

Die Unbeständigkeit der Verbindung in Lösung zeigt sich auch in folgendem: – 1. Durch Umsetzung von Urantetrajodid mit einer Lösung von Cyclohexylisocyanid in wenig Benzol erhält man den Komplex ebenfalls unmittelbar als feste Phase in der Reaktionsmischung. Das abfiltrierte und mit Benzol gewaschene Produkt ist jedoch wahrscheinlich wegen teilweiser Zersetzung des merklich in Benzol gelösten Anteils nicht so rein wie die in Hexan-Suspension hergestellte Verbindung. – 2. Die Umsetzung von Urantetrajodid mit Cyclohexylisocyanid in Chloroform ergibt schnell eine gelborange Lösung. Durch Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff oder n-Hexan wird der Komplex ausgefällt. Diese Produkte sind dunkel und nicht analysenrein.

In den phänomenologischen chemischen und physikalischen Eigenschaften ähnelt der Komplex sehr dem $\text{Pd}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2$ ^[3].

Im IR-Spektrum (KBr-Preßling) erscheint die $\nu(\text{NC})$ -Bande bei 2190 cm^{-1} und ist damit um 55 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NC}:\nu(\text{NC})=2135\text{ cm}^{-1}$ ^[4]). Das stimmt mit der allgemeinen Tendenz überein, daß in Isocyanid-Komplexen mit positiv geladenem Metallatom $\nu(\text{NC})$ im Vergleich zum freien Liganden nach höheren Frequenzen oder merklich geringer nach niedrigeren Frequenzen als in Metall(o)-Komplexen verschoben ist^[5]. Dies spricht für einen beträchtlichen σ -Donor-Charakter der Uran-Kohlenstoff-Bindung. Im Grenzfall der reinen σ -Donor-Bindung des Isocyanids^[6] in $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ ($\nu(\text{NC})=2255\text{ cm}^{-1}$ ^[7]) beträgt die Bandenverschiebung nach höheren Wellenzahlen 120 cm^{-1} . In $\text{UJ}_4(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_4$ hat die U—C-Bindung demnach einen Rückbindungsanteil.

Entsprechend ist in $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{U}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$, einer U^{III} -Verbindung, $\nu(\text{NC})=2160\text{ cm}^{-1}$ nur um 25 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben. So kann hier in Überein-

stimmung mit der leichten Oxidierbarkeit von U^{III} zu U^{IV} ein größerer Rückbindungsanteil vom Uran zum Isocyanid angenommen werden^[1].

Bei wiederholten IR-Messungen derselben Probe nimmt die Intensität der charakteristischen $\nu(\text{NC})$ -Bande ab, und diese verschwindet schließlich ganz. Gleichzeitig wird der KBr-Preßling dunkel und verliert den Isocyanidgeruch der Verbindung.

Analog geben Thoriumtetrajodid, Urantetrabromid^[8], Urantetrachlorid und Uranylchlorid mit Cyclohexylisocyanid in n-Hexan elfenbeinfarbene Komplexe mit $\nu(\text{NC})=2194, 2193, 2196$ bzw. 2213 cm^{-1} .

Eingegangen am 14. Januar 1971 [Z 365]

- [1] B. Kanellakopulos, E. O. Fischer, E. Dornberger u. F. Baumgärtner. *J. Organometal. Chem.* 24, 507 (1970).
- [2] L. T. Reynolds u. G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2, 246 (1956); K. W. Bagnall u. J. L. Baptista, *ibid.* 32, 2283 (1970); E. O. Fischer u. Y. Hristidu, *Z. Naturforsch.* 17b, 275 (1962); F. Baumgärtner, E. O. Fischer, B. Kanellakopulos u. P. Laubereau, *Angew. Chem.* 77, 866 (1965); 78, 112 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 878 (1965); 5, 134 (1966); A. Streitwieser, jr. u. U. Müller-Westerhoff, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 7364 (1968); D. G. Karraker, J. A. Stone, E. R. Jones, jr. u. N. Edelstein, *ibid.* 92, 4841 (1970); R. v. Ammon, B. Kanellakopulos u. R. D. Fischer, *Radiochim. Acta* 11, 162 (1969); G. Lugli, W. Marconi, A. Mazzei, N. Paladino u. U. Pedretti, *Inorg. Chim. Acta* 3, 253 (1969); M. L. Anderson u. L. R. Crisler, *J. Organometal. Chem.* 17, 345 (1969); G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland u. G. Wilkinson, *Chem. Commun.* 1970, 1369; P. G. Laubereau u. J. H. Burns, *Inorg. Chem.* 9, 1091 (1970); *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 6, 59 (1970); P. G. Laubereau, *ibid.* 6, 611 (1970).
- [3] E. O. Fischer u. H. Werner, *Chem. Ber.* 95, 703 (1962).
- [4] B. Crociani, T. Boschi u. U. Belluco, *Inorg. Chem.* 9, 2021 (1970).
- [5] L. Malatesta u. F. Bonati: *Isocyanide Complexes of Metals*. Wiley, New York 1969, S. 25ff.
- [6] F. Bonati, G. Minghetti u. R. Leoni, *J. Organometal. Chem.* 25, 233 (1970).
- [7] G. Hesse, H. Witte u. G. Bittner, *Liebigs Ann. Chem.* 687, 9 (1965).
- [8] Untersuchungen durch A. Kühnl.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Elektronen- und Molekülstruktur von Koordinationsverbindungen der Übergangselemente aufgrund ihrer optischen Eigenschaften

