

Abb. 10. Korrelation der relativen Geschwindigkeiten der Ätherbildung mit der Taft'schen Gleichung. 1: Benzylalkohol, 2: Methanol, 3: Äthanol, 4: n-Propanol.

Spaltung der C–O-Bindung in Alkoholen hängt nicht vom Alkylrest R ab^[77, 112, 113]. Auch die Trennungsenergie der Ti–O-Bindung in Titanalkoholaten ist weitgehend unabhängig vom Alkylrest^[114]. Man wird daher annehmen dürfen, daß sich auch die Trennungsenergie der C–O-Bindung in Aluminiumalkoholaten ähnlich verhält, so daß die Konstanz der Aktivierungsenergie verständlich wird. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Ätherbildung dagegen variieren

[114] D. C. Bradley u. M. J. Hillyer, Trans. Faraday Soc. 62, 2374 (1966).

mit dem Substrat. Die auf Methanol bezogenen relativen Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Abbildung 10 gegen die Taftkonstante σ^* aufgetragen. Sie befolgen die Taft'sche Gleichung gut. Die Geschwindigkeitsunterschiede dürften daher auf induktiven Einflüssen der Alkylreste R beruhen. Die Gerade der Abbildung 10 hat positive Steigung, d. h. die Reaktionskonstante ρ^* der Taft'schen Gleichung ist positiv. Da diese Größe um so negativer ausfällt, je stärker ionisch der Übergangszustand ist^[115], muß man beim angenommenen Mechanismus der Ätherbildung (elektrophile Substitution) einen nur schwach ionischen Übergangszustand postulieren.

Meinen Mitarbeitern Dr. H. Bühl, G. Clement, G. Kinschöfer, R. Köhne, W. Meye, E. Reß, A. Schegkila, Dr. H. Spannheimer und H. Stoltz danke ich für ihre begeisterte und zuverlässige Mitarbeit, Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab für seine Anteilnahme und Förderung unserer Arbeit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die Stiftung Volkswagenwerk haben diese Untersuchungen großzügig unterstützt. Beiden Institutionen gilt mein besonderer Dank.

Eingegangen am 10. November 1967 [A 662]

[115] M. Kraus, Advances Catalysis related Subjects 17, 75 (1967).

ZUSCHRIFTEN

Bis(phthalocyaninato)thorium(IV) und -uran(IV)^[1]

Von F. Lux, D. Dempf und D. Graw^[*]

Bei Untersuchungen über die Abtrennung von Spaltprodukten aus Kernbrennstoffen in nichtwäßrigen Systemen^[2–5] wurde radiochemisch ein sublimierbarer Phthalocyanin-Komplex des Neptuniums, der erste flüchtige Neptuniumkomplex, nachgewiesen^[2]. Im Verhalten von Uran und Neptunium hatten sich dabei Unterschiede gezeigt, die ein eingehendes präparatives Studium der Phthalocyanin-Komplexe von Actinoiden nahelegten, die auch deswegen interessieren, weil die überwiegende Zahl der bekannten Actinoidenkomplexe nur Liganden enthält, die über ein Sauerstoffatom an das Zentralatom gebunden sind.

Die bisher mitgeteilten Ergebnisse^[6–11] sind zum Teil widersprüchlich^[7, 8]; sie lassen in keinem Fall auf die einwandfreie Isolierung eines Phthalocyaninatoactinoids schließen.

Thoriumtetrachlorid reagiert mit Phthalsäuredinitril bei 230–250 °C (Molverhältnis 1:1 und 1:2) unter HCl-Entwicklung^[6, 10]. Das Elektronenspektrum des nach Extraktion des blauschwarzen Schmelzkuchens mit Aceton verbleibenden Rückstandes in Chinolin ist für Phthalocyanin-Metall-Komplexe charakteristisch^[11]; es erscheint nur eine Absorptionsbande zwischen 700 und 600 nm, in diesem Falle bei 685 nm. Das Thorium-Chlor-Verhältnis und die HCl-Entwicklung sprechen dafür, daß die Benzolringe des Phthalocyaningerüstes zum Teil chloriert werden. Das chlorhaltige Produkt^[10] ist nicht sublimierbar; es zersetzt sich unter Bildung von metallfreien Phthalocyaninderivaten.

