

Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe bilden sich bevorzugt mit schwachen Basen, die leicht  $\pi$ -Bindungen eingehen können (aromatische Amine, Aromaten mit anderen elektronendrückenden Substituenten, Olefine usw.). Mit harten Basen (aliphatische Amine,  $\text{OR}^-$ ,  $\text{OH}^-$  usw.) entstehen meist  $\sigma$ -Komplexe, etwa Meisenheimer-Verbindungen.

Es gelingt jedoch auch, Elektronen-Donor-Acceptor-Komplexe von aliphatischen Aminen herzustellen, wenn man unpolare Lösungsmittel, z. B. Cyclohexan, verwendet, doch bilden sich bei höherer Konzentration auch Meisenheimer-Verbindungen<sup>[132]</sup>.

Herrn Prof. Dr. G. Köbrich, Heidelberg, möchte ich hier nochmals für die Durchsicht des Manuskripts und für sein Interesse an dieser Arbeit danken.

Eingegangen am 18. März 1968 [A 682]

[132] R. Foster u. R. K. MacKie, J. chem. Soc. (London) 1962, 3843; W. Liptay u. N. Tamberg, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 59 (1962).

[133] J. Thiele u. R. Escapes, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2842 (1901).

[134] J. I. Cadogan, D. J. Sears u. D. M. Smith, Chem. Commun. 1966, 491.

[135] T. Severin u. H. L. Temme, Chem. Ber. 98, 1159 (1965).

## ZUSCHRIFTEN

### Darstellung und Eigenschaften von $\text{AuTe}_2\text{J}$

Von A. Rabenau, H. Rau und G. Rosenstein<sup>[\*]</sup>

Die Hydrothermalsynthese in Halogenwasserstoffsäuren<sup>[1]</sup> eignet sich gut zur Darstellung von Chalkogenidhalogeniden<sup>[2,3]</sup>. Von Gold waren solche Verbindungen bisher nicht bekannt. Bei der Umsetzung von Gold und Tellur in Jodwasserstoffsäure bildeten sich jedoch Kristalle einer Verbindung, deren Analyse die Zusammensetzung  $\text{AuTe}_2\text{J}$  (1) ergab.

Gut ausgebildete, silberglänzende Einkristalle von (1) in Form bis über 1 cm langer Spieße entstehen bei Verwendung eines Goldüberschusses: 10 g eines Gemisches aus Goldpulver und Tellur im Atomverhältnis 1:1 werden in eine Quarzampulle von 10 bis 11 ml Inhalt gegeben, die zu 65% mit 10 M Jodwasserstoffsäure – mit flüssiger Luft ausgefroren – gefüllt ist. Die unter Vakuum abgeschmolzene Ampulle wird im Autoklaven<sup>[4]</sup> auf 450 °C erhitzt und während 10 Tagen auf 150 °C abgekühlt. Die ausgeschiedenen  $\text{AuTe}_2\text{J}$ -Kristalle lassen sich leicht von den gleichfalls entstandenen Goldkristallen trennen; nur gelegentlich sind beide Kristallarten miteinander vergesellschaftet (Abb. 1). Bei mechanischer Bean-

Die Verbindung ist unlöslich in verdünnten Säuren und Laugen; sie zersetzt sich in konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure.

Einkristallaufnahmen lassen sich rhombisch indizieren:  $a = 4,735$ ,  $b = 4,046$ ,  $c = 12,55$  Å;  $Z = 2$ .  $d_m = 8,00$ ,  $d_x = 7,98$  g/cm<sup>3</sup>. Wahrscheinliche Raumgruppen:  $\text{Pmc}2_1$ ,  $\text{Pma}2$ ,  $\text{Pmma}$ .

Tabelle 1 gibt die Indizierung einer Pulveraufnahme wieder.

Tabelle 1. Diffraktogramm von  $\text{AuTe}_2\text{J}$ .

