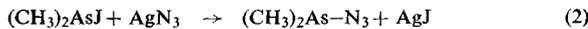
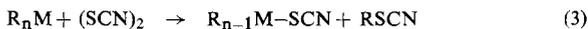


Auf diese Weise konnten neue Azide des Typs RHgN_3 mit $\text{R} = \text{Cyclopentadienyl, Cyclopropyl und Cyclopentyl}$ synthetisiert werden; ferner gelang die Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{BiN}_3$. $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ verhält sich wie die Tetraalkylverbindungen der Elemente der IV. Hauptgruppe gegenüber ClN_3 inert; $(\text{CH}_3)_2\text{AsN}_3$ erhielten wir dennoch durch Umsetzung nach Gl. (2):

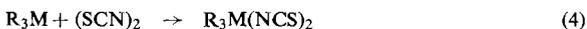


Die genannten Organometallazide sind sämtlich monomer und nicht explosiv. IR- und Laser-Raman-Spektren geben Auskunft über die Strukturen. Danach ist die N_3 -Gruppe kovalent gebunden und am α -N-Atom gewinkelt. Cyclopropylquecksilberazid liegt als *cis-trans*-Isomerenmischung vor, während im flüssigen Dicyclopropylquecksilber die Cyclopropylringe frei rotieren (Pseudosymmetrie $\text{D}_{\infty h}$).

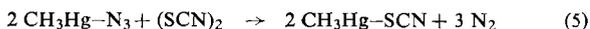
Organometallthiocyanate sind in vielen Fällen nach Gl. (3) aus Alkyl- oder Arylmetallverbindungen und Dirhodan zugänglich:



Sie unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften erheblich von den entsprechenden, schon länger bekannten Isothiocyanaten. Nach Gl. (3) erhielten wir die neuen Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BSCN}$ (monomer), $(\text{CH}_3\text{CdSCN})_\infty$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CdSCN})_\infty$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCdSCN})_\infty$ und $(\text{CH}_3)_2\text{BiSCN}$ (Assoziationsgrad unbekannt). Im Gegensatz zu den Substitutionsreaktionen nach Gl. (3) führt die Addition von $(\text{SCN})_2$ nach Gl. (4) ausschließlich zu Organometallisothiocyanaten:



Entsprechend Gl. (4) verhalten sich $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. In einigen Fällen lassen sich auch Organometallazide nach Gl. (5) in Thiocyanate umwandeln, z. B.:



[GDCh-Ortsverband Aachen, am 28. Oktober 1969]

[VB 216]

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke

Institut für Anorganische Chemie der Universität
355 Marburg, Gutenbergstraße 18

[1] Unter Mitarbeit von T. Wizemann, D. Seybold, H. Müller, J. Müller, F. Weller, A. Shihada u. R. Schmitt.

Stereo- und Polymerisationschemie der Tellurite und Tellurate im festen Zustand

Von J. Zemann[*]

Den bisher bekannten Kristallstrukturen von Telluriten und Telluraten lassen sich für die Koordinations- und Polymerisationschemie des Tellurs folgende Regelmäßigkeiten entnehmen:

Vierwertiges Tellur bildet mit Sauerstoff entweder eine trigonale Pyramide mit $d\text{Te-O} \approx 1.95 \text{ \AA}$ und $\angle \text{OTeO} \approx 95^\circ$ (Beispiele: $\text{CuTeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und ZnTeO_3) oder eine trigonale Bipyramide, bei der eine äquatoriale Ecke unbesetzt ist; die Deformation läßt sich dadurch erklären, daß die „freie“ Ecke des vervollständigten Koordinationspolyeders von einem einsamen Elektronenpaar mit großem Raumanspruch eingenommen wird (Beispiel: tetragonales TeO_2). Verknüpfung von TeO_3 -Pyramiden zur Te_2O_5 -Einheit ist bei (Ca, Mn, Zn) $[\text{Te}_2\text{O}_5]$ und $\text{Fe}(\text{OH})[\text{Te}_2\text{O}_5]$ bekannt, zu Te_6O_{12} -Ringen beim Mineral Cliffordit, dessen chemische Zusammensetzung ungefähr $\text{Te}_2\text{O}_4[\text{Te}_6\text{O}_{12}]$ entspricht, und zu einer zweidimensional unbegrenzten Schicht bei $\text{Te}_2\text{O}_3[\text{SO}_4]$. In $\text{Zn}_2[\text{Te}_3\text{O}_8]$ ist eine TeO_4 -Gruppe mit zwei TeO_3 -Gruppen verbunden, und zwar über je ein Sauerstoffatom. Im tetragonalen TeO_2 sind TeO_4 -Gruppen über Te-O-Te -Bindungen zu einem Raumgerüst verknüpft, im rhombischen TeO_2 zu TeO_2 -Schichten; im letztgenannten Fall schwanken die vier Te-O -Abstände von 1.88 bis 2.19 Å.

