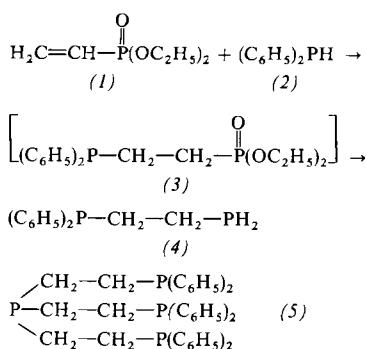


schriebenen derartigen Synthesen^[1,2] gingen von vinylgruppen-tragenden *trikordinierten* P-Atomen aus.

Äquimolare Mengen Diäthyl-vinylphosphonat (1)^[3] und Diphenylphosphan (2) wurden 20 Std. in Gegenwart von ca. 5% K-tert.-Butanolat als Katalysator in THF unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden THF und unumgesetzte Ausgangsstoffe durch Erhitzen bis 140°C/0.8 Torr abdestilliert. Der nicht-kristalline, viskose Rückstand war vermutlich das



erwartete Addukt (3), ließ sich aber nicht durch Kristallisation oder Vakuumdestillation reinigen. Der Rückstand wurde in THF gelöst und mit LiAlH₄ in Äther wie üblich reduziert. Nach vollständiger Reduktion hydrolysierte man vorsichtig mit 6 N HCl, trennte die Ätherschicht ab, trocknete über wasserfreiem Na₂SO₄ und destillierte zunächst Äther, dann (4) ab, eine farblose, sehr luftempfindliche (manchmal pyrophore) Flüssigkeit vom K_p = 151–152°C/0.5 Torr (21% Ausbeute). Die C, H-Analyse war korrekt.

Das IR-Spektrum (Film) weist eine mittelstarke Bande (ν(PH)) bei 2294 cm⁻¹ auf. Das ¹H-NMR-Spektrum (ohne Lösungsmittel) zeigt ein bei τ = 7.35 zentriertes Doppeltriplett (J ≈ 7 Hz) der PH₂-Gruppe, bei τ = 7.87 und ≈ 8.5 zentrierte Multipletts der beiden nicht-äquivalenten CH₂-Gruppen sowie Multipletts der Phenylgruppen um τ = 2.65 und ≈ 2.9. Das ³¹P-NMR-Spektrum (ohne Lösungsmittel, 85-proz. H₃PO₄ extern) enthält ein Singulett bei δ = 14.7 ppm und ein Triplet bei 124.4 ppm (J = 185.0 Hz), die auf das tertiäre bzw. primäre P-Atom zurückzuführen sind und Struktur (4) beweisen. Das Massenspektrum (70 eV) zeigt außer dem Molekül-Ion (m/e = 246) als wichtigste Fragmente (C₆H₅)₂PPH₂[⊕], (C₆H₅)₂PCH₂CH₂[⊕], (C₆H₅)₂PCH₂[⊕], (C₆H₅)₂P[⊕], C₁₂H₈P[⊕] und C₆H₅P[⊕] (m/e = 218, 213, 199, 185, 183, 108). Aus den beobachteten metastabilen Ionen lässt sich ableiten, daß u.a. C₂H₄ aus dem Molekül-Ion und Phosphor aus C₁₂H₈P[⊕] eliminiert werden.

Die Verbindung (4) hat zwei P—H-Bindungen und sollte sich somit unter Basenkatalyse an ungesättigte Verbindungen addieren. So ergibt (4) mit zwei Äquivalenten Diphenylvinylphosphan bei 20-stündigem Erhitzen in THF mit K-tert.-Butanolat als Katalysator in 84-proz. Ausbeute das bekannte „dreiflüßige“ Phosphan (5), Fp = 129–130°C (131°C^[2]) mit vier tertiären P-Atomen. (5) wurde durch sein IR-Spektrum zwischen 4000 und 600 cm⁻¹ identifiziert. Die Überführung von (4) in (5) beweist die Struktur von (4) auf chemischem Wege.

Ähnliche Reaktionen wie die beschriebenen sollten es gestatten, C₆H₅PH₂ in C₆H₅P(CH₂—CH₂—PH₂)₂ und PH₃ in P(CH₂—CH₂—PH₂)₃ zu überführen. Aus diesen Verbindungen sollten neue polytertiäre Phosphane mit der P—CH₂—CH₂—P-Gruppierung zugänglich sein, die man auf anderen Wegen nicht erhalten kann^[1,2]. Leider war der Geruch von (4) derart widerwärtig, durchdringend und anhaltend, daß wir die Versuche zur Darstellung der genannten Verbindungen, die vermutlich noch schlechter riechen, aufgeben mußten.