$d$ (Å)	$I/I_1$	hkl	$d$ (Å)	$I/I_1$	hkl
6,28	100	002	2,094	15	006
4,74	1	100	2,025	4	020
3,78	3	102	1,946	7	115/212
3,41	1	012	1,916	5	106
3,14	60	004/103	1,861	7	016/120
3,08	5	110	1,729	1	116
2,989	6	111	1,701	2	024/123
2,763	4	112	1,602	1	124
2,617	7	104	1,568	7	206/008
2,480	22	014/113	1,552	2	117
2,215	1	202	1,492	4	108/222
2,196	2	114	1,466	12	018/216

Eingegangen am 17. Oktober 1968 [Z 915]

[\*] Prof. Dr. A. Rabenau, Dr. H. Rau und G. Rosenstein  
Philips Zentrallaboratorium GmbH  
Laboratorium Aachen  
51 Aachen, WeiBhausstraße

[1] H. Rau u. A. Rabenau, Mater. Res. Bull. 2, 609 (1967).

[2] H. Rau u. A. Rabenau, Solid State Commun. 5, 331 (1967).

[3] A. Rabenau, H. Rau u. G. Rosenstein, Naturwissenschaften 55, 82 (1968).

[4] Zu Einzelheiten der Methode siehe [1].

[5] Wir danken Herrn A. van Run, Eindhoven, für die Messungen.

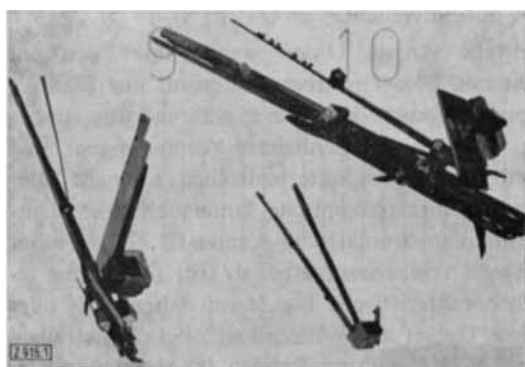


Abb. 1. Spieße von  $\text{AuTe}_2\text{J}$ , vergesellschaftet mit Gold. Zahlenangaben in cm.

spruchung zerfasern Kristalle von (1) leicht in Längsrichtung. In polykristalliner, reiner Form wird die Verbindung beim Tempern eines Gemisches aus Goldpulver, TeJ und Tellur im stöchiometrischen Verhältnis 1:1:1 in abgeschmolzenen Ampullen bei 350 °C erhalten.

Aus DTA-Messungen geht hervor, daß (1) unter Ausschluß von Luft bis 371 °C beständig ist. Der elektrische Widerstand<sup>[5]</sup> der Kristalle nimmt wie bei einem metallischen Leiter linear mit der Temperatur zu.

### Neue Synthese für Alkylazide<sup>[\*\*]</sup>

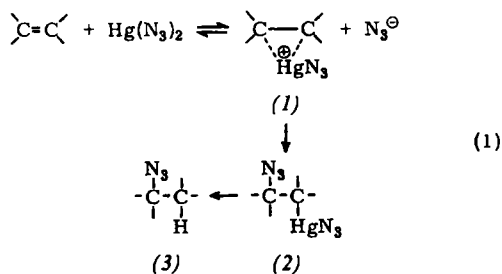
Von C. H. Heathcock<sup>[\*]</sup>

Alkene reagieren mit Quecksilber(II)-Salzen in wäßriger Lösung zu  $\beta$ -Hydroxyalkylquecksilberverbindungen<sup>[1]</sup>, die in situ mit  $\text{NaBH}_4$  zu Alkoholen reduziert werden können<sup>[2]</sup>. Wir fanden, daß ein analoges Verfahren die bequeme Synthese von Alkylaziden aus einigen Alkenen ermöglicht.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von 0,3 mol  $\text{NaN}_3$  und 0,1 mol  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  in 200 ml 50-proz. wäßrigem Tetrahydrofuran<sup>[3]</sup> werden 0,1 mol Alken gegeben. Nach 16–70 Std.