Von H.-H. Schmidtko^[*]

Energiegewinn aufgrund chemischer Bindung zwischen Zentralionen (Elektronen-Acceptoren) und Liganden (Donoren) eines Komplexes ergibt sich aus den Resonanzeigenschaften der Elektronen und aus elektrostatischen Wechselwirkungen der am Molekül beteiligten Atome und Ionen. Während die Molekülorbital-Theorie beide Effekte erfaßt, kann die Ligandenfeld-Theorie nur den elektrostatischen Anteil der Bindung beschreiben. Die Ligandenfeld-Theorie erklärt das Hochspin- und Tiefspin-Verhalten der Komplexe, das sich im Experiment etwa durch ihr magnetisches Verhalten oder im Elektronenspektrum

äußert, in befriedigender Weise. Ergebnisse, die über rein qualitative Aussagen hinausgehen, können jedoch nur begrenzt mit dieser Theorie erzielt werden. Zum Beispiel läßt sich nicht die Existenz der spektrochemischen Serie erklären, in der etwa neutrale Liganden ein stärkeres Ligandenfeld besitzen als geladene Liganden. Das Versagen der Theorie wird auf eine zu starke Bewertung elektrostatischer Effekte bei der Beschreibung der Elektronenstruktur zurückgeführt.

Eine umfassendere Interpretation der Experimente erlaubt das „Angular-Overlap-Modell“, dessen Parameter symmetrieorbitaladaptiert und damit der Molekülorbital-Theorie besser angepaßt sind. Dieses Modell stellt eine halbempirische Theorie dar, bei der Störglieder zweiter Ordnung mitberücksichtigt sind und deren Güte etwa auf dem Niveau der Pariser-Parr-Theorie liegt. Sie eignet sich insbesondere für die Deutung von Spektren niedersymmetrischer Koordinationsverbindungen mit merklich kovalenten Bindungsanteilen und für die Zuordnung geometrischer Isomeren (Beispiele: Interpretation der

[*] Priv.-Doz. Dr. H.-H. Schmidtko
Institut für Physikalische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main 1, Robert-Mayer-Straße 11

Spektren von Hydroxo-Komplexen, Zuordnungen der drei geometrischen Isomeren von Bis(L-histidinato)-Komplexen). Auf die Zuordnung von Bindungsisomeren, etwa S- und N-gebundenes Thiocyanat, anhand des Elektronenspektrums wird verwiesen. Information über das Bindungsverhalten gibt sowohl das Ligandenfeld- als auch das Ladungsübergangs-Spektrum. Im letztgenannten Fall handelt es sich um einen Transfer von Ligandenelektronen in die d-Schale des Zentralions. Eine Zuordnung der Bindungsisomeren ist möglich aufgrund verschiedener optischer Elektronegativitäten für S- und N-gebundenes Thiocyanat.

[GDCh-Ortsverband Harz, am 8. Januar 1971 in Clausthal] [VB 271]

Zur photochemischen *cis-trans*-Isomerisierung von n-Octenen in Gegenwart von Organoaluminium-Verbindungen

Von Siegfried Warwel (Vortr.), H.-P. Hemmerich und Friedrich Asinger^[*]

Die reine *cis-trans*-Isomerisierung eines Olefins kann vorzugsweise durch eine reversible Radikaladdition an die olefinische Doppelbindung oder auf photochemischem Weg durch Einwirkung von UV-Licht oder γ -Strahlen bewirkt werden; in den beiden letzten Fällen ist dabei in der Regel die Gegenwart von Photosensibilisatoren wie Benzol oder Benzophenon notwendig.

