

Bei der Umsetzung von Trimethylsilanol mit Dimethylberyllium entsteht eine Verbindung^[6], die aus Petroläther in der Raumgruppe C_{2/c} kristallisiert. Die Pattersonfunktion mit ca. 900 auf einem Einkristalldiffraktometer gemessenen Daten erlaubte die Lokalisierung von zwei unabhängigen Siliciumatomen. Eine hiermit phasierte Elektronendichtefunktion ergab ein tetrameres Molekül der Formel [(CH₃)₃SiOBeCH₃]₄ mit cubanaloger Struktur, die durch Verfeinerung bestätigt werden konnte. Die Sauerstoff- und Berylliumatome bilden abwechselnd die Ecken eines nur ganz wenig verzerrten Würfels (Abb. 2); die Bindungen O—Si und Be—C liegen auf dessen nach außen verlängerten Raumdiagonalen. Eine zweizählige Symmetrieachse der Raumgruppe geht durch die Mitte des Moleküls parallel zu den in der Abbildung ungefähr vertikalen Würfelfanten.

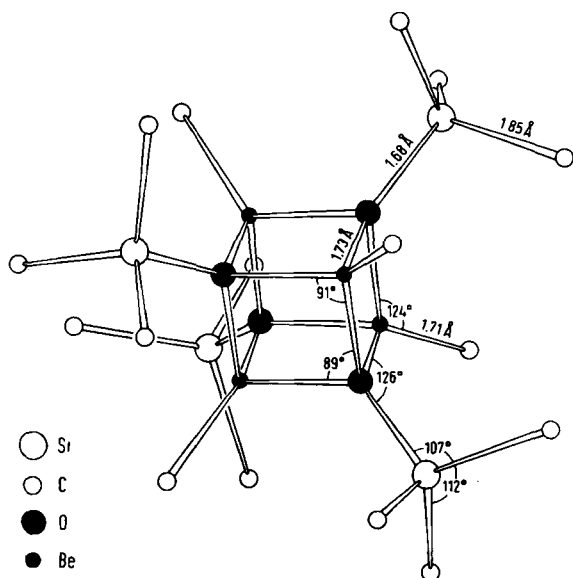


Abb. 2. *closo*-Tetrakis(methyltrimethylsilanolatoberyllium)-Molekül mit Bindungslängen und -winkeln. Die geschätzten Standardabweichungen betragen 0.01 bis 0.02 Å und 1°.

Die kristallographisch unabhängigen, aber chemisch äquivalenten Bindungsparameter weichen in keinem Fall signifikant von den angegebenen Mittelwerten ab. Der Be—O-Abstand ist mit 1.73 Å deutlich länger als in Berylliumoxid^[7] (1.65 Å). Dies resultiert aus der Abstoßung zwischen den großen Sauerstoffatomen, deren Abstand voneinander im Würfel auch so noch erheblich kleiner ist (2.47 Å) als in der offeneren tetraedrischen BeO-Struktur (2.70 Å).

Die von uns bestimmte Struktur ist das erste gesicherte Beryllium-Sauerstoff-Cuban. Ähnliche Strukturen wurden für [ROBeCH₃]₄ mit R = Benzyl und Phenyl diskutiert^[8].

Eingegangen am 27. Februar 1969 [Z 970]

[*] Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Min. A. Zinnius und Dipl.-Chem. B. Böttcher
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
33 Braunschweig, Pockelstraße 4
und Abteilung für Röntgenstrukturanalyse
im Institut für Molekulare Biologie, Biophysik und Biochemie
3301 Stöckheim über Braunschweig, Mascheroder Weg 1

[1] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

[2] U. Wannagat, Hauptvortrag auf dem II. Int. Sympos. über die Chemie siliciumorganischer Verbindungen, Bordeaux 1968.

[3] Wir danken Herrn Dozent Dr. Bürger für Kristalle der Lithiumverbindung.

[4] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse u. P. F. Rodesiler, Chem. Commun. 1969, 14.

