

polymerisieren^[1]. Geeigneter sollte hier die topochemische Polymerisation von Diacetylenen sein, die unter Erhaltung der Moleküllpackung im Kristallgitter zu Ketten mit konjugierten Doppel- und Dreifachbindungen führt^[2]. Da sich die bisher untersuchten Einkristalle aus Polydiacetylenen als eindimensionale Halbleiter erwiesen haben^[3], war ein zusätzlicher Anreiz gegeben, ausgedehnte Multischichten dieser Polymere aufzubauen.

Mit Hilfe der LB-Technik^[4] haben wir aus monomolekularen Filmen Multischichten des Cd-Salzes der Tricosa-10,12-diin-1-säure (1) auf Quarzträgern erzeugt. Sie wurden durch Messung der (001)-Reflexe im Röntgendiffraktometer (5 Ordnungen) und durch ihre UV-Spektren charakterisiert. Die Langperiode betrug 51.5 Å. Da die Moleküllänge aus den bekannten Bindungslängen und -winkeln auf ca. 30 Å geschätzt wird, müssen die Moleküle in den Schichten die Orientierung Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz haben, d.h. es liegen Y-Schichten vor. Der Winkel der längsten Molekülachse zur Trägersoberfläche beträgt dann ca. 60°. Die Banden der konjugierten Dreifachbindungen traten bei $\lambda = 217, 230, 242$ und 256 nm auf.

Durch Belichten bei 254 nm wurde die Multischicht polymerisiert. Das nach 20 min erhaltene UV-Spektrum entspricht dem des reinen Polymeren (2). Maxima liegen bei 537 nm ($\epsilon = 1.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$) und bei 498 nm ($\epsilon = 1.63 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Die Röntgendaten zeigen, daß die Ordnung der Schichten erhalten bleibt. Die Polymeren-Schichten (Abb. 1 zeigt ihre Struktur) sind bei Raumtemperatur unter normalen Laborbedingungen (O_2 , Licht usw.) stabil und zeigen auch nach mehreren Monaten keine Anzeichen für Reorganisationsvorgänge.

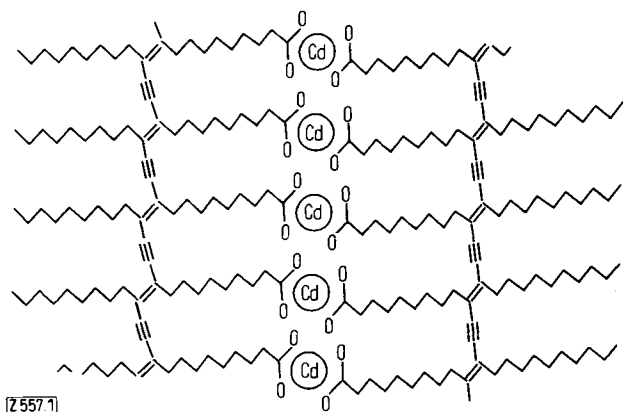


Abb. 1. Struktur einer Schicht nach der Polymerisation.

Synthese von (1)^[5a]:

Undecinsäure (0.02 mol) wird mit 15 ml 10proz. KOH neutralisiert. Zu dieser Lösung werden nacheinander 100 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 500 mg Kupfer(II)-chlorid in 4 g 70proz. wäßrigem Ethylamin gegeben. Unter kräftigem Rühren und Kühlen werden 0.02 mol 1-Iod-1-dodecin in 10 ml Methanol während 10 min zugetropft. Nach dem Ansäuern mit 2 N H_2SO_4 extrahiert man mit Ether, trocknet die Etherphase mit Natriumsulfat, destilliert den Ether ab und behandelt den Rückstand mit siedendem Petrolether ($K_p = 40$ bis 60°C), aus dem beim Abkühlen (1) kristallisiert. Ausbeute: 3.5 g (45.5 %); $F_p = 56.5^\circ\text{C}$.

Herstellung der Multischichten von (1):

(1) wurde in einem Langmuir-Trog, der mit einer wäßrigen $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ CdCl_2 -Lösung gefüllt war, gespreitet. Die entstehenden monomolekularen Filme wurden nach der LB-Technik^[4]

mehrfach auf ultrareine Quarzplättchen übertragen, so daß Multischichten definierter Dicke entstanden.

Eingegangen am 29. Juli 1976,
in gekürzter Fassung am 10. September 1976 [Z 557]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60705-19-3 / (2): 60705-85-3 / Undecinsäure: 2777-65-3 / 1-Iod-1-dodecin: 60705-20-6.

- [1] M. Puterman, T. Fort jr. u. J. B. Lando, J. Colloid Interface Sci. 47, 705 (1974); R. Ackermann, D. Naegele u. H. Ringsdorf, Makromol. Chem. 175, 699 (1974).
- [2] G. Wegner, Makromol. Chem. 154, 35 (1972); Chimia 28, 475 (1975).
- [3] B. Reimer, H. Baessler, J. Hesse u. G. Weiser, Phys. Status Solidi B 73, 709 (1976).
- [4] K. B. Blodgett, J. Am. Chem. Soc. 57, 1007 (1935); H. Kuhn, D. Möbius u. H. Bücher in A. Weissberger u. B. Rossiter: Techniques of Chemistry, Wiley, New York 1972, Bd. I, Teil IIIb, Kap. VII; H. Kuhn u. D. Möbius, Angew. Chem. 83, 672 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 620 (1971).
- [5] W. Chodkiewicz, Ann. Chim. (Paris) 2, 852 (1957); T. H. Vaughn, J. Am. Chem. Soc. 55, 3456 (1933).

