

Umkristallisieren aus Benzol/Benzin (8:2, v/v) erhält man mit 65 % Ausbeute einen orange-braunen Kohlenwasserstoff  $C_{67}H_{40}$ , der sich bei 210–215 °C zersetzt. Analyse und Molekulargewicht stimmen mit der angegebenen Summenformel überein. Im Dünnschichtchromatogramm (desaktiviertes  $SiO_2$ , Benzol/Cyclohexan = 1:9) erscheint ein Doppelfleck, der auf das Vorliegen des Tautomerengemisches (4a)/(4b) zurückzuführen ist.

Das NMR-Spektrum des Gemisches (in  $CDCl_3$ ) zeigt neben einem Multipllett ( $\tau = 1,2\text{--}3$  ppm) zwei Doubletts ( $\tau = 3,64$  und  $4,64$  ppm,  $J = 10$  Hz), der Gruppierung  $>C=CH-CH<$  in (4b) entsprechend. Die Tautomeren konnten präparativ noch nicht getrennt werden.

Die Kohlenwasserstoffe (4) liefern in Dimethylsulfoxid (DMSO) mit Basen (z.B. NaOH, Tri-n-propylamin) ein tiefgrünes, gegen Sauerstoff ziemlich beständiges Carbanion ( $\lambda_{\max} = 697$  m $\mu$ ,  $\log \epsilon = 5,15$ ). Die Oxidation des Anions mit  $K_3Fe(CN)_6$  in DMSO führt zu dem in Lösung karminroten, im kristallinen Zustand braunroten Radikal Tris-(7H-dibenzo[c,g]fluorenylidemethyl)methyl ( $\lambda_{\max}$  ca. 860, 545 m $\mu$  in Benzol). Das ESR-Spektrum<sup>[5]</sup> dieses gegen Sauerstoff empfindlichen Radikals in Benzol zeigt vier Linien im Intensitätsverhältnis 1:3:3:1 ( $a_H$  ca. 7 Gauß), wie es der Kopplung des Radikalelektrons mit den drei gleichwertigen Vinylprotonen entspricht. Das Radikal liegt im festen Zustand zumindest teilweise monomer vor.

Erwartungsgemäß besitzen die Kohlenwasserstoffe (4) eine hohe Acidität. Eine  $10^{-5}$  M Lösung in sorgfältig gereinigtem

Kohlenwasserstoff [a]	pK-Wert
BiphCH—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	19,6 (18,6 [6])
BiphC=CH—HCbiph	14,2
[BiphC=CH] <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	12,3 [b]
BiphCH—CN	11,4 [6]
[BiphC=CH] <sub>3</sub> CH	10,4 [b]
(3b)	8,2 [b]
(4a) + (4b)	5,9 [b]

[a] Biph =  [b] Brutto-pK-Wert.

Eingegangen am 17. April und 8. Mai 1967 [Z 517]

[\*] Prof. Dr. R. Kuhn  
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,  
Institut für Chemie  
69 Heidelberg, Jahnstraße 29  
Dr. D. Rewicki  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
1 Berlin 33, Thielallee 63/67

- [1] Über hochacide Kohlenwasserstoffe, X. — IX. Mitteilung: R. Kuhn u. D. Rewicki, Liebigs Ann. Chem., im Druck.  
[2] R. Kuhn u. D. Rewicki, Liebigs Ann. Chem., im Druck.  
[3] R. Kuhn et al., Liebigs Ann. Chem. 654, 64 (1962); 689, 1 (1965).  
[4] C. Jutz u. H. Amschler, Angew. Chem. 76, 302 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 312 (1964).  
[5] Das ESR-Spektrum verdanken wir Herrn Dr. H. Kurreck.  
[6] K. Bowden u. R. Stewart, Tetrahedron 21, 261 (1965).

## Reaktion von Kohlenstoffmonosulfid und -monoselenid mit Chalkogenen und Halogenen

Von R. Steudel[\*]

