

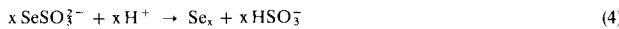


Dabei bilden sich die grünen, bisher nicht beschriebenen und den Sulfanmonosulfosäuren^[5] entsprechenden Selenanmonosulfosäuren.

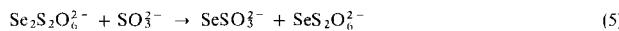
In komplizierten Gleichgewichtsreaktionen entstehen daraus Selenopolythionate wie $\text{SeS}_2\text{O}_6^{2-}$ und $\text{Se}_2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ (kenntlich am allmählichen Farbwechsel von grün nach gelb). Dabei fällt der pH-Wert wieder, z. B. durch^[6]



Die in Gl. (2) zusammengefaßten Gleichgewichte verbrauchen unter Verschiebung nach rechts rascher Sulfit, als es nach Gl. (3) oder auch nach

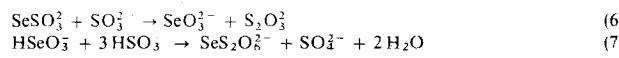


nachgeliefert wird. Unter fortdauerndem pH-Abfall geht schließlich alles Selen in Lösung, im wesentlichen in Form von Selenopolythionaten. Die Reaktion



kann nur solange eine Rolle spielen, bis nach Gl. (3) und (4) kein Sulfit mehr nachgeliefert wird. Der pH-Wert sinkt so in ca. 2 h auf 3.70.

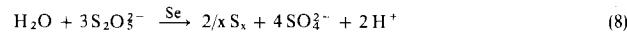
Das Reaktionsgemisch verändert sich jetzt innerhalb von 1–2 min drastisch; es wird farblos, schäumt auf (SO_2^- - und H_2S -Entwicklung) und scheidet zuerst Selen und kurz danach Schwefel in elementarer Form ab. Der pH-Wert verringert sich auf 3.15 (100°C) und 2.05 (20°C). Beim Abkühlen fallen auch erhebliche Mengen KHSO_4 und K_2SO_4 aus. Dieser zweite Reaktionsabschnitt läßt sich anhand einiger schnell ablaufender Reaktionen deuten. Offensichtlich ist in dem angegebenen pH-Bereich das Selenotrithionat nicht mehr beständig und zerfällt in Sulfat, Schwefeldioxid und Selen, was in Einklang mit der älteren Literatur ist. In einer Reihe paralleler Reaktionen setzt sich das Selen mit dem überschüssigen Sulfit – über die äußerst kurzlebige Zwischenstufe des Selenosulfat-Ions – nach



zu Thiosulfat und Selenotrithionat um, wobei letzteres bei diesem pH-Wert sofort zerfällt. Diese Reaktionen laufen bis zur vollständigen Disulfit-Umwandlung sehr schnell ab. Für das Reaktionsschema spricht das starke Aufschäumen durch die SO_2^- -Entwicklung beim Zerfall von Selenotrithionat. Ein schwacher Anstieg des pH-Wertes um 0.05–0.10 Einheiten zu diesem Zeitpunkt kann auf Nebenreaktionen der mit Schwefeldioxid gesättigten Lösung zurückgeführt werden. Außerdem kann durch Probenentnahme während der Reaktion gezeigt werden, daß nur in einem kleinen pH-Bereich von 3.68 ± 0.05 Thiosulfat in der Lösung vorhanden ist. Geklärt ist auch, warum sich zuerst Selen und dann Schwefel abscheidet. Mit sinkender Sulfitkonzentration wird das Selen nicht mehr aufgelöst und fällt aus. Der vollständige Verbrauch an Sulfit-Ionen führt die Reaktion in einen pH-Bereich, in dem auch das Thiosulfat nicht mehr stabil ist. Es zerfällt sich teils unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Sulfat-Ionen, teils in weiteren Redoxreaktionen nach gewohnter Weise in Schwefel und Sulfit, das im sauren Bereich entweichendes Schwefeldioxid abgibt. Die Hauptprodukte der durch das elementare Selen katalysierten Umwandlung von Disulfit sind danach elementarer Schwefel und Sulfat. Der niedrige pH-Wert am Ende der Reaktion verhindert das Vorliegen von Sulfit und

Thiosulfat. Relativ geringe Mengen von Tetrathionat und Diethionat, die in Nebenreaktionen gebildet werden, sind unter solchen Bedingungen stabil.