Wichtig erscheint, daß in Sauerstoff-Verbindungen des vierwertigen Tellurs öfter folgende Koordination auftritt: zu einer TeO_3 -Pyramide mit drei kurzen Te-O -Abständen kommt ein viertes Sauerstoffatom mit einem um etwa 20% längeren Te-O -Abstand hinzu. Dadurch ergibt sich ungefähr die Koordination, welche für die TeO_4 -Gruppe beschrieben wurde. Diese „langen“ Te-O -Bindungen, welche natürlich beträchtlich schwächer sind als die kurzen, können in ihrer Länge beträchtlich differieren, wobei es schwerfällt, eine obere Grenze anzugeben; Beispiele sind (Ca, Mn, Zn) $[\text{Te}_2\text{O}_5]$, $\text{Fe}(\text{OH})[\text{Te}_2\text{O}_5]$ und Cliffordit.

Das sechswertige Tellur zeigt in Sauerstoff-Verbindungen überwiegend oktaedrische Koordination, wobei Polymerisation zu Doppeloktaedern (in $\text{K}_4[\text{Te}_2\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 7.3 \text{ H}_2\text{O}$) oder zu unendlichen Ketten (in $\text{K}[\text{Te}_3\text{O}_9]$) auftreten kann. Eine Verknüpfung über Ecken zu unendlichen Ketten wurde an $\text{K}[\text{TeO}_2(\text{OH})_3]$ nachgewiesen.

[GDCh-Ortsverband Göttingen, am 30. Oktober 1969]

[VB 217]

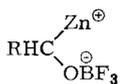
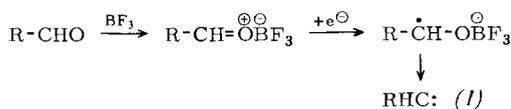
[*] Prof. Dr. J. Zemann

Institut für Mineralogie und Kristallographie
der Universität

A-1010 Wien, Dr.-Karl-Lueger-Ring 1 (Österreich)

RUNDSCHAU

Einen neuen Weg zu Phenylcyclopropanen beschreiben I. Elphimoff-Felkin und P. Sarda. Bei der Reduktion von Benzaldehyd mit amalgamiertem Zinkpulver in Äther in Gegen-

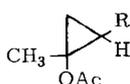


(1a)

$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$



(2)

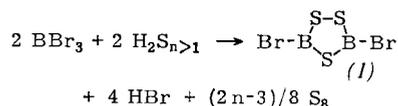


(3)

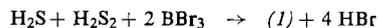
wart von BF_3 entsteht intermediär Phenylcarben (1) oder möglicherweise ein Carbenoid vom Typ (1a). In Gegenwart von Olefinen oder Enolacetaten werden Phenylcyclopropane bzw. Phenylcyclopropylacetate gebildet. Beispiele: Cyclohexen \rightarrow 7-Phenylnorcaran, 35% Ausbeute (bezogen auf Benzaldehyd); 1-Cyclopentenylacetat \rightarrow (2), 24% (endo: exo = 3:2); 1-Methylvinylacetat \rightarrow (3), 26% (cis: trans = 1:2); Allylmethyläther \rightarrow 1-Methoxy-2-phenylcyclopropan, 25% (cis: trans = 1:1). / Chem. Commun. 1969, 1065 / -Ma.