[5] A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, J. J. Monaghan, B. J. Aylett u. I. A. Ellis, Chem. Commun. 1968, 909.

[6] U. Wannagat u. B. Böttcher, noch nicht veröffentlicht.

[7] G. A. Jeffrey, G. S. Parry u. R. L. Mozzi, J. chem. Physics 25, 1024 (1956).

[8] N. A. Bell u. G. E. Coates, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1069; G. E. Coates u. M. Tranah, ibid. A 1967, 236.

Stabile Salze mit den ungewöhnlichen Anionen [Fe(CN)₅NO]³⁻ und [Fe(CN)₅NOH]²⁻

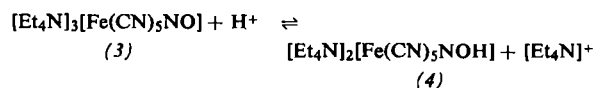
Von R. Nast und J. Schmidt[*]

Dieschon vor einiger Zeit postulierten Anionen [Fe(CN)₅NO]³⁻ und [Fe(CN)₅NOH]²⁻^[1] können durch Reduktion von Na₃[Fe(CN)₅NO] (1) mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Wir stellten erstmals die bei -70°C schwerlösliche, luftempfindliche, ockergelbe Verbindung Trinatrium-pentacyanonitrosylferrat-2-Ammoniak, Na₃[Fe(CN)₅NO] · 2 NH₃ (2) dar, die – wie IR-spektroskopisch verfolgt werden kann – oberhalb etwa -30°C entsprechend



disproportioniert.

Aus den braunen Lösungen dieser Verbindung in flüssigem NH₃ bei -40°C fallen bei Zusatz von [Et₄N]Cl (Et = C₂H₅) goldbraune, bei Raumtemperatur stabile Kristalle von [Et₄N]₃[Fe(CN)₅NO] (3) aus. Mit [Ph₄X]Cl (Ph = C₆H₅) erhielten wir jedoch blaue, ebenfalls stabile Verbindungen der Zusammensetzung [Ph₄X]₂[Fe(CN)₅NOH] ((5): X = P, (6): X = As). Auch (3) liegt in protonenaktiven organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril im temperaturabhängigen Gleichgewicht



vor. Nach Zusatz von Essigsäure kann mit Äther das blaue, stabile Salz (4) ausgefällt werden.

Sämtliche beständigen Komplexe sind paramagnetisch mit $\mu \approx 1.75$ BM. Die UV-Absorptionen von ca. 4000 und 6050 Å für die braunen bzw. blauen Anionen stimmen mit den in der Literatur^[1] angegebenen Werten überein.

Tabelle 1. Valenzschwingungen (cm⁻¹) der Komplexe (1)–(6).

	ν_{NO}	ν_{CN}	F_{NO} [a]	N_{NO} [b]
(1) · 2 H ₂ O	1935	2142–2170	16.5	2.2 (KBr)
(2)	1608	2095; 2110 Sch	11.4	1.6 (Nujol)
(3)	1568	2075	10.9	1.6 (Nujol)
(4)	1746	2100; 2110 Sch	13.4	1.8 (Nujol)
(5)	1741	2110; 2120 Sch	13.4	1.8 (H ₃ CCN)
(6)	1742	2103; 2110 Sch	13.4	1.8 (Nujol)

[a] F_{NO} (mdyn/Å): VFF-Kraftkonstante, bei -NOH ohne Berücksichtigung des Protons.

[b] N_{NO} : Bindungsordnung nach H. Siebert.