Das eingesetzte Selen kann praktisch zu 100 % wieder in elementarer Form isoliert werden. Vom Schwefel (als $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$) sind ca. 80 % disproportioniert nach



Der Rest ist gasförmig als SO_2 und H_2S entwichen oder befindet sich als $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ und $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ in der „verbrauchten Waschlauge“. (Die beschriebenen Reaktionen laufen erst ab ca. 8 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ pro 200 ml Wasser vollständig ab, doch wird diese Konzentration in der Praxis immer weit überschritten.)

Rauchgasentschwefelungsanlagen sollten also so geplant werden, daß im Kreislauf geführte Waschlauge so wenig Schwefel(iv)-Verbindungen wie möglich enthalten.

Ein eingegangen am 23. Mai 1975 [Z 260]

CAS-Registry-Nummern:
 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$: 23134-05-6 / Se: 7782-49-2 / SO_2 : 7446-09-5 /
 SO_3^{2-} : 14265-45-3.

- [1] M. Schmidt, Int. J. Sulfur Chem. B 7, 11 (1972).
- [2] Vgl. z. B. Proc. Flue Gas Desulfurization Symp. 1973, EPA-650/2-73-038 (1154 Seiten); Systemanalyse Entschwefelungsverfahren (im Auftrag der Bundesregierung) VGB-Techn. Ver. Großkraftwerksbetreiber e. V., Essen, Nov. 1974 (1018 Seiten).
- [3] H. Debus, Liebigs Ann. Chem. 244, 76 (1888).
- [4] F. Förster u. E. Haufe, Z. Anorg. Allg. Chem. 177, 17 (1929).
- [5] M. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. 289, 158 (1957).
- [6] V. Zelionkaite, J. Janitckis u. J. Suliakiene, Khim. Khim. Tekhnol. 3, 93 (1963); Chem. Abstr. 59, 10787 (1963).

Theoretische Untersuchung der Stabilisierung von Carbenium-Ionen durch Trifluoressigsäure

Von Joseph J. Dannenberg^[*]

Durch INDO-MO-Berechnungen erhaltene Energienäherflächen legen nahe, daß sich Carbenium-Ionen durch Trifluoressigsäure aufgrund von Wechselwirkungen zwischen der CF_3 -Gruppe und dem Kation stabilisieren lassen.

Das einzigartige Verhalten von Trifluoressigsäure (TFA) und verwandten Lösungsmitteln als solvolytische Agentien ist aus vielen Untersuchungen bekannt. Solche Lösungsmittel beschleunigen die Solvolyse, sind aber nicht sehr nucleophil^[11]. Während die Solvolyse von Cyclohexyltosylat in Essigsäure oder Ameisensäure unter Inversion der Konfiguration verläuft, ist das in TFA nicht der Fall^[2]. Die „innere Rückkehr“ (internal return) in TFA wird als ungewöhnlich leicht beschrieben^[3]. Arylgeförderte Reaktionswege (k_A) werden bei der Solvolyse von Spezies wie 1-Methyl-2-phenyläthyltosylat viel rascher beschritten als solvensgeförderte Reaktionswege (k_s)^[4]. Das 1-Methylpropyl-Kation weist in TFA symmetrische Wasserstoffbrücken auf^[5].

Ein großer Teil dieser Befunde wird erklärbar, wenn man annimmt, daß TFA in seiner Fähigkeit zur Stabilisierung (Solvatation) von Carbenium-Ionen ambident ist, aber nur ein nucleophiles Zentrum hat. So könnte TFA ein Kation durch Wechselwirkung mit dem CF_3 - oder COOH -Ende stabilisieren, jedoch kann nur das COOH -Ende nucleophil sein^[6].

[*] Prof. Dr. J. J. Dannenberg
 Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée CNRS
 Université de Paris VI
 23, Rue du Maroc
 F-75019 Paris (Frankreich)
 Ständige Adresse:
 Department of Chemistry, Hunter College of the City University of New York, N. Y. 10021 (USA)

Um diese Hypothese zu prüfen, haben wir anhand von INDO-MO-Rechnungen^[7] die Annäherung eines 1-Methyläthyl-Kations an das CF_3 - und das COOH-Ende des TFA-Moleküls untersucht. Entsprechende Werte wurden auch für Essigsäure (AcOH) statt TFA ermittelt. Benutzt wurde die Standard-Molekülgeometrie nach Pople^[8].

