

Molekulargewichte (massenspektrometrisch)<sup>[15]</sup>: (1): 1256 ( $\pm 1$ ); (2): 1262 ( $\pm 1$ ). 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 Molekül 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)<sup>[13]</sup>.

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

#### Arbeitsvorschrift:

Eine Mischung von 1,83 g ThJ<sub>4</sub> 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<sup>-5</sup> 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<sub>4</sub><sup>[17,19]</sup> 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  $\approx 12$  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 Platintiegel 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 Protactiniumtetraoxid beobachtet wurde<sup>[18]</sup>.

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. Schlabit, Canad. J. Chem. 42, 2201 (1964).

[9] J. S. Kirin, P. N. Moskalev u. V. Ya. Mishin, J. gen. Chem. USSR (englische Übersetzung von Ž. 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. Grummit: Chemical Architecture. Interscience, New York 1948 S. 96.

[17] J. J. Katz u. E. Rubinowitch: 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<sup>1\*</sup>

Die Kristallstruktur des Antistahlungsmittels 2-Amino-1,3-selenazol-2-iniumbromid<sup>[1]</sup> (1) wurde mit Hilfe einer Pattersonsynthese röntgenographisch bestimmt. Mit Ausnahme des C<sup>5</sup>-Atoms, das eine Abweichung von 0,43 Å aus der Molekülebene zeigt (s. Abb. 1), ist das Kation praktisch eben (beste

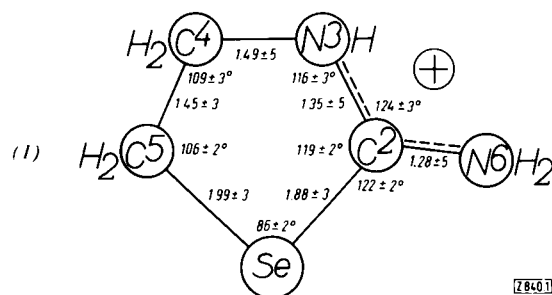


Abb. 1. Abstände (Å) und Winkel im 2-Amino-1,3-selenazol-2-iniumbromid-Kation.

Ebene durch alle Atome außer C<sup>5</sup> und Br: 7,01x-0,39y-7,11z-0,07 · 0). Die Abstände beider C-N-Bindungen sind stark verkürzt. Die kürzere, C<sup>2</sup>-N<sup>6</sup> (Ringkohlenstoff mit Aminstickstoff), ist nur 1,28 Å lang; der Abstand im Ring beträgt 1,35 Å. Das heißt: die positive Ladung ist zu N<sup>6</sup> 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<sup>-</sup>-Ionen. N<sup>3</sup> hat ein Br<sup>-</sup> als Nachbar (N<sup>3</sup>...Br<sup>-</sup> = 3,31 Å), während N<sup>6</sup> drei solche besitzt (N<sup>6</sup>...Br<sup>-</sup> = 3,27 Å, 3,46 Å bzw. 3,53 Å). Umgekehrt sind jedem Br<sup>-</sup>-Ion vier Stickstoffatome benachbart, die mit ihm in einer Ebene liegen. Die Moleküle bilden in der Ebene (10 $\bar{1}$ ) eine Packung. Zwei aufeinanderfolgende (10 $\bar{1}$ )-Ebenen sind 3,52 Å voneinander entfernt. Die Wechselwirkung zwischen einem Br<sup>-</sup>-Ion und den Stickstoffatomen benachbarter Ebenen ist vernachlässigbar klein, weil diese Br<sup>-</sup>...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 C<sup>2</sup>-Se- und C<sup>5</sup>-Se-Abstände mit 1,99 bzw. 1,88 Å. Diese Werte stimmen mit den Daten ähnlicher Verbindungen<sup>[2]</sup>, besonders mit denjenigen für 3,3'-Dioxo-2,2'-bibenzoselenolenyliden (C-Se-C = 80°, Se-C = 1,97 bzw. 1,75 Å)<sup>[3]</sup> überein.