Rühren bei 50–90 °C wird die zweiphasige Mischung mit 100 ml 15-proz. Kalilauge verdünnt und mit einer Lösung von 2 g NaBH<sub>4</sub> in 100 ml 15-proz. Kalilauge behandelt. Die Alkylazide wurden durch Extraktion mit Äther und anschließende Destillation unter vermindertem Druck isoliert.



Die Methode eignet sich gut für die Synthese sek. oder tert. Alkylazide (3) aus Alkenen mit endständiger Doppelbindung oder aus gespannten cyclischen Alkenen (Norbornen), versagt dagegen bei den üblichen Alkenen (di- oder trisubstituiert) mit innenständiger Doppelbindung (s. Tabelle 1). Diese Alkene gehen auch keine Hydroxymercurierung ein.

Tabelle 1. Synthese von Alkylaziden aus Alkenen.

Alken	Produkt	Zeit (Std.)	Temp. (°C)	Ausb. (%)
1-Hepten	2-Heptylazid	17	50	88
1-Octen	2-Octylazid	24	30	55
3,3-Dimethyl-1-buten	3,3-Dimethyl-2-buty lazid	43	80	61
2-Methyl-1-hepten	2-Methyl-2-heptylazid	40	90	50
Methylen-cyclohexan	1-Methyl-1-cyclohexylazid	68	90	60
Norbornen	exo-2-Norbornylazid	16	50	75
Cyclohexen	Cyclohexylazid	68	90	4
Methylcyclohexen	—	40	90	< 1
Styrol	—	40	90	< 1

Die beobachtete Abstufung der Reaktivität entspricht der bekannten Abstufung der Stabilitätskonstanten der Alken-Silber(I)-Verbindungen<sup>[4]</sup> und legt einen Ablauf der Reaktion nach Gl. (1) nahe. Es stellt sich schnell ein Gleichgewicht zu einem Ion (1) ein, das mit dem Azid-Ion langsam in (2) übergeht. Der bemerkenswerte Erfolg, mit dem das Azid-Ion mit Wasser konkurriert, spricht ebenfalls für das Auftreten des Ions (1) als Zwischenprodukt, da  $k_{\text{N}_3^-}/k_{\text{H}_2\text{O}}$  bekanntlich mit wachsender Delokalisierung eines Kations stark zunimmt.

Eingegangen am 28. November 1968 [Z 909]

[\*] Prof. Dr. C. H. Heathcock  
Department of Chemistry, University of California  
Berkeley, Calif. 94720 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der Alfred P. Sloan Foundation unterstützt.

[1] a) J. Chatt, Chem. Rev. 48, 7 (1951); b) N. S. Zefirov, Russ. Chem. Rev. (Engl. Übersetzung von Usp. Chim.) 34, 527 (1965).

[2] H. C. Brown u. P. Gehagen, J. Amer. chem. Soc. 89, 1522 (1967).

[3] Vorsicht! Festes Hg(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist licht- und schlagempfindlich. Das Salz ist unlöslich in Wasser, löst sich aber schnell in 50-proz. wäßrigem Tetrahydrofuran. Nach unseren Beobachtungen lassen sich derartige Lösungen gefahrlos handhaben.

[4] S. Winstein u. H. J. Lucas, J. Amer. chem. Soc. 60, 836 (1938).

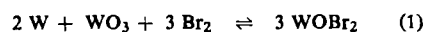
[5] R. A. Snee, J. V. Carter u. P. S. Kay, J. Amer. chem. Soc. 88, 2594 (1966).

## Wolfram(IV)-oxidbromid, WOBr<sub>2</sub>

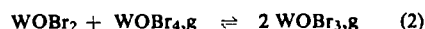
Von J. Tillack und Renate Kaiser<sup>[\*]</sup>

Im Rahmen von Untersuchungen über das Reaktionsgeschehen in Halogenleuchtampen gelang uns nach der Synthese des WOBr<sub>3</sub><sup>[1]</sup> nunmehr auch die des bisher unbekannten WOBr<sub>2</sub>.