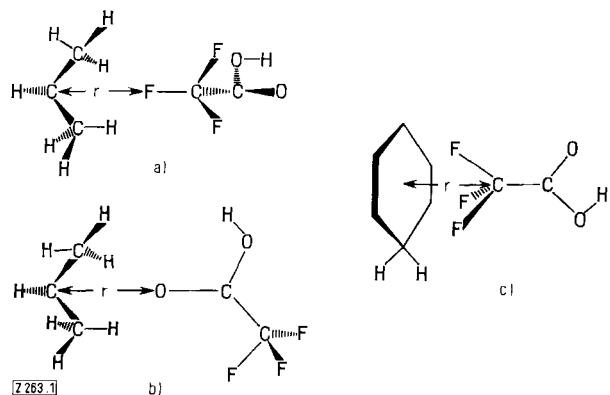


Abb. 1. Orientierungsmöglichkeiten bei der Wechselwirkung zwischen Kation und Lösungsmittel. a) 1-Methyläthyl-Kation und CF_3 -Ende von TFA (oder AcOH; dabei sind die F- durch H-Atome zu ersetzen); b) 1-Methyläthyl-Kation und COOH-Ende von TFA; c) Benzenium-Ion und TFA. Die C-C-Bindung in TFA ist mit dem Zentrum des Ringes colinear. Es wird angenommen, daß das Benzenium-Ion die Standard-Geometrie des Benzols mit Ausnahme der protonierten Position (C^1) hat. Für den Winkel $\text{H}-\text{C}^1-\text{H}$ sind 109.47° eingesetzt worden; er wird durch die Ringebene halbiert. r =Abstand.

Es wurde der Fall berechnet, daß TFA (AcOH) sich dem Kation so nähert, daß entweder eine C—F- (C—H-) oder eine C=O-Bindung coaxial mit dem formal unbesetzten p-Or-

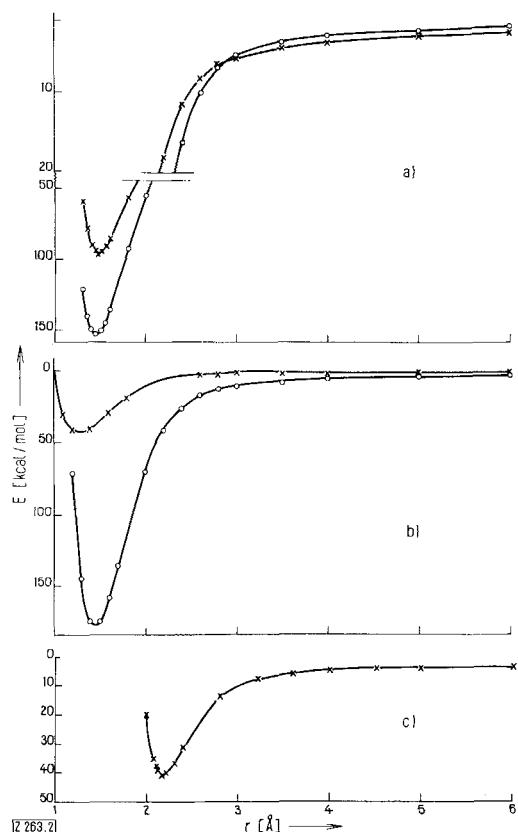


Abb. 2. Potentiakurven für die Wechselwirkung von Kationen und Lösungsmittel. r =Abstand. a) 1-Methyläthyl-Kation und TFA. $\times-\times$: Abstand $\text{C}^{\oplus}-\text{F}$ (siehe Abb. 1a). $\circ-\circ$: Abstand $\text{C}^{\oplus}-\text{O}$ (siehe Abb. 1b); 1-Methyläthyl-Kation und AcOH. $\times-\times$: Abstand $\text{C}^{\oplus}-\text{H}$, $\circ-\circ$: Abstand $\text{C}^{\oplus}-\text{O}$; c) Benzenium-Ion und TFA. $\times-\times$: Abstand Ringebene— C^2 (siehe Abb. 1c).

bital am kationischen Zentrum ist (Abb. 1a bzw. 1b). Wie aus Abb. 2a hervorgeht, stabilisiert das COOH-Ende von TFA das Kation bei kurzen Abständen (wie für eine nucleophile Wechselwirkung, die zur Bindungsbildung führt, zu erwarten) besser als das CF_3 -Ende; bei mittleren und großen Abständen ist es umgekehrt. Bei AcOH (Abb. 2b) wird das Kation vom COOH-Ende bei allen untersuchten Abständen besser als vom CH_3 -Ende stabilisiert. Die Rechnungen legen nahe, daß die Wechselwirkung eines Carbenium-Ions mit dem CF_3 -Ende von TFA kinetisch bevorzugt ist. Ein derart solvatisiertes Carbenium-Ion kann vom Lösungsmittel nicht ohne geometrische Umordnung unter teilweiser Desolvatation (d. h. Aktivierung) angegriffen werden.