Die Abnahme der NO-Bindungsordnung um ca. 0.6 (s. Tabelle 1) beim Übergang von [Fe(CN)₅NO]²⁻ zu [Fe(CN)₅NO]³⁻ stützt das Konzept von Manoharan und Gray^[2], wonach bei der Reduktion ein e*-Orbital mit überwiegender π_{NO}^* -Charakter besetzt wird. Die Erhöhung der Bindungsordnung um ca. 0.2 bei der Protonierung scheint uns nur dann verständlich, wenn eine starke Beteiligung des H1s-Orbitals am ungepaarten e*(π_{NO}^*)-Elektron des Komplexes angenommen wird. Dafür spricht auch die Verschiedenheit der ESR-Spektren der blauen und braunen Anionen, die wir in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von van Voorst und Hemmerich^[1] fanden. Demnach müßte das Proton unter Beteiligung des ungepaarten Elektrons in einem noch ungeklärten Bindungstyp an die NO-Gruppe gebunden sein. Eine FeCNH-Gruppierung kann aufgrund der IR-Spektren und der chemischen Reaktionen ausgeschlossen werden.

Die Auffassung des Anions $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOH}]^{2-}$ als Brønstedt-Säure mit einem pK_s -Wert von 6,5^[1] erscheint uns nicht gerechtfertigt, weil damit die Fällung von $[\text{Ph}_4\text{X}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOH}]$ aus flüssigem NH_3 bei der hohen Basizität des Lösungsmittels nicht erklärt werden kann. Die Mitwirkung des ungepaarten Elektrons bei der Protonierung ist auch deswegen plausibel, weil bei keinem NO^+ -Komplex bisher Protonierung am NO beobachtet worden ist.

Die weitere Reduktion von $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ führt zu $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{NO}]^{3-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_3\text{NO}]^{4-}$ ^[3].

Eingegangen am 28. Februar 1969 [Z 971]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Prof. Dr. R. Nast und Dr. J. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] J. D. W. van Voorst u. P. Hemmerich, J. chem. Physics 45, 3914 (1966); s. auch R. G. Hayes, ibid. 48, 4806 (1968).

[2] P. T. Manoharan u. H. B. Gray, J. Amer. chem. Soc. 87, 3340 (1965).

[3] R. Nast u. J. Schmidt, noch unveröffentlicht.

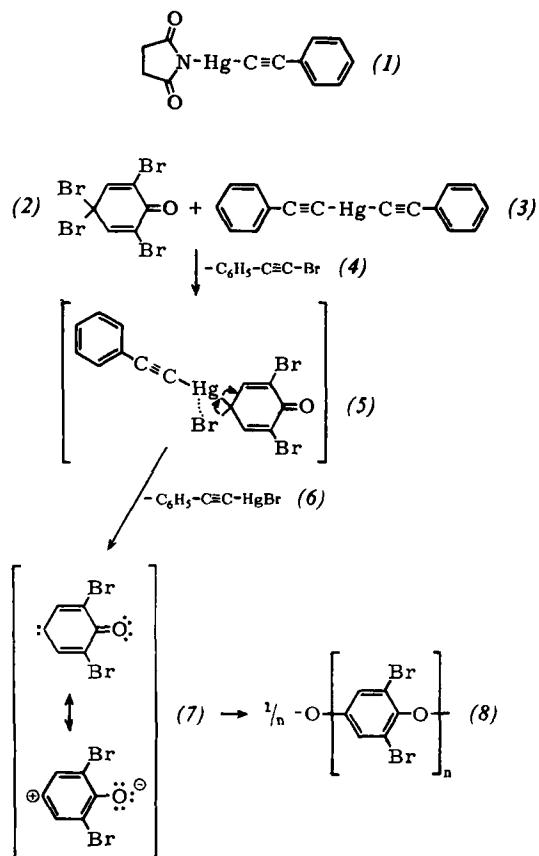
Neue Synthese eines linearen Polyphenylenoxids

Von W. Ried und W. Merkel[*]

Während *N*-Bromsuccinimid mit Quecksilber-bis(phenylacetylid) in Benzol die Verbindung (1) neben 1-Brom-2-phenylacetylen (4) ergibt und in THF auch noch die zweite Phenylacetylen-Gruppe unter Bildung von Quecksilber-bis(succinimid) ersetzt wird, erhält man mit 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadien-1-on (2)^[1] schon bei Zimmertemperatur Poly(2,6-dibrom-1,4-phenylenoxid) (8), 1-Brom-2-phenylacetylen (4) und Phenylacetylenquecksilberbromid (6). (2) enthält wie *N*-Bromsuccinimid mindestens ein positiviertes und damit recht bewegliches Bromatom.