Wolfram, Wolframtrioxid und Brom (Molverhältnis 2:1:3) wurden in einem evakuierten, zugeschmolzenen Rohr (Länge 180 mm, Ø 25 mm) so in ein Temperaturgefälle von 450/ca. 40 °C gebracht, daß sich das W/WO<sub>3</sub>-Gemenge in der heißen und das Brom in der kalten Hälfte des leicht geneigten Rohres befanden. Nach etwa 30 min hatte sich praktisch das gesamte Brom mit einem Teil der Reaktionspartner zu höheren Wolframbromiden und -oxidbromiden umgesetzt, so daß die Symproportionierung zu WOBr<sub>2</sub> ohne Explosionsgefahr in einem Temperaturgefälle von 580/450 °C vorgenommen werden konnte.



Das in der heißeren Zone entstehende WOBr<sub>2</sub> schied sich nach einem chemischen Transport<sup>[2]</sup> — vermutlich nach Gl. (2) — in der weniger heißen Rohrhälfte (450 °C) in Form wohlkristallisierter, grauschwarz glänzender Nadeln ab.



Ein kleiner Bromüberschuß (3–5 mg pro ml Rohrvolumen mehr Brom als stöchiometrisch notwendig) verhinderte die Dissoziation des abgeschiedenen WOBr<sub>2</sub>. Bei einem stöchiometrischen Ansatz von 20 mg-Atom Wolfram, 10 mmol WO<sub>3</sub> und 30 mmol Brom wurden auf diese Weise 10,2 g WOBr<sub>2</sub> erhalten (Ausbeute ca. 95%; zur Analytik vgl. [1, 3]).

Wegen der Reversibilität der Reaktion können auch Wolfram und Sauerstoff oder WO<sub>2</sub> mit Brom zu WOBr<sub>2</sub> umgesetzt werden.

Aus der hier beschriebenen Rohrfüllung entstand im Temperaturgefälle 550/470 °C wiederholt bei 470 °C auch eine größere Menge einer stumpfen, blauschwarzen Substanz der ungefähren Zusammensetzung W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>, die sich in ihrem chemischen Verhalten und ihrem Röntgenbild vom WOBr<sub>2</sub> deutlich unterschied, bisher jedoch nicht näher untersucht wurde.

Beim trockenen Erhitzen von WOBr<sub>2</sub> im Reagensglas bilden sich gelbbraune Dämpfe von WO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> und wenig Br<sub>2</sub> sowie WO<sub>3</sub> als Rückstand.

Mit Wasser und verdünnten oder konzentrierten Säuren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH) beobachtet man bei Raumtemperatur keine Reaktion; beim Erhitzen bis zum Sieden zeigen Wasser, konzentrierte Salzsäure und verdünnte Essigsäure nur eine leichte Blaufärbung, während konzentrierte Schwefel- und Salpetersäure WOBr<sub>2</sub> zersetzen.

Weder kalte noch heiße Ammoniaklösungen greifen die Verbindung an. Mit 2 M NaOH dagegen entsteht ein schwarzbrauner, voluminöser Niederschlag, der nicht untersucht wurde. Bei Zusatz von ca. 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erhält man in beiden Fällen klare, gelbliche Lösungen.

WOBr<sub>2</sub> entfärbt schwefelsaure KMnO<sub>4</sub>-Lösung schon bei Raumtemperatur. Organischen Lösungsmitteln, z. B. Äthanol, Aceton, Toluol, Dichlorbenzol oder Trichloräthylen, gegenüber bleibt es unverändert.

Zur röntgenographischen Charakterisierung von WOBr<sub>2</sub> geben wir die d-Werte und in Klammern die geschätzten Intensitäten der ersten Reflexe bis  $\theta = 38^\circ$  an: 7,31 (3); 6,55 (8);

[\*] Dr. J. Tillack und Renate Kaiser  
Philips Zentrallaboratorium GmbH  
Laboratorium Aachen  
51 Aachen, Postfach 450