Anders als die Annäherung eines isolierten Kations an ein Solvensmolekül im Vakuum bedarf der Gesamtprozeß der Dissoziation/Solvatation natürlich einer Aktivierungsenergie. Es erscheint plausibel, daß die Aktivierungsenergie für die CF_3 -Annäherung etwa um die Energiedifferenz zwischen den beiden Typen der Wechselwirkung geringer ist. Dabei werden Abstände zwischen TFA und dem Kation zugrundegelegt, die den Abständen in den solvatisierten Übergangszuständen der Dissoziation entsprechen^[9]. Die Summe der van-der-Waals-Radien für Methylen und Fluor (3.35 Å) und Methylen und Sauerstoff (3.40 Å) mag als grober Schätzwert für diese Abstände dienen.

Natürlich ist bei einer heterolytischen Dissoziationsreaktion weit mehr als die Wechselwirkung eines Carbenium-Ions mit einem individuellen Lösungsmittelmolekül zu berücksichtigen. Insbesondere kommt der Solvatation des Anions und Änderungen der Flüssigkeitsstruktur des Lösungsmittels großer Einfluß zu. Deshalb wollen wir auch aus der relativen Stärke der Stabilisierung von 1-Methyläthyl-Kationen durch TFA und AcOH keine Schlüsse ziehen. Bei einem Vergleich der Stabilisierung von Kationen durch Wechselwirkung mit *dem gleichen Lösungsmittel* in verschiedenen Orientierungen sollten die erwähnten Faktoren aber ziemlich konstant bleiben.

Wenn wir die Idee akzeptieren, daß die Stabilisierung eines Carbenium-Ions durch das CF_3 -Ende von TFA der kinetisch bevorzugte Prozeß ist und daß vor einer nucleophilen (bindungsbildenden) Wechselwirkung mit dem COOH-Ende eine Aktivierung erforderlich ist, lassen sich die meisten experimentellen Befunde erklären. Die geringe Nucleophilie von TFA könnte auf der Wechselwirkung des Kations mit der formal inerten CF_3 -Gruppe beruhen. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit einer „inneren Rückkehr“ (zur Austrittsgruppe) und verhindert die Inversion im Produkt der Trifluoracetolyse.

Die Wechselwirkung des CF_3 -Endes von TFA mit Benzenium-Ionen ist besonders bemerkenswert. Da die Abstände zwischen den Fluoratomen in TFA (2.22 Å) ungefähr dem C^2C^4 - und dem C^2C^6 -Abstand (2.41 Å) in unserem Modell des Benzenium-Ions entsprechen, kann jedes der drei am stärksten positiv geladenen Kohlenstoffatome ($\text{C}^2, \text{C}^4, \text{C}^6$) spezifisch mit jeweils einem Fluoratom in Wechselwirkung treten (siehe Abb. 1c und Abb. 2c). Da das überbrückte Ion (und der zu ihm führende Übergangszustand) im k_{Δ} -Prozeß bei der Solvolyse von 1-Methyl-2-phenyläthyltosylat im Benzolring eine ähnliche Ladungsverteilung wie das Benzenium-Ion hat, könnte TFA vorzugsweise den Übergangszustand solvatisieren und so die beobachteten Werte von k_{Δ}/k_s verursachen^[14].

Eingegangen am 26. Mai 1975 [Z 263]

CAS-Registry-Nummern:

1-Methyläthyl-Kation: 19252-53-0 / Benzenium-Ion: 17333-73-2 / TFA: 76-05-1.

[1] J. E. Nordlander u. W. J. Kelly, J. Am. Chem. Soc. 91, 996 (1969); T. W. Bentley, F. L. Schadt u. P. v. R. Schleyer, ibid. 94, 992 (1972); zit. Lit.

