewicht nachgewiesen wurden^[1]. Zur Umorientierung der Nitrosogruppe in (1) ist eine Freie Enthalpie der Aktivierung von ungefähr 23 kcal/mol nötig^[2]. Dies entspricht dem Grenzwert von ΔG^\ddagger , oberhalb dessen (a) und (b) in Lösung bei Raumtemperatur stabil sein sollten^[3].



(1), $\text{R} = \text{R}' : \text{CH}_3$

(2), $\text{R} : \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' : 2,6-(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$

(3), $\text{R} : \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' : \text{CH}(\text{CH}_3)_2$

Eine Trennung der Isomeren gelang uns bei (2) durch zweimalige präparative Dünnenschichtchromatographie bei 6 °C an Kieselgel (Merck HF₂₅₄) mit Benzol als Laufmittel. Das Gemisch von (2a) und (2b), $\text{Fp} = 57$ –80 °C, stellten wir durch Nitrosieren von N-Benzyl-2,6-dimethylanilin her.

Die Isomeren in CCl_4 wurden durch ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren identifiziert:

	$\tau(\text{CH}_2)$	$\tau(\text{CH}_3)$	R_F	Fp (°C)
(2a)	4,59	8,36	0,4	62–63,5
(2b)	5,09	8,11	0,6	86,5–88

Mit Nitrosamin-Strukturen sind auch die UV- und IR-Spektren vereinbar, die sich bei beiden Verbindungen nur wenig unterscheiden. Die Elementaranalysen und Molekulargewichte entsprechen Formel (2). Im kristallinen Zustand sind die Substanzen stabil. In CCl_4 stellt sich bei 36,5 °C, ausgehend von (2a) oder (2b), mit einer Halbwertszeit von 86 min ein Gleichgewicht (37,5 % (2a)) ein. Hieraus erhält man die Geschwindigkeitskonstanten $k_{(2a)} = 8,6 \cdot 10^{-5}$ und $k_{(2b)} = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ sowie $\Delta G_{(2a)}^\ddagger = (23,9 \pm 0,2)$ und $\Delta G_{(2b)}^\ddagger = (24,2 \pm 0,2)$ kcal/mol.

(3a) läßt sich durch Kristallisation auf 75 %, (3b) auf etwa 94 % anreichern^[4]. Die völlige Trennung wurde hier und bei

einigen ähnlichen Nitrosaminen noch nicht erreicht, weil die Äquilibrierung gegenüber (2) etwas erleichtert ist: $\Delta G_{(3a)}^\ddagger = 22,3$ und $\Delta G_{(3b)}^\ddagger = 23,2$ kcal/mol. Der Vergleich dieser Werte mit denen für (2) zeigt, daß die sperrige 2,6-Dimethylphenylgruppe wenig zur konformativen Stabilität von (2a) und (2b) beiträgt.

Die Anreicherung von Rotationsisomeren, die durch partielle Doppelbindungen stabilisiert sind, gelang bisher nur bei einem Thioformamid^[5], bei Mesitylenkarbonsäureamiden^[6] und bei 2,6-Dimethylphenylformamiden^[7]; einige rotationsisomere Mesitylenthiocarbonsäureamide^[4] wurden vollständig getrennt. Es ist nicht sicher, daß sich auch Nitrosamine durch innere Rotation ineinander umwandeln, da eine Inversion am Nitroso-Stickstoffatom ebenfalls möglich ist.

Eingegangen am 13. Juni 1966 [Z 268]

[1] H. W. Brown u. D. P. Hollis, J. molecular Spectroscopy 13, 305 (1964); G. J. Karabatos u. R. A. Taller, J. Amer. chem. Soc. 86, 4373 (1964).

[2] C. E. Looney, W. D. Phillips u. E. L. Reilly, J. Amer. chem. Soc. 79, 6136 (1957); W. D. Phillips, C. E. Looney u. C. P. Spaeth, J. molecular Spectroscopy 1, 35 (1957).

[3] Vgl. H. Eyring, J. chem. Physics 3, 107 (1935).

[4] A. Mannschreck, Angew. Chem. 77, 1032 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 985 (1965).

[5] W. Walter u. G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. 669, 66 (1963).

[6] A. Mannschreck, Tetrahedron Letters 1965, 1341.

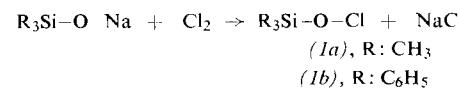
[7] T. H. Siddall III, Inorg. nuclear Chem. Letters 1, 155 (1965); A. Mannschreck u. A. Mattheus, unveröffentlichte Ergebnisse.

Triorganosilyl-hypochlorite

Von Dr. J. Dahlmann, Prof. Dr. A. Rieche und cand. chem. L. Austenat

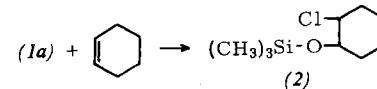
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Nach Berry sollen bei der Einwirkung von Chlor auf Natrium-triorganosilanolate Bis-triorganosilyl-peroxide gebildet werden^[1]. Die Nachprüfung ergab, daß nicht Silylperoxide, sondern die bisher unbekannten Triorganosilyl-hypochlorite entstehen. Durch Umsatz von Natrium-trimethylsilanolat bei –5 bis 0 °C und von Natrium-triphenylsilanolat bei –20 °C mit der berechneten Menge Chlor in trockenem CCl_4 konnte Trimethyl- (1a) bzw. Triphenylsilyl-hypochlorit (1b) mit über 80-proz. Ausbeute gewonnen werden.



Die CCl_4 -Lösung von (1a) zeigt eine für die Hypochloritgruppe charakteristische scharfe UV-Absorptionsbande bei 260 μm , die bei (1b) von der breiten, strukturierten Absorptionsbande der Phenylgruppen überdeckt wird.

(1a) und (1b) konnten bisher nicht rein isoliert werden, da sie sich bereits in Lösung im Dunkeln bei 0 °C unter Chlorierung der organischen Reste am Silicium zersetzen und allgemein stark chlorierend wirken. An Olefine addieren sich (1a) und (1b) elektrophil. Aus (1a) und Cyclohexen (Molverh. 1:1) erhält man in siedendem CCl_4 unter Zusatz katalytischer Mengen p-Toluolsulfonsäure 1-Chlor-2-trimethylsiloxy-cyclohexan (2) (Ausb. ca. 15 %), das auch aus Cyclohexen-oxid und Trimethyl-chlorsilan entsteht^[2]. Wesentlich



bessere Ausbeuten an (2) werden erhalten, wenn 1 Mol Trimethylsilanol zugesetzt wird. In Gegenwart von Methanol reagiert (1a) mit Olefinen analog dem tert.-Butylhypochlorit.