(1) kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten betragen a<sub>0</sub> = 7,606, b<sub>0</sub> = 6,516, c<sub>0</sub> = 13,574 Å,  $\beta$  = 99°; die gemessene Dichte stimmt mit der berechneten überein (2,28 g/cm<sup>3</sup>). 1056 Röntgenintensitäten unabhängiger Reflexe (davon 245 unbeobachtete) wurden aus Weissenbergaufnahmen ge-

schätzt. In der aus den beobachteten Reflexen berechneten Pattersonsynthese traten im wesentlichen nur die Br-Br-, Br-Se- und Se-Se-Abstandsmaxima auf, so daß die Koordinaten der Br- und Se-Atome sofort ermittelt werden konnten. Eine anschließende Fouriersynthese zeigte die Elektronendichtemaxima aller Atome außer die der H-Atome. Mit isotropen individuellen Temperaturfaktoren konnte ein Zuverlässigkeitswert von  $R = 13,9\%$  zwischen beobachteten und berechneten Strukturparametern erreicht werden.

In der Tabelle sind die Atomkoordinaten, die absoluten Standardabweichungen der Atomkoordinaten und die individuellen Temperaturfaktoren angegeben.

Atom	x	y	z	$\Delta$ ( $10^{-3}$ Å)	B ( $\text{\AA}^{-2}$ )
Br	0,3381	0,7302	0,4213	2,9	4,27
Se	0,2010	0,0230	0,1841	3,4	4,76
C <sup>2</sup>	0,2995	0,2388	0,2666	23	2,92
N <sup>3</sup>	0,2724	0,4251	0,2240	20	3,19
C <sup>4</sup>	0,1540	0,4290	0,1260	31	4,19
C <sup>5</sup>	0,1634	0,2323	0,0766	26	3,73
N <sup>6</sup>	0,3771	0,2089	0,3560	26	4,92

Eingegangen am 4. Juni 1968 [Z 840]

[\*] Dr. Louise Karle  
z. Zt. Mineralogisches Institut der Universität  
355 Marburg, Deutschhausstraße 10  
Ständige Adresse: U.S. Naval Research Laboratory  
Washington, D.C. 20390 (USA)

[1] Die Kristalle wurden von Dr. D. Klayman, Washington, D.C. (USA), hergestellt.

[2] L. E. Sutton: Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Special Publ. Soc. (London) 11 (1958) u. 18 (1965).

[3] H. von Eller, Bull. Soc. chim. France 1955, 1429.

## Anwendung der INDOR-Technik bei der Lösung von Strukturproblemen in der Organophosphorchemie

Von R. Kosfeld, G. Hägele und W. Kuchen[\*]

Bei der Umsetzung von Thiophosphorylhalogeniden des Typs  $\text{PSCl}_3$  und  $\text{RPSX}_2$  ( $R = \text{Alkyl}$ ;  $X = \text{Cl, Br}$ ) mit Grignard-reagentien  $R'MgX'$  ( $R' = \text{Alkyl}$ ;  $X = \text{Cl, Br, J}$ ) bilden sich in Abhängigkeit von den Substituenten  $R, X, R', X'$  und den Reaktionsbedingungen vorwiegend Tetraalkyldiphosphindisulfide oder Trialkylphosphinsulfide<sup>[1,2]</sup>.

Bei der Reaktion von 1,76 mol  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$  mit 0,43 mol  $\text{CH}_3\text{PSBr}_2$  in Äther bei 0 bis 5 °C und anschließender Hydrolyse erhielten wir ein komplexes Gemisch, das weder Bis-(methyl-tert.-butyl)diphosphindisulfid  $[\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)}]_2$  noch Methyl-di-tert.-butylphosphinsulfid  $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}$  in nachweisbaren Mengen enthielt.

Mit Hilfe der INDOR(inter-nuclear-double-resonance)-Technik, der Heterospinentkopplung neben der  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie gelang es uns, die einzelnen Komponenten des Reaktionsgemisches nebeneinander, also ohne vorhergehende physikalische oder chemische Trennung, zu identifizieren.

Tabelle. Mit Hilfe der INDOR-Technik identifizierte Komponenten im Reaktionsgemisch aus der Umsetzung von  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$  mit  $\text{CH}_3\text{P(S)Br}_2$ . In Klammern: die entsprechenden Daten [4] der reinen Substanzen [5].