- [2] *J. B. Lambert u. G. J. Putz*, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6313 (1973); *J. B. Lambert, G. J. Putz u. C. E. Mixan*, *ibid.* 94, 5132 (1972).
- [3] *V. J. Shiner, Jr., R. D. Fischer u. W. Dowd*, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 7748 (1969).
- [4] *A. F. Diaz u. S. Winstein*, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4300 (1969); *F. L. Schadt u. P. v. R. Schleyer*, *ibid.* 95, 7860 (1973); *P. v. R. Schleyer u. C. J. Lancelot*, *ibid.* 91, 4297 (1969).
- [5] *J. J. Dannenberg, D. H. Weinwurzel, K. Dill u. B. J. Golberg*, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1241; *J. J. Dannenberg, B. J. Golberg, J. K. Barton, D. H. Weinwurzel, K. Dill u. M. O. Longas*, noch unveröffentlicht.
- [6] Zum Zweck dieser Diskussion definieren wir ein *Nucleophil* als ein Agens, das mit einem Carbenium-Ion eine *stabile chemische Bindung* bilden kann.
- [7] *P. A. Dohosh*, Programm 141, Quantum Chemistry Program Exchange, University of Indiana, Bloomington, Indiana.
- [8] *J. A. Pople u. M. S. Gordon*, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4253 (1967).
- [9] Die verwendeten halbempirischen Methoden ergeben nur Näherungswerte. Unsere Schlüssefolgerungen sind deshalb qualitativer Natur. So ist in Abb. 2a das Überkreuzen der Kurven wichtig und nicht die genaue Energiedifferenz oder der genaue Abstand zwischen Kation und Solvens am Schnittpunkt der Kurven.

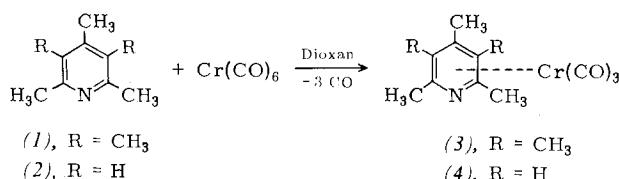
Pentamethylpyridin- und 2,4,6-Trimethylpyridin-tricarbonylchrom(0) – echte Pyridin- π -Komplexe^[1]

Von Hans-Gernot Biedermann, Karl Öfele, Nikolaus Schuhbauer-Nikolaus Schuhbauer und Jakub Tajtelbaum^[*]

Bereits 1973 berichtete Timms über die Synthese eines π -Pyridin-tris(trifluorophosphoran)chrom-Komplexes durch Cokondensation von Chromatomen, Trifluorophosphoran und Pyridin^[2]. Eine detaillierte Beschreibung des in sehr geringer Ausbeute neben σ -gebundenen Spezies entstehenden Produktes steht jedoch noch aus.

Wir haben erstmals gefunden, daß sich Pyridin- π -Komplexe durch Umsetzung von Pyridinderivaten mit Metallcarbonylen in guten Ausbeuten darstellen lassen, ohne daß es dabei zur Bildung von Pyridin- σ -Komplexen kommt.

Bei der Reaktion von Pentamethylpyridin (1) oder 2,4,6-Trimethylpyridin (2) mit Cr(CO)₆ in siedendem Dioxan erhielten wir Pentamethylpyridin-tricarbonylchrom(0) (3) bzw. 2,4,6-Trimethylpyridin-tricarbonylchrom(0) (4) als gelbe, kristalline, thermisch stabile und luftbeständige Verbindungen.



Ihre Zusammensetzung und Struktur ist durch Elementaranalyse, osmometrische Molekulargewichtsbestimmung und spektroskopische Untersuchungen gesichert. Bei (3) konnte die η^6 -Koordination des Pyridinliganden am Metall auch durch Röntgen-Strukturanalyse bewiesen werden^[3].

Die IR-Spektren beider Komplexe in n-Hexan zeigen das für eine symmetriegestörte Cr(CO)₃-Gruppe typische Bild dreier Carbonylbanden etwa gleicher Intensität^[4] bei 1972, 1908, 1891 cm⁻¹ im Falle von (3) sowie bei 1984, 1923, 1910 cm⁻¹ im Falle von (4). Die starken Banden $\nu_{C=C, C=N}$ von (2) bei 1610 und 1570 cm⁻¹ sowie von (1) bei 1578 cm⁻¹ sind nach der Komplexbildung völlig verschwunden. Dafür tritt bei beiden Komplexen eine neue schwache, breite Bande bei 1630 cm⁻¹ auf. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigen die Komplexe

(3) und (4) in C₆D₆ gegenüber den freien Liganden die für π -gebundene Aromaten charakteristische Hochfeldverschiebung der Methyl- und Ringprotonensignale, wobei letztere von 6.63 nach 4.25 ppm verschoben sind. In den Massenspektren von (3) und (4) sind neben den Molekül-, Liganden- und Chrom-Ionen die durch sukzessive CO-Abspaltung erzeugten Fragmente zu erkennen.