Um die Halogenierung des Liganden zu vermeiden, haben wir nun Thoriumtetrachlorid mit Phthalsäuredinitril bei 240 °C umgesetzt. Nach extraktiver Entfernung des überschüssigen Phthalsäuredinitrils erhält man beim Sublimieren (550 °C/10^{–5} Torr) unter Jodentwicklung dunkelviolette Kristalle von

Bis(phthalocyaninato)thorium(IV) (1). Analog entsteht aus Urantetrajodid und Phthalsäuredinitril dunkelviolettes Bis(phthalocyaninato)uran(IV) (2).

Die Verbindungen sind thermisch sehr stabil und luftbeständig. (1) ist auch unter Normaldruck im Stickstoffstrom bei 600 °C unter Bildung nadelförmiger Kristalle sublimierbar. (1) und (2) sind schwerlöslich in Benzol und Tetrahydrofuran, besser löslich in Pyridin, Chinolin, 1,2,4-Trichlorbenzol, 1-Chlornaphthalin und Hexamethylphosphorsäuretriamid; sie lassen sich aus konzentrierter Schwefelsäure nicht umkristallisieren.

Die IR-Spektren (KBr-Preßlinge; 2000 bis 400 cm^{–1}) von (1) und (2) sind untereinander nahezu identisch sowie dem IR-Spektrum^[12] des analogen Zinnkomplexes^[13] weitgehend ähnlich; (1) bzw. (2) zeigen zwischen 1380 und 1280 cm^{–1} drei Banden bei 1329, 1307 bzw. 1304 und 1281 cm^{–1}; der Zinnkomplex hat in diesem Bereich nur zwei Banden bei 1335 und 1287 cm^{–1}. Die IR-Spektren von (1) und (2) sind für Phthalocyanin-Metall-Komplexe charakteristisch^[11].
 (1) (cm^{–1}): 1608 (s), 1497 (Sch), 1471 (m), 1450 (ss), 1402 (s), 1381 (s), 1329 (st), 1307 (m), 1281 (m), 1180 (ss), 1160 (s), 1112 (st), 1069 (st), 999 (s), 941 (ss), 880 (m), 866 (ss), 811 (s–m), 790 (s), 771 (m), 740 (m), 725 (sst), 625 (s), 560 (ss), 492 (s).

(2) (cm^{–1}): 1606 (s), 1481 (m), 1471 (m), 1405 (s), 1370 (s, breit), 1329 (st), 1304 (m), 1281 (s), 1160 (s), 1112 (st), 1066 (st), 999 (s), 940 (ss), 881 (m), 865 (s, Sch), 810 (s–m), 790 (ss), 771 (m), 740 (m), 724 (sst), 625 (ss), 495 (s).

Die Elektronenspektren (in Pyridin; 700 bis 300 nm) entsprechen ebenfalls der Erwartung^[11]. (1): $\lambda_{\text{max}} = 650, 339$ nm (Soret-Bande) ($\log \epsilon = 5,16, 5,03$). (2): $\lambda_{\text{max}} = 647, 339$ nm (Soret-Bande) ($\log \epsilon = 5,28, 5,20$).

Erwartungsgemäß ist (1) diamagnetisch (bei Raumtemperatur) und (2) paramagnetisch mit ca. 3,1 B.M. zwischen 100 und 239 °K^[14].

Molekulargewichte (massenspektrometrisch)^[15]: (1): 1256 (± 1); (2): 1262 (± 1). Bei einer Elektronenenergie von 50 eV werden die Moleküle praktisch nicht fragmentiert; es werden nur die Spitzen für das einfach und für das doppelt geladene Molekülion beobachtet. Das bestätigt die aus dem Sublimationsverhalten bereits ersichtliche sehr große Stabilität der Verbindungen.

Von Bis(phthalocyanin)-Komplexen war bisher erst ein Vertreter bekannt: das Bis(phthalocyaninato)zinn(IV)^[13].

Auch (1) und (2) sollten eine antiprismatische oder bipyramidal Struktur haben, wie sie für die Zinnverbindung bereits vorgeschlagen wurde^[16]. In der Anordnung eines archimedischen Antiprismas wären die gegenseitige sterische Behinderung der beiden Liganden am geringsten. Für eine solche Struktur sprechen auch magnetochemische Untersuchungen^[14]. Die Röntgenstrukturanalyse ist in Arbeit.