Eingegangen am 15. Juni 1971 [Z 468]

- [1] R. B. King u. P. N. Kapoor, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5191 (1969).
 [2] R. B. King u. P. N. Kapoor, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
 [3] A. H. Ford-Moore u. J. H. Williams, J. Chem. Soc. 1947, 1465.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Synthese und Struktur von Halogenaminen

Von Jochen Jander (Vortr.), Klaus Knuth, Rolf Minkwitz und Werner Renz^[1]

Es wird u.a. über Synthese und FIR-spektrographische Strukturuntersuchungen im festen Zustand an NJ₃·3 NH₃ (1), dem sog. NH₂J·NH₃ (2), dem sog. NH₂J (3) [aufgrund der vorgetragenen Untersuchungen jetzt besser als NJ₃·~5 NH₃ (2) bzw. NJ₃·~2 NH₃ (3) zu formulieren]

[*] Prof. Dr. J. Jander und Dr. K. Knuth
 Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
 69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

Dr. R. Minkwitz
 Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität
 1 Berlin 33, Fabeckstraße 34–36

Dr. W. Renz
 Farbwerke Hoechst AG
 8261 Gendorf/Obb.

sowie an den Methyljodaminen CH₃NJ₂·CH₃NH₂ (4), CH₃NJ₂·Py (5), CH₃NJ₂·(CH₃)₃N (6), CH₃NJ₂ (7) und (CH₃)₂NJ (8) berichtet. Die NJ₃-Addukte werden durch Umsetzung von JCl oder J₂ mit NH₃ in wässriger Lösung bzw. kondensiertem NH₃ erhalten; als Jodierungsmittel zur Darstellung der Methyljodamine lässt sich neben JCl und J₂ auch (NJ₃·NH₃)_n verwenden^[1]. Die Verbindungen (1)–(4) und (7)–(8) können wegen ihrer Empfindlichkeit nur bei tiefen Temperaturen untersucht werden. Dies wird durch eine neue Tieftemperatur-Aufnahmetechnik ermöglicht.

Das grünschillernde (1), das hellrote (2) und das schwarze (3) besitzen den gleichen polymeren Aufbau aus über gemeinsame Jod-Atome verknüpften NJ₄-Tetraedern wie (NJ₃·NH₃)_n^[2–4]; Unterschiede ergeben sich dadurch, daß (1) und (2)^[5] pro Tetraeder mehr NH₃ binden und, weil die Kontaktstellen mit NH₃ besetzt sind, keine J—J-Kon-

takte zwischen den Tetraederketten wie $(\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3)_n$ besitzen; (2) und (3)^[5] röntgenamorph sind und demnach nur schlecht ausgebildete und möglicherweise kürzere Tetraederketten als $(\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3)_n$ enthalten.

Das rötlichgelbe (4), das ziegelrote (5), das orangefarbene (6) und das rotbraune (7) sind ebenfalls polymer und bestehen aus NJ_3C -Tetraederketten, die mit ihrem nicht an der Kette beteiligten Jod-Atom entweder wie (7) durch J—J-Kontakte verbunden sind oder wie (4)–(6) die Stickstoff-Base binden. Im Falle von (5) wird dieses Ergebnis durch röntgenographische Untersuchungen bestätigt.

Das gelbe (8) ist wahrscheinlich monomer; zwei sehr langwellige FIR-Banden $< 100 \text{ cm}^{-1}$ können entweder als Gitterschwingungen oder als sehr schwache intermolekulare N—J-Kontakte, also als eine Vorstufe zu einer stabilen Tetraederkette, gedeutet werden.

[GDCh-Ortsverband Aachen, am 8. Juni 1971] [VB 311]

[1] J. Jander, U. Engelhardt u. G. Weber, *Angew. Chem.* 74, 75 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 46 (1962).

[2] J. Jander, L. Bayersdorfer u. K. Höhne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 357, 215 (1968).

[3] H. Hartl, H. Bärnighausen u. J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 357, 225 (1968).

[4] K. Knuth, J. Jander u. U. Engelhardt, *Z. Naturforsch.* 24b, 1476 (1969).

[5] J. Jander u. U. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 339, 225 (1965).