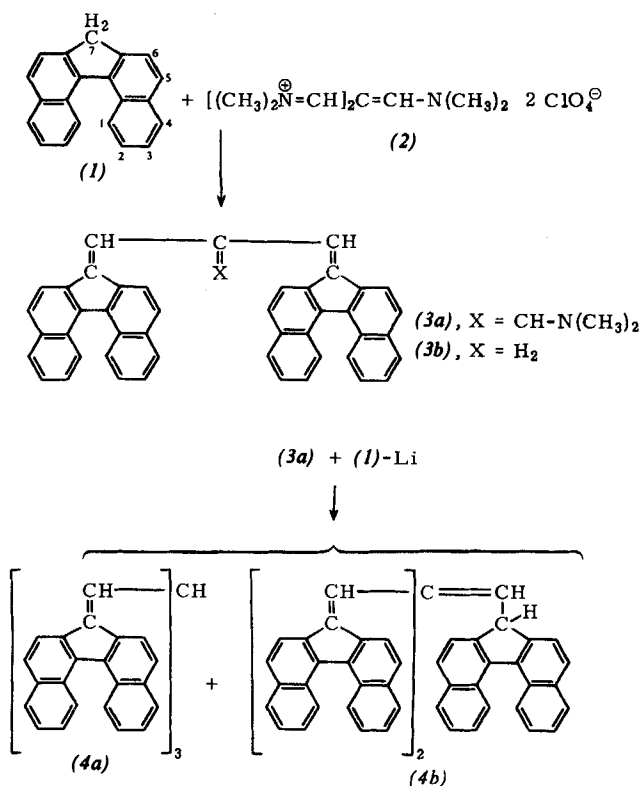
CS entsteht durch Dissoziation von  $CS_2$  in einer Hochfrequenz-Entladung (0,1 Torr) und konnte in einer Strömungsapparatur bei  $-190^\circ C$  isoliert und durch Tieftemperatur-IR-Spektren nachgewiesen werden<sup>[1]</sup>. Mit der gleichen Versuchstechnik<sup>[2]</sup> wurde jetzt gefunden, daß CS bereits bei Raumtemperatur in heterogener Reaktion zu  $SCSe$  und  $SCTe$  reagiert, wenn man die Wände des Entladungsrohres mit Se bzw. Te belegt.

Aus  $CS_2$  entsteht in der Hochfrequenz-Entladung offenbar  $CSe$ , das sich zwar nicht isolieren, aber durch Reaktion mit festem Schwefel oder Tellur als  $SeCS$  bzw.  $SeCTe$  abfangen ließ. Hohe Konzentrationen an gemischten Dichalkogeniden des Kohlenstoffs entstanden jedoch nur bei der Reaktion von CS oder  $CSe$  mit gasförmigen Chalkogenen. Dazu wurde das Entladungsrohr bis zur beginnenden Sublimation der Chalkogene erhitzt. Das zuvor nicht bekannte  $SeCTe$  konnte so mit etwa 8 % Ausbeute (bezogen auf  $CS_2$ ) erhalten werden.

Zur Reaktion von CS mit  $Cl_2$ ,  $Br_2$  oder  $J_2$  wurden die gasförmigen Halogene bei  $25^\circ C$  (im Verhältnis 0,2:1 bis 0,5:1 bezogen auf  $CS_2$ ) hinter der leuchtenden Zone der Hochfrequenz-Entladung in  $CS_2$  kontinuierlich zugesetzt. Nach einer Reaktionszeit von etwa 0,1 sec wurde kondensiert; es ließen sich so die Thiocarbonylhalogenide  $SCCl_2$ ,  $SCBr_2$  und als neue Verbindung  $SCJ_2$  isolieren.

$SeCTe$  und  $SCJ_2$  sind thermisch extrem empfindlich und konnten im Hochvakuum nicht sublimiert werden. Sie wurden wie das bisher nur unvollständig charakterisierte  $SCBr_2$  durch folgende IR-Absorptionen (bei  $-190^\circ C$ , in  $CS_2$ - bzw.  $CS_2$ -Matrix) identifiziert (Wellenzahlen in  $cm^{-1}$ )<sup>[3]</sup>:

$SeCTe$ :  $\nu_3 = 1179$  sst,  $\nu_3$  ( $Se^{133}CTe$ ) = 1136 s,  $\nu_1 + \nu_3 = 1473$  m  
 $SCBr_2$ :  $\nu(C=S) = 1097$  st,  $\nu(C-Br) = 685$  st  
 $SCJ_2$ :  $\nu(C=S) = 1062$  st,  $\nu(C-J) = 602$  st



DMSO ist bereits ohne Basenzusatz praktisch vollständig dissoziiert. Ein  $10^3$ -facher molarer Überschuß an HCl in DMSO/Wasser (85:15 Mol-%) drängt die Dissoziation zwar zurück, vermag die grüne Lösung jedoch nicht zu entfärben. Durch spektralphotometrische Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln (DMSO/Wasser/HCl, DMSO/Eisessig/Natriumacetat, DMSO/Tri-n-propylamin, DMSO/Äthanol/Natriumäthylat) haben wir die relativen Aciditäten einiger hochacider Kohlenwasserstoffe bestimmt und mit 9-Cyanfluoren ( $pK = 11,4$ )<sup>[6]</sup> auf Wasser bezogene pK-Werte abgeleitet<sup>[2]</sup>. Es ergaben sich folgende Werte:

Die Wellenzahl der (C=S)-Valenzschwingung ist beim  $\text{SCl}_2$  verglichen mit den Wellenzahlen der anderen Thiocarbonylhalogenide verhältnismäßig klein, was durch die zusätzliche Beteiligung einer Grenzstruktur mit (C-S)- und (C=Cl)-Bindung am Grundzustand des Thiophosgens gedeutet werden kann.