	$\delta\text{PCH}_3$ (ppm)	$^2\text{JPH}$ (Hz)	$\delta\text{PCCH}_3$ (ppm)	$^3\text{JPH}$ (Hz)	$\delta\text{P}$ [a] (ppm)	$\delta\text{P}$ [b] (ppm)	$\delta\text{P}$ [c] (ppm)	
$\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)Br}$	2,36 (2,37)	11,4 (11,5)	1,38 (1,38)	21,6 (20,8)	-102,9 (-103,1)	-101,8(-)	-103,2(-)	$\delta\text{SH} = 3,67$ (2,58) ppm $\delta\text{PH} = 6,35$ (6,1) ppm $^1\text{JPH} = 434,5$ (427) Hz $^3\text{JHH} = 4,5\text{--}4,8$ (4,6) Hz $\delta\text{OH} = 7,4$ (7,2) ppm
$\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)SH}$	2,04 (2,03)	12,0 (12,0)	1,31 (1,32)	18,9 (19,5)	-79,0 (-)	-(-)	-78,8(-)	
$\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)H}$	1,70 (1,68)	13,4 (13,4)	1,21 (1,26)	18,9 (18,5)	-36,2 (-)	-35,7 (-)	-(-)	
$\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)OH}$	1,93 (1,83)	11,8 (12,3)	1,25 (1,25)	17,8 (17,3)	-(-)	-(-)	-(-)	

[a]  $^{31}\text{P}$ -Resonanz; [b] P-H-Entkopplung; [c]  $^{31}\text{P}$ -INDOR.

Die INDOR-Technik<sup>[3]</sup> wurde unseres Wissens auf Gemische strukturell ähnlicher Verbindungen bisher nicht angewendet. Sie bietet zwei Vorteile gegenüber der normalen NMR-Spektroskopie:

1. Bei Verbindungen mit nahezu identischen Kernresonanzspektren können alle miteinander koppelnden Kerne eines jeden Molekültyps selektiv identifiziert werden.
2. Die Empfindlichkeit wird beträchtlich erhöht, so daß mit Proben von 5 mm Durchmesser Heterokerne, die mit Protonen gekoppelt sind, spektroskopiert werden können.

Bekanntlich schließt die Analyse hochauflöster NMR-Spektren die Aufgabe ein, aus den beobachteten Übergangsfrequenzen einen Satz von Konstanten zu finden, die das System hinreichend genau beschreiben: die chemische Verschiebung  $\delta_{ij}$  und die Kopplungskonstanten  $J_{ik}$ , deren Vorzeichen bei mehreren miteinander koppelnden Kernen zu bestimmen ist.

Durch Doppel- oder Mehrfachresonanz-Messungen können oft weitere Informationen gewonnen werden. Im Falle der Doppelresonanz hat man fünf Parameter:  $H_0, \omega_1, H_1, \omega_2, H_2$ .  $H_0$  bedeutet das homogene konstante Magnetfeld,  $H_1$  das Beobachtungsfeld und  $H_2$  das Bestrahlungsfeld,  $\omega_1$  und  $\omega_2$  sind die Frequenzen [bei unseren Messungen:  $\omega_1/2\pi = 90$  MHz ( $^1\text{H}$ );  $\omega_2/2\pi = 36,431$  MHz ( $^{31}\text{P}$ )].

Bei der INDOR-Technik wird der Quotient  $\omega_1/\gamma H_0$  konstant gehalten und  $\omega_2$  variiert. Ist nun gleichzeitig die Bedingung für den Kern-Overhauser-Effekt  $(\gamma H_1)^2 T_1 T_2 = 1$  erfüllt [diese Bedingung ist schärfer als die Bedingung für das Tickling-Experiment  $\gamma H_2/2\pi \approx \Delta\nu$  ( $\Delta\nu = \text{Linienbreite}$ )!], so tritt, verursacht durch Einstrahlen von  $H_2$ , eine Änderung der Energieniveau-Besetzungsunterschiede und damit eine Veränderung der Multipllettlinien ein.

Das Prinzip solcher Arbeitsweise wird in Abbildung 1 am Beispiel des reinen Methyl-tert.-butyl-thiophosphorylbromids  $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)Br}$  gezeigt. Abbildung 2 gibt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum dieser Substanz wieder. Mit dieser Methodik, die in Abbildung 3 am Beispiel der Komponente  $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)Br}$  demonstriert wird, wurden in dem eingangs erwähnten Reaktionsgemisch die in der Tabelle zusammengestellten Verbindungen identifiziert.

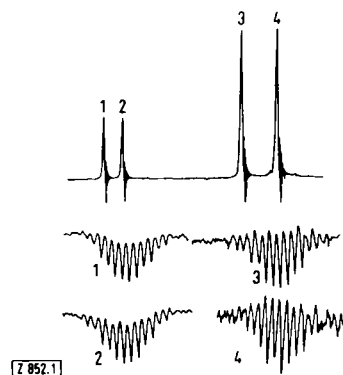


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (90 MHz) von  $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)Br}$  (oben) sowie vier INDOR-Spektren (unten) der Protonenresonanzsignale 1-4.