Arbeitsvorschrift:

Eine Mischung von 1,83 g ThJ_4 und 6,3 g Phthalsäuredinitril (Molverhältnis 1:20) wird in Inertgasatmosphäre bei 240 °C 30 min gerührt, wobei Jod entweicht und die Schmelze dunkelgrün wird. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird der Schmelzkuchen pulverisiert und mit Benzol extrahiert. Der Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet, in ein Platinnetz eingewickelt und in einer Sublimationsapparatur aus Quarz bei 10^{-5} Torr erhitzt. Bei ca. 200 °C wird unter Ansteigen des Druckes Jodabgabe beobachtet; danach wird die Temperatur auf 550 °C erhöht. Vom gebildeten Sublimat wird der in der unteren Zone abgeschiedene Anteil zur weiteren Reinigung noch zweimal in gleicher Weise sublimiert. Ausbeute: 43 %.

Bei der analogen Darstellung der Uranverbindung ist die Verwendung von reinem UJ_4 ^[17, 19] nicht erforderlich. 1,3 g Uranspäne werden in Uranhydrid übergeführt. Nach Zersetzung des Hydrids bei 350 °C werden zu dem gebildeten Uranpulver 4,2 g Jod gegeben. Das Gemisch wird in einem geschlossenen Gefäß 1 Std. auf 530 °C erhitzt, nach Abkühlen das hochsublimierte Jod von der Gefäßwand abgekratzt und das Gemisch nochmals ≈ 12 Std. auf 530 °C erhitzt. Das so erhaltene Produkt wird dann mit Phthalsäuredinitril umgesetzt. Ausbeute: 38 %.

Das Einwickeln der Substanz in Platinnetz besonders zur ersten Sublimation ist für gute Ausbeuten, das Sublimieren aus einem Platinriegel für die Gewinnung eines reinen Produktes wesentlich. Vom Sublimat wird die direkt an der Gefäßwand befindliche Substanzschicht verworfen, anderenfalls erhält man Produkte mit zu hohen Metallgehalten. Vermutlich reagieren die Verbindungen bei hohen Temperaturen teilweise mit dem Sauerstoff des Quarzes, wie es auch bei der Darstellung von Protactiniumtetrajodid beobachtet wurde^[18].

Eingegangen am 1. Juli 1968 [Z 845]

[*] Doz. Dr. F. Lux, Dipl.-Chem. D. Dempf und Dr. D. Graw
Institut für Radiochemie
der Technischen Hochschule München
8046 Garching bei München

[1] Die Arbeit wurde vom Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung unterstützt.

[2] F. Lux u. F. Ammentorp-Schmidt, Radiochim. Acta 4, 112 (1965).

[3] F. Lux, D. Graw u. J. Vogel, Angew. Chem. 77, 1032 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 984 (1965).

[4] F. Lux, D. Graw, J. Vogel u. H. Würmseher, Chemie-Ing.-Techn. 38, 799 (1966).

[5] F. Lux, D. Graw u. J. Vogel, Radiochim. Acta 8, 132 (1967).

[6] L. W. Wolf u. H. J. Jahn, J. prakt. Chem. 1, 257 (1955).

[7] N. A. Frigerio, US-Pat. 3027391 (1962).

[8] J. E. Bloor u. J. Schlabitz, Canad. J. Chem. 42, 2201 (1964).

[9] J. S. Kirin, P. N. Moskalev u. V. Ya. Mishin, J. gen. Chem. USSR (englische Übersetzung von Z. obšč. Chim.) 37, 265 (1967).

[10] D. Dempf, Diplomarbeit, Technische Hochschule München, 1967.

[11] A. B. P. Lever, Advances inorg. Chem. Radiochem. 7, 27 (1965).

[12] W. J. Kroenke u. M. E. Kenney, Inorg. Chem. 3, 696 (1964).

[13] P. A. Barrett, C. E. Dent u. R. P. Linstead, J. chem. Soc. (London) 1936, 1719.

[14] R. D. Fischer u. P. Laubereau, noch unveröffentlicht.