Eingegangen am 10. Mai 1967 [Z 516]

[\*] Dr. R. Steudel

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Technischen Universität  
1 Berlin 12, Hardenbergstraße 34

[1] R. Steudel, Z. Naturforsch. 21b, 1106 (1966).

[2] Vgl. R. Steudel, Tetrahedron Letters 1967, 1845; Z. anorg. allg. Chem. 346, 262 (1966).

[3] m = mittel, s = schwach, st = stark, sst = sehr stark.

## Das Wolframtrichlorid $[\text{W}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_6$

Von R. Siepmann, H.-G. v. Schnering und H. Schäfer[\*]

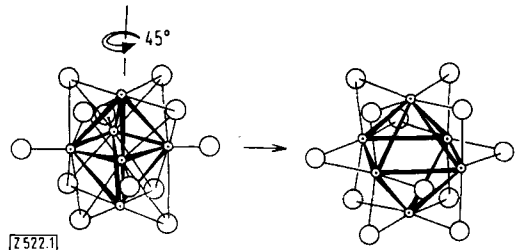
Bei den schweren Übergangsmetallen kennt man Verbindungen<sup>[1]</sup> mit den Gruppen  $[\text{M}_6\text{X}_8]$  und  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$ , X = Halogen. Regelmäßig wurde mit M = Mo oder W der erste, und mit M = Nb, Ta, Pd oder Pt der zweite Typ erhalten. Diese Regel wird jetzt zweifach durchbrochen, und zwar durch das kürzlich<sup>[2]</sup> gefundene Jodid  $[\text{Nb}_6\text{J}_8]\text{J}_{6/2}$  und das hier beschriebene Chlorid  $[\text{W}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_6$ .

Wolframdichlorid  $[\text{W}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2\text{Cl}_{4/2}$ <sup>[1,3]</sup> setzt sich bei ca. 100 °C mit flüssigem  $\text{Cl}_2$  zu einer schwarzen Substanz um, die pro Atom Wolfram drei Atome Chlor enthält und scharfe Röntgenaufnahmen gibt. Daneben entstehendes  $\text{WCl}_6$  wird bei ca. 40 °C mit flüssigem  $\text{Cl}_2$  extrahiert. Strukturelemente der Ausgangssubstanz widerstehen offenbar einer durchgreifenden Reaktion mit  $\text{Cl}_2$ . Unter gleichen Bedingungen geht  $\text{WCl}_4$  völlig in  $\text{WCl}_6$  über.

Das gewonnene Trichlorid ist in der Wärme in wenig  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  mit tiefbrauner Farbe löslich. Wird diese Lösung mit verdünnter wässriger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  versetzt, so sind in der Mischung nur ca. 2,5/18 des Cl mit  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  titrierbar. Erst beim Erwärmen wird weiter  $\text{AgCl}$  gefällt. Außerdem wird dabei der W-Komplex unter Abscheidung von elementarem Ag zerstört. Die feste Bindung des Halogens ist für die Gruppen  $[\text{M}_6\text{X}_8]$  und  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$  kennzeichnend. Die Struktur des Trichlorids konnte (durch Vergleich mit der  $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ -Struktur) aus Guinieraufnahmen bestimmt werden. Es kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch mit  $a = 14,91 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,568$ ,  $a_{\text{rh}} = 9,05 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_{\text{rh}} = 110,8^\circ$  in der Raumgruppe  $R\bar{3}-C_{3i}^2$ . Die Elementarzelle enthält drei Formeleinheiten  $\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  ( $d_{\text{r6}} = 5,33 \text{ g/cm}^3$ ). Nach eingehenden Intensitätsrechnungen (trial-and-error-Verfahren) besetzen die Atome die Positionen [Punktlage 18(f)]: 18 W mit  $x = 0,120$ ;  $y = 0,016$ ;  $z = 0,140$ ; 18 Cl<sub>I</sub> mit  $x = 0,134$ ;