Experimentelles:

Da das nach Karrer et al.^[5] hergestellte (Hydrierungskatalysator nach Busch et al.^[6]) Pentamethylpyridin hauptsächlich als Halbhydrat vorliegt, wird zur ätherischen Lösung des Produkts LiAlH₄ in kleinen Portionen zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach Filtration wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand fraktioniert. – 2,4,6-Trimethylpyridin wird über BaO getrocknet und destilliert.

Zur Darstellung der Komplexe (3) und (4) unter N₂-Schutz und unter Verwendung getrockneter, N₂-gesättigter Lösungsmittel benutzten wir ein Kölbechen mit Liebigkühler, in dem eine rotierende Kupferspirale das während der Umsetzung hochsublimierende Cr(CO)₆ in die Reaktionslösung zurücktransportiert. So werden 1.4 g (6.4 mmol) sublimiertes Cr(CO)₆ und 1.8 g (12.1 mmol) (1) in 10 ml Dioxan ca. 36 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen entfernt man aus der gelbbraunen Lösung unverbrauchtes Cr(CO)₆ durch Filtration, zieht das Dioxan bei ca. 40°C ab und überschichtet den ölichen Rückstand mit Pentan, wobei ein gelber, kristalliner Niederschlag von (3) ausfällt. Er wird auf einer Fritte gesammelt, mit Pentan gewaschen und im Hochvakuum bei ca. 75–80°C sublimiert. Fp = 112°C (Zers.); Ausbeute ca. 30%. – Die Darstellung des 2,4,6-Trimethylpyridin-Komplexes (4) gelingt analog. Fp = 122°C (Zers.); Ausbeute ca. 20%.

Eingegangen am 23. Mai 1975 [Z 261]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 55853-25-3 / (4): 55853-04-8 / Cr(CO)₆: 13007-92-6.

- [1] Übergangsmetall- π -Komplexe mit ungesättigten und aromatischen Heterocyclen. 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. und 2. Mitteilung: K. Öfele u. E. Dotzauer, *J. Organometal. Chem.* 42, C87 (1972); K. Öfele, A. Warzinger u. W. Kalbfus, *ibid.* 69, 279 (1974).
[2] P. L. Timms, 6th Int. Conf. Organometal. Chem., Massachusetts, Abstr. Pap. P8 (1973); *Angew. Chem.* 87, 295 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, 273 (1975).
[3] G. Huttner u. H. Lorenz, noch unveröffentlicht.
[4] R. D. Fischer, Dissertation, Universität München 1961.
[5] P. Karrer u. S. Mainoni, *Helv. Chim. Acta* 34, 2151 (1951).
[6] M. Busch u. H. Stöve, *Chem. Ber.* 49, 1063 (1916).

Anionenstruktur des Ammoniumdekomolybdate (NH₄)₈Mo₁₀O₃₄

Von Joachim Fuchs, Hans Hartl, Wolf-Dietrich Hunnius und Soroush Mahjour^[*]

Bei der thermischen Zersetzung (110°C) von Ammoniumheptamolybdat, (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, entsteht 2(NH₄)₂O · 5MoO₃^[1]. Identisch damit erwies sich ein Ammoniumpoly-molybdat, das in farblosen Prismen aus konzentrierten wäßrigen Ammoniumheptamolybdat-Lösungen, denen etwas Ammoniak zugefügt wurde, nach mehreren Tagen bei ca. 80°C kristallisiert^[2].

[*] Prof. Dr. J. Fuchs, Prof. Dr. H. Hartl, Dr. W.-D. Hunnius und Dipl.-Chem. S. Mahjour
Institut für Anorganische Chemie FB21-WE1 der Freien Universität Berlin 33, Fabeckstraße 34–36

[*] Priv.-Doz. Dr. H.-G. Biedermann, Dr. K. Öfele, N. Schuhbauer und Dipl.-Chem. J. Tajtelbaum
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität 8 München 2, Arcisstraße 21