[15] Herrn Dr. J. Müller, Anorganisch-chemisches Laboratorium der TH München, danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

[16] W. C. Fernelius in R. E. Burk u. O. Grunin: Chemical Architecture. Interscience, New York 1948 S. 96.

[17] J. J. Katz u. E. Rabinowitch: The Chemistry of Uranium. The Element, Its Binary and Related Compounds. Dover Publications, New York 1961, S. 535.

[18] D. Brown u. P. J. Jones, J. chem. Soc. (London) A 1967, 719.

[19] K. W. Bagnall, D. Brown, P. J. Jones u. J. G. H. du Preez, J. chem. Soc. (London) 1965, 350.

Kristallstruktur von 2-Amino-1,3-selenazol-2-iniumbromid

Von Louise Karle^[*]

Die Kristallstruktur des Antistrahlungsmittels 2-Amino-1,3-selenazol-2-iniumbromid^[1] (1) wurde mit Hilfe einer Pattersonsynthese röntgenographisch bestimmt. Mit Ausnahme des C⁵-Atoms, das eine Abweichung von 0,43 Å aus der Molekülebene zeigt (s. Abb. 1), ist das Kation praktisch eben (beste

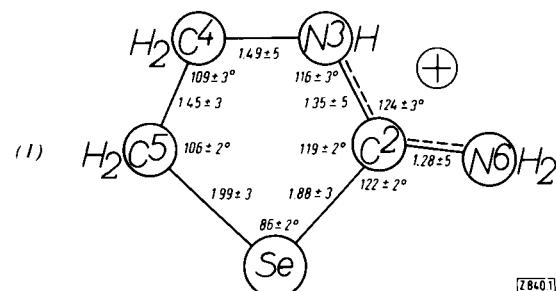


Abb. 1. Abstände (Å) und Winkel im 2-Amino-1,3-selenazol-2-inium-Kation.

Ebene durch alle Atome außer C⁵ und Br: 7,01x-0,39y-7,11z-0,07...0). Die Abstände beider C-N-Bindungen sind stark verkürzt. Die kürzere, C²-N⁶ (Ringkohlenstoff mit Aminstickstoff), ist nur 1,28 Å lang; der Abstand im Ring beträgt 1,35 Å. Das heißt: die positive Ladung ist zu N⁶ hin verschoben und ist nicht an einem der beiden N-Atome isoliert. Dafür spricht auch die Anzahl und Anordnung der den beiden N-Atomen benachbarten Br[⊖]-Ionen. N³ hat ein Br[⊖] als Nachbar (N...Br[⊖] = 3,31 Å), während N⁶ drei solche besitzt (N...Br[⊖] = 3,27 Å, 3,46 Å bzw. 3,53 Å). Umgekehrt sind jedem Br[⊖]-Ion vier Stickstoffatome benachbart, die mit ihm in einer Ebene liegen. Die Moleküle bilden in der Ebene (101) eine Packung. Zwei aufeinanderfolgende (101)-Ebenen sind 3,52 Å voneinander entfernt. Die Wechselwirkung zwischen einem Br[⊖]-Ion und den Stickstoffatomen benachbarter Ebenen ist vernachlässigbar klein, weil diese Br[⊖]...N-Abstände größer als 3,6 Å sind. Besonders sei auf den Winkel von 86° der C-Se-C-Bindung hingewiesen, ebenfalls bemerkenswert sind die C²-Se- und C⁵-Se-Abstände mit 1,99 bzw. 1,88 Å. Diese Werte stimmen mit den Daten ähnlicher Verbindungen^[2], besonders mit denjenigen für 3,3'-Dioxo-2,2'-bibenzoselenolnyleniden (C-Se-C = 80°, Se-C = 1,97 bzw. 1,75 Å)^[3] überein.

(1) kristallisiert in der Raumgruppe P2₁/c mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen $a_0 = 7,606$, $b_0 = 6,516$, $c_0 = 13,574$ Å, $\beta = 99^\circ$; die gemessene Dichte stimmt mit der berechneten überein (2,28 g/cm³). 1056 Röntgenintensitäten unabhängiger Reflexe (davon 245 unbeobachtete) wurden aus Weissenbergaufnahmen ge-