Das Polymere, ein weißes, amorphes Pulver mit einem Erweichungsbereich von 230–260°C, hat die Bruttoformel $(\text{C}_6\text{H}_2\text{OBr}_2)_n$. Die osmotrische Molekulargewichtsbestimmung^[2] in Benzol bei 36°C führte zu einem mittleren Molekulargewicht von 13000 ± 650 , was einer mittleren Kettenlänge von 49–52 Gliedern entspricht. Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) zeigt weder eine C=O- noch eine O-H-Absorption, aber eine starke C–O–C-Bande bei etwa 1190 cm^{-1} .

Da die Reaktion unter Stickstoff genauso abläuft und auch kein Diphenochinon nachweisbar ist, wird aufgrund der Nebenprodukte (4) und (6) der Reaktionsablauf über (5) und (7) postuliert. Freie Radikale als Zwischenzustand sind unwahrscheinlich, weil die hellgelbe Reaktionslösung ihre Farbe kaum ändert. Bei Verwendung von Quecksilberdiacetat oder -dichlorid bildet sich kein Polymeres. Formal betrachtet muß also sowohl ein Bromkationen- als auch ein Bromidionen-Acceptor beteiligt sein, um die Polymerisation



auszulösen. Bisher konnte nur durch oxidative Kupplung aus 2,4,6-Tribromphenol ein verzweigtes Polymeres dieser Art mit niedrigerem Molekulargewicht dargestellt werden^[3].

Poly(2,6-dibrom-1,4-phenylenoxid) (8)

Äquivalente Mengen 2,4,4,6-Tetrabrom-2,5-cyclohexadien-1-on (2) und Quecksilber-bis(phenylacetylid) werden in wasserfreiem THF gelöst und etwa 2 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Bei Zugabe von Äther oder Methanol fällt das Polymere (8) zusammen mit (6) aus. Durch Digerieren mit Benzol und anschließende Fällung mit Methanol erhält man das reine Polymere. Die Reaktion verläuft quantitativ.

Eingegangen am 27. März 1969 [Z 973]

[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. W. Merkel
Institut für organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

[1] E. Schulek u. K. Burger, Acta chim. Acad. Sci. hung. 17, 211 (1958).

[2] Vapor Pressure Osmometer, Model 301 A, Mechrolab Inc.

[3] J. Petit u. F. Laborie-Gardaix, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 257, 3407 (1963).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Röntgenspektroskopische Untersuchung der chemischen Bindung in Oxiden

Von H.-U. Chun[*]

Bei den Elementen mit hohen Kernladungszahlen und bei Elektronenübergängen zwischen den innersten Schalen ist der Beitrag der Valenzelektronen eines Atoms zur Abschirmung der Kernladung so gering, daß keine meßbare Verschiebung einer Röntgenspekttrallinie infolge der Beteiligung

der Valenzelektronen an einer chemischen Bindung auftritt. Im Falle der leichten Elemente kann man jedoch einen deutlichen Einfluß der chemischen Bindung auf die energetische Lage und die Form der Röntgenspekttrallinien beobachten, wie dies insbesondere Faessler^[1] an den Röntgen-K-Linien von Si-, P- und S-Verbindungen sowie Meisel^[2] an den K α -Linien von Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co und Ni in Verbindungen dieser Elemente nachgewiesen haben. Dieser Einfluß ist bei den Röntgen-K-Spektren von Verbindungen der Elemente

[*] Dr. H.-U. Chun
Institut für Physikalische Chemie der Universität
6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Straße 11

[1] A. Faessler in A. Meisel: Röntgenspektren und chemische Bindung. Vorträge int. Sympos. Leipzig 1965. Physik.-Chem. Institut der Univ. Leipzig, Leipzig 1966, S. 103.

[2] Siehe [1], dort S. 212.