$y = 0,018$ ;  $z = -0,310$ ; 18 Cl<sub>II</sub> mit  $x = 0,249$ ;  $y = 0,151$ ;  $z = 0$  sowie 18 Cl<sub>III</sub> mit  $x = 0,268$ ;  $y = 0,035$ ;  $z = 0,310$ . Die W-Parameter wurden durch Intensitätsvergleich, die Cl-Parameter durch Abstandsüberlegungen festgelegt. Die Struktur enthält diskrete Molekeln  $[\text{W}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_6$ , die (deformiert) kubisch raumzentriert gepackt sind. Interatomare Abstände:  $\text{W}-\text{W} = 2,92$ ,  $\text{W}-\text{Cl}^{\text{I}} = 2,30$ ,  $\text{W}-\text{Cl}^{\text{II}} = 2,52$ , alle  $\text{Cl}-\text{Cl} > 3,6 \text{ \AA}$ .

Die Umwandlung der Gruppierung  $[\text{M}_6\text{X}_8]$  in  $[\text{M}_6\text{X}_{12}]$  könnte in Einzelschritten durch X-Platzwechsel erfolgen. Jedoch ist auch eine Umlagerung  $[\text{M}_6\text{X}_8]\text{X}_4 \rightarrow [\text{M}_6\text{X}_{12}]$  möglich, bei der sich Halogensphäre und  $\text{M}_6$ -Oktaeder in einem Schritt um  $45^\circ$  gegeneinander verdrehen (Abbildung).



Es ist interessant, daß die analoge „Umlagerung“ der kationischen Gruppe bei der Einwirkung von  $\text{Br}_2$  auf „Wolframbidibromid“  $[\text{W}_6\text{Br}_8]\text{Br}_2\text{Br}_{4/2}$  nicht eintritt. In diesem Falle weicht das System unter Polybromidbildung aus<sup>[2a]</sup>.

Eingegangen am 16. Mai 1967 [Z 522]

[\*] Dipl.-Chem. R. Siepmann, Prof. Dr. H.-G. v. Schnering und Prof. Dr. H. Schäfer  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] H. Schäfer u. H.-G. v. Schnering, Angew. Chem. 76, 833 (1964).

[2] [a] H. Schäfer, H.-G. v. Schnering, A. Simon, D. Giegling, D. Bauer, R. Siepmann u. B. Spreckelmeyer, J. Less-Common Metals 10, 154 (1966); [b] L. R. Bateman, J. F. Blount u. L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. 88, 1082 (1966); [c] A. Simon, H.-G. v. Schnering u. H. Schäfer, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[3] H. Schäfer, H.-G. v. Schnering, H. Wöhrle, J. Tillack u. F. Kuhnen, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

## Nachweis der Moleküle $\text{W}_2\text{Cl}_6$ und $\text{W}_3\text{Cl}_9$ im Gaszustand

Von K. Rinke und H. Schäfer[\*]

Feste niedere Wolframhalogenide sind durch die Bildung von W-W-Bindungen besonders interessant<sup>[1,2]</sup>. Diese Bindungen sind wahrscheinlich auch für die Stabilität der jetzt massenspektrometrisch beobachteten Moleküle  $\text{W}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{W}_3\text{Cl}_9$  wesentlich.

Nr.	Substanz	Ungefähre Proben-temp. (°C)	Elektronenenergie (eV) (unkorr.)	relative Ionenintensitäten						
				$\text{WCl}_2^+$	$\text{WCl}_4^+$	$\text{WCl}_3^+$	$\text{W}_2\text{Cl}_5^+$	$\text{W}_2\text{Cl}_6^+$	$\text{W}_3\text{Cl}_8^+$	$\text{W}_3\text{Cl}_9^+$
1	$\text{WCl}_3$	<150	50	13	100	27	—	—	—	—
2		<150	12	100	—	—	—	—	—	—
3	$\text{WCl}_4$	300	50	9	97	100	26	44	0,02	0,5
4		350	12	64	85	—	—	100	—	1
5	$\text{WCl}_{3,4}$ [a]	300–350	50	11	100	52	12	19	0,01	0,5
6	$[\text{W}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_6$	300–350	50	11	100	44	6	10	0,02	0,1
7		300	12	100	47	—	—	29	—	0,5
8	$\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$	300	50	8	94	100	10	17	—	0,05
9		300	15,5	38	91	—	—	100	—	—
10	$[\text{W}_6\text{Cl}_3]\text{Cl}_4$	400	50	4	57	100	20	36	—	<0,05
11		400	12	3	100	—	—	22	—	—

[a]  $\text{WCl}_{3,4}$  ist ein von R. Siepmann [2] aus  $\text{WCl}_4 + \text{Al}$  gewonnener röntgenamorpher Stoff mit 60,4 % W und 39,8 % Cl.