Geschmolzene Salze bei hohen Drucken und hohen Temperaturen

Von Klaus Tödheide^[*]

Bisher ist es noch kaum möglich, die makroskopischen Eigenschaften geschmolzener Salze aus den Eigenschaften der Ionen und Moleküle mit den Methoden der statistischen Mechanik zu berechnen. Aus diesem Grunde wurden Modelle für geschmolzene Salze entwickelt, die dazu dienen, experimentelle Resultate zu interpretieren und Vorhersagen zu gestatten, wo experimentelles Material nicht vorliegt. Um zu prüfen, ob die Modelle die Dichteabhängigkeit der makroskopischen Eigenschaften geschmolzener Salze richtig zu beschreiben vermögen, sind experimentelle Untersuchungen bei hohen Drucken notwendig.

Erste Arbeiten dieser Art sind in den vergangenen Jahren ausgeführt worden. So wurde die spezifische Leitfähigkeit geschmolzener Alkalinitrate bis zu Drucken von 60 kbar gemessen. Im Bereich niedriger und mittlerer Drucke (für NaNO_3 bis etwa 20 kbar) ergeben sich für den Log-

[*] Dr. K. Tödheide
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität
75 Karlsruhe, Postfach 6380

arithmus der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit als Funktion des Druckes und der reziproken absoluten Temperatur Geraden, aus deren Anstiegen zusammen mit gemessenen PVT-Daten Aktivierungsvolumina und -energien der Äquivalentleitfähigkeit berechnet wurden. Das Aktivierungsvolumen steigt von $0.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ beim LiNO_3 auf $8.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ beim CsNO_3 , während die Aktivierungsenergie bei konstantem Volumen gleichzeitig von 3.5 auf 1.4 kcal/mol fällt. Das Verhältnis der Aktivierungsenergie bei konstantem Volumen zu der bei konstantem Druck fällt von 0.97 für LiNO_3 auf 0.36 für CsNO_3 . Dieser Befund zeigt, daß beim LiNO_3 beim Ladungstransport kaum Energie zur Volumenaufweitung verwendet wird, beim CsNO_3 jedoch etwa zwei Drittel der gesamten isobaren Aktivierungsenergie.

Die Meßergebnisse lassen sich durch keines der für geschmolzene Salze gebräuchlichen Modelle quantitativ beschreiben, sind jedoch in qualitativer Übereinstimmung mit dem von Fürth entwickelten „density fluctuation hole“-Modell, in dem durch Dichteschwankungen entstehende Löcher von der Größe der Ionen für den Ladungstransport wesentlich sind.

Komprimiert man die geschmolzenen Alkalinitrate auf Dichten, die die Dichte des entsprechenden Festkörpers übersteigen, findet man einen Abfall des Aktivierungsvolumens in einem engen Druckbereich auf die Hälfte seines ursprünglichen Wertes bei gleichzeitigem starken Anstieg der Aktivierungsenergie. Der Übergang geschieht beim NaNO_3 bei etwa 22 kbar, beim KNO_3 bereits bei etwa 14 kbar. Für das LiNO_3 mit dem verhältnismäßig kleinen Li^+ -Ion wird im gesamten Druckbereich kein Abfall des Aktivierungsvolumens gefunden. Auch diese Beobachtungen passen qualitativ in das „hole“-Modell, da bei diesen Dichten keine für die größeren Ionen ausreichend großen Löcher mehr gebildet werden.

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von zu glasiger Erstarrung neigenden Salzsämlzen unter hohem Druck haben gezeigt, daß sich die Transportvorgänge in diesen Salzen besser durch die Modelle von Cohen und Turnbull sowie von Adam und Gibbs beschreiben lassen.

Im Bereich überkritischer Temperaturen, in dem sich die Dichte des Salzes durch Druckerhöhung kontinuierlich von der eines verdünnten Gases auf die einer Flüssigkeit erhöhen läßt, kann der Übergang vom nichtleitenden Dampf in eine ionenleitende dichte fluide Phase bei konstanter Temperatur als Funktion des mittleren Teilchenabstandes verfolgt werden, wenn spezifische Leitfähigkeit und Dichte als Funktion von Druck und Temperatur gemessen werden. Messungen an BiCl_3 , dessen kritische Temperatur bei 905°C liegt, haben gezeigt, daß der Anstieg der molaren Leitfähigkeit um vier bis fünf Zehnerpotenzen vorwiegend in einem engen Dichteintervall um die kritische Dichte herum geschieht.

[GDCh-Ortsverband Göttingen, am 10. Juni 1971] [VB 312]