Wir fanden nun, daß n-Octene mit innenstehender Doppelbindung bei Bestrahlung mit UV-Licht oder γ -Strahlen bei Raumtemperatur auch dann einer *cis-trans*-Isomerisierung unterliegen, wenn molare Mengen einer Organoaluminium-Verbindung ($\text{HAIR}_2^{(1)}$ oder AlR_3) anwesend sind. Diese *cis-trans*-Isomerisierung, die unter sonst gleichen Bedingungen bei Abwesenheit der Organometall-Verbindung nicht beobachtet wird, verläuft ohne jegliche Verschiebung der C=C-Bindung im Olefinmolekül und führt unabhängig von der Konfiguration des eingesetzten Olefins praktisch zum thermodynamisch stabilen Gleichgewichtsgemisch der Konfigurationsisomeren. So wurde z. B. nach 37-stündiger γ -Bestrahlung (^{60}Co -Präparat, Strahlendosis: $4.3 \cdot 10^6$ rad) von *cis*-n-4-Octen in Gegenwart von Tri-n-butylaluminium (Molverhältnis 1:4) bei 22°C ein n-4-Octen zurückgewonnen, das nur noch zu 17.8% aus *cis*-, zu 82.2% aber aus *trans*-n-4-Octen bestand. Bei Einsatz von *trans*-n-4-Octen wurde nach Ablauf der Isomerisierungsreaktion ein *cis:trans*-Verhältnis von 18.1 zu 81.9 festgestellt.

Nicht nur $\text{Al}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$, sondern auch $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ und $\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$ lassen – wenngleich in unterschiedlichem Umfang – eine reine *cis-trans*-Isomerisierung ablaufen; dabei ist $\text{Al}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_3$ bedeutend weniger wirksam als die anderen genannten Verbindungen.

Die Konfigurationsisomerisierung wird deutlich behindert, wenn die Organometall-Verbindung durch Elektronendonoren komplexiert ist. Triäthylamin, Tetrahydrofuran und Di-n-butylsulfid verhindern die Isomerisierung nahezu vollständig. Der Reaktionsmechanismus der Isomerisierung ist noch weitgehend ungeklärt, doch müssen insbe-

sondere Metall-Olefin- π -Komplexe als aktive Zwischenstufen in Betracht gezogen werden.

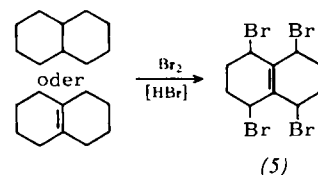
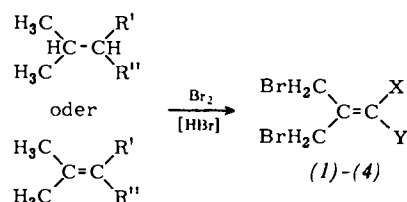
[Vortrag beim „Tag der Chemie“, am 22. Januar 1971 in Aachen] [VB 275]

[1] S. Warwel u. H.-P. Hemmerich, Tetrahedron Lett. 1970, 3185.

Über Bromierungen in flüssigem Brom

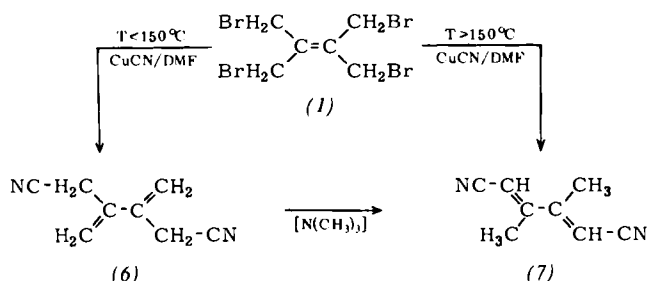
Von Hermann Stetter (Vortr.) und Erhard Tresper^[*]

Bei der Bromierung des Adamantans in flüssigem Brom war schon früher ein ionischer Mechanismus festgestellt worden, der zu einer schrittweisen selektiven Bromierung der tertiären Wasserstoffatome führt. Es wurde gefunden, daß bei der Bromierung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit benachbarten tertiären Kohlenstoffatomen und bei tetraalkylierten Äthylenen definierte Bromierungsprodukte in teilweise hohen Ausbeuten erhalten werden können. Die nachstehenden Formelschemata geben einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen.



	R'	R''	X	Y
(1)	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Br	CH ₂ Br
(2)	C ₂ H ₅	CH ₃	CHBr—CH ₂ Br	CH ₂ Br
(3)	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CHBr—CHBr—CH ₃	CH ₂ Br
(4)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CHBr—CH ₂ Br	CHBr—CH ₂ Br

Bei der Untersuchung der Reaktivität des Bromierungsproduktes Tetrakis(brommethyl)äthylen (1) in der Nitrilsynthese wurde mit Kupfer(I)-cyanid ein interessanter Reaktionsverlauf beobachtet, der durch folgendes Formelschema wiedergegeben werden kann:



Mit den Nitrilen (6) und (7) wurden eine Reihe charakteristischer Reaktionen durchgeführt.

[Vortrag beim „Tag der Chemie“, am 22. Januar 1971 in Aachen] [VB 276]

[*] Dr. S. Warwel, Dipl.-Chem. H.-P. Hemmerich und Prof. Dr. F. Asinger
Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Alte Maastrichter Straße 2

[*] Prof. Dr. H. Stetter und Dr. E. Tresper
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1