[Rd 110]

Verbindungen mit dem 1,2,4,3,5-Trithiadiborolangerüst, einem neuen 6- π -System, stellten Max Schmidt und W. Siebert auf mehreren Wegen dar. So entsteht 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan (1) nach

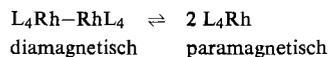


in über 90-proz. Ausbeute als wasserklare, äußerst hygroskopische Flüssigkeit anstelle des erwarteten Perhydro-1,2,4-5,3,6-tetrathiadiborinderivats. Selbst bei sechsstündigem Erhitzen auf 200 °C bleibt (1) unzersetzt. (1) ist auch nach



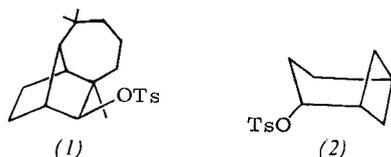
zu erhalten (50- bis 60-proz. Ausbeute). Die Bromatome in (1) lassen sich u. a. durch Diäthylamino-, Diphenylamino-, Alkyl-, Phenyl- und Alkylthiogruppen ersetzen. Mit Alkoholen und Thiolen wird der Ring in (1) gespalten. / Chem. Ber. 102, 2752 (1969) / -Kr. [Rd 113]

Die elektrochemische Reduktion von Rhodium(I)- zu Rhodium(0)-Verbindungen gelang D. C. Olson und W. Keim. Dazu wurde $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$ in Acetonitril/Toluol mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ in großem Überschuß und mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ versetzt und bei -2.3 V bis zu 98-proz. Umsatz elektrolysiert. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Rh}$, hellgrüne Kristalle vom Zers.-P. 175–179 °C, entstanden in 70-proz. Ausbeute. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_3]_3\text{RhCl}$ lieferte in Acetonitril unter ähnlichen Bedingungen das schwarze, feste $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_3]_4\text{Rh}$ (74-proz. Ausbeute). Rh^0 mit seiner d^9 -Elektronenkonfiguration sollte paramagnetische Komplexe bilden. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_4\text{Rh}$ ist jedoch diamagnetisch, und das magnetische Moment des paramagnetischen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_3]_4\text{Rh}$ (1.16 BM) ist viel niedriger als erwartet. Die Autoren nehmen eine Metall-Metall-Wechselwirkung



wie in $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ an. / Inorg. Chem. 8, 2028 (1969) / -Kr. [Rd 114]

Wenig beständige Tosylate stellten R. M. Coates und J. P. Chen nach einer einfachen Methode aus den Alkoholen her, die zunächst mit *p*-Toluolsulfonylchlorid in die Sulfinate übergeführt wurden^[1]. Es folgt die schonende Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure bei 0 °C, die auch dann noch Tosylate liefert, wenn die früher verwendeten Oxidationsmittel

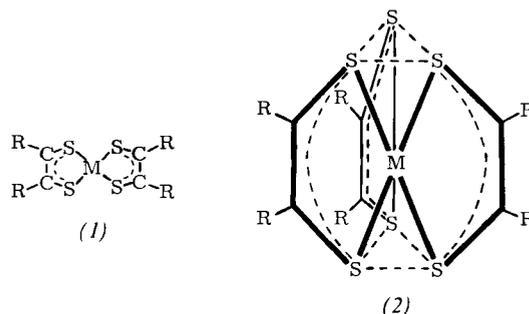


(z. B. KMnO_4 in wäßrigem Aceton und H_2O_2 in protonischen Lösungsmitteln) zu stark sind. Beispiele: (1), Ausbeute 84% (bezogen auf das *p*-Toluolsulfonat); (2), 82%; Cyclohexyltosylat, 88%. / Tetrahedron Letters 1969, 2705 / -Kr. [Rd 115]

Halbleitereigenschaften von Übergangsmetallchelaten, die sich von α -Dithionen ableiten, beschreiben E. J. Rosa und G. N. Schrauzer. Die spezifischen Widerstände (bei 25 °C) der untersuchten Verbindungen liegen zwischen 10^3 und $10^{15} \Omega \text{ cm}$ (organische Stoffe mit ausgedehnten aromatischen Bindungssystemen und Charge-transfer-Komplexen haben Leitfähigkeiten im gleichen Bereich). Bei den quadratisch-planaren Komplexen $\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2$ (1) mit $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$; $\text{R} = \text{z. B.}$

[1] J. T. Wilt, R. G. Stein u. W. J. Wagner, J. org. Chemistry 32, 2097 (1967).

$\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$, wurde eine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des spezifischen Widerstandes und dem ersten polarographischen Halbwellenpotential gefunden; demnach läuft der Ladungstransport in den niedrigsten leeren π -MOs der Komplexe ab. Durch Hall-Effekt-Messungen wurden die



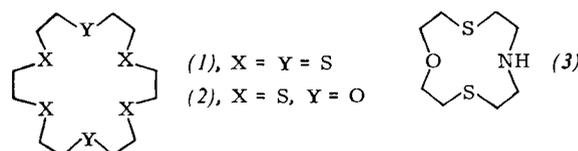
Ladungsträger als überwiegend negativ geladen charakterisiert. In der Reihe der trigonal-prismatischen Komplexe $\text{M}(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_3$ (2), $\text{R} = \text{z. B. CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$, haben die Re-Komplexe eine um sechs Größenordnungen bessere Leitfähigkeit als die Komplexe mit V, Cr, Mo und W; das deutet darauf, daß sich das Einzelelektron des Re-Komplexes in einem über das ganze Molekül delokalisierten Orbital aufhält. / J. physic. Chem. 73, 3132 (1969) / -Hz. [Rd 116]

Die Kinetik der Oxidation von Plutonium untersuchten D. T. Larson und D. L. Cash. Das Plutonium war durch Legierung mit 1 Gew.-% Ga in der Δ -Phase stabilisiert; die zu oxidierende Oberfläche wurde zuerst durch Beschuß mit Argonionen im Hochvakuum gereinigt. Dann wurde bei 28–90 °C unter $5 \cdot 10^{-2}$ Torr Sauerstoff oxidiert. Das Wachstum der Oxidschicht wurde optisch verfolgt: linear polarisiertes, monochromatisches Licht erscheint nach der Reflexion an der Oberfläche elliptisch polarisiert. Durch Analyse der Elliptizität erhält man den komplexen Brechungsindex des Systems (Metall + Oxidschicht). Bei Kenntnis der komplexen Brechungsindices von Metall und Oxid kann man die Dicke der Oxidschicht erhalten. Die Ergebnisse lassen sich nach einer kurzen Anlaufzeit durch die Gleichung

$$d^2 = kt + C$$

darstellen, wobei d die Dicke der Oxidschicht, k die Geschwindigkeitskonstante und t die Reaktionszeit bedeuten. Diese Form der Geschwindigkeitsgleichung läßt auf einen diffusionsbestimmten Prozeß schließen. Die Aktivierungsenergie beträgt 30 kcal/mol. Durch Röntgenbeugung wurde festgestellt, daß überwiegend PuO_2 gebildet wird. / J. physic. Chem. 73, 2814 (1969) / -Hz. [Rd 118]

Über die Synthese makrocyclischer Polythioäther berichten D. St. C. Black und I. A. McLean. Der Hexathioäther (1) und der Tetrathioäther-diäther (2) wurden durch Reaktion von 1,2-Dibromäthan mit dem Di-Na-Salz von 3-Thiapentan-1,5-dithiol bzw. von 3-Oxapentan-1,5-dithiol in Äthanol in großer Verdünnung erhalten (31 bzw. 7% Ausbeute). (1) verhält sich als sechszähliger Ligand und gibt Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{Ligand})]_6(\text{Pikrat})_2$, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$. Von (2) ließen sich keine Komplexe erhalten. Die zwölfgliedrige Verbindung (3), aus dem Di-Na-Salz von 3-Oxapentan-1,5-dithiol und Bis(2-bromäthyl)amin (18% Ausbeute), bildet leicht die Metallkomplexe $\text{Ni}(\text{Ligand})\text{Cl}_2$ und



$\text{Co}(\text{Ligand})\text{X}_2$, $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$. / Tetrahedron Letters 1969, 3961 / -Ma. [Rd 120]