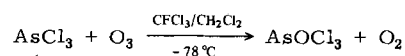
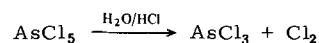
Arsenoxidtrichlorid, AsOCl_3 [**]

Von Konrad Seppelt[*]

Wie Arsenpentachlorid über 140 Jahre unentdeckt blieb, so existierte auch das Oxidchlorid des Arsens, AsOCl_3 , bis jetzt nicht, obwohl POCl_3 seit 1847 bekannt ist und heute im technischen Maßstab hergestellt wird.

Bei der Herstellung von AsOCl_3 waren zwei Probleme zu erwarten: Der Zerfall unter Chlorabgabe und Reduktion zum dreiwertigen Arsen und die Neigung der $\text{As}=\text{O}$ -Doppelbindung zu Polymerisation, denn AsOF_3 ist nur als Polymer bekannt^[1].

Es gelang nicht, AsOCl_3 durch vorsichtige Hydrolyse von AsCl_5 ^[2] darzustellen. Entstehendes HCl katalysiert die Zersetzung von AsCl_5 . AsOCl_3 läßt sich aber überraschend einfach durch Ozonisierung von AsCl_3 in inerten Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen darstellen.



Die Reaktion verläuft quantitativ, das Produkt AsOCl_3 fällt aus. Seine Struktur wird bewiesen durch das Massenspektrum [$m/e = 196$ (AsOCl_3^+ , 42%), 180 (AsCl_3^+ , 50%), 161 (AsOCl_2^+ , 100%) und weitere Fragmente], das Raman und IR-Spektrum (987 cm^{-1} p, 441 dp, 412 p, 256 dp, 201 p, 160 dp) und durch die stöchiometrische Aufnahme von Ozon.

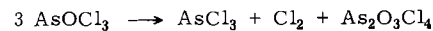
Arsenoxidtrichlorid ist ein farbloser, kristalliner Festkörper, der thermisch beträchtlich stabiler ist als Arsenpentachlorid. Die Struktur von AsOCl_3 ist erwartungsgemäß pyramidal mit doppelt gebundenem Sauerstoffatom. Das Raman-Spektrum, das dem des AsCl_3 in einigen Banden fast gleicht, beweist dies. Eine Kraftkonstantenberechnung^[3] ergibt für die Arsen-Sauerstoff-Bindung $f = 7.47 \text{ mdyn/\AA}$, das heißt, AsOCl_3 ist eine der wenigen Verbindungen mit echter Arsen-Sauerstoff-Doppelbindung. Die Berechnung zeigt ferner, daß beim Übergang $\text{AsCl}_3 \rightarrow \text{AsOCl}_3$ die Stärke der Arsen-Chlor-Bindung

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. R. Geist hat die Massenspektren aufgenommen.

zunimmt [2.04→2.59 mdyn/Å], genau so wie im System $\text{PCl}_3 \rightarrow \text{POCl}_3$ [2.34→2.98 mdyn/Å]. Die Moleküle sind also auch in den Feinheiten ihres Bindungsverhaltens miteinander verwandt.

Bei etwa 0°C, langsam schon bei -25°C, zerfällt AsOCl_3 unter Bildung von $\text{As}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$.



Diese Verbindung ist bis 150°C stabil. Ihre Schwingungsspektren zeigen das Verschwinden der $\text{As}=\text{O}$ -Doppelbindung an, so daß sie nicht die Struktur des $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ [$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-(\text{O})\text{PCl}_2$] haben kann. Sie ist auch nicht flüchtig, sondern zersetzt sich oberhalb 200°C unter Abgabe von $\text{AsCl}_3 + \text{Cl}_2$ zu „ As_2O_5 “, was im Massenspektrum gut verfolgt werden kann.

$\text{As}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ ist offenbar ein Polymer. Es kann analytisch rein erhalten werden, ist aber röntgenamorph. Selbst bei 50 h Tempern bei 120°C tritt keine Kristallisation ein. Arsen dürfte hier fünffach oder über Chlorbrücken sechsfach koordiniert sein.

Eingegangen am 14. September 1976 [Z 559]

CAS-Registry-Nummern:

AsOCl_3 : 60646-36-8 / AsCl_3 : 7784-34-1 / O_3 : 10028-15-6 /

$\text{As}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$: 60646-37-9.

[1] W. Dehnicke u. J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. 342, 225 (1966).

[2] K. Seppelt, Angew. Chem. 88, 410 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 377 (1976).

[3] Rechnung nach der Methode von J. Becher u. R. Mattes, Spectrochim. Acta, Part A, 23, 2449 (1967).

S_4N_4 als Brückenligand: Struktur von $\text{CuCl} \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ [**]

Von Ulf Thewalt [1]

Additionsverbindungen zwischen S_4N_4 und Lewis-Säuren sind seit längerem bekannt^[1]. In den röntgenographisch untersuchten Verbindungen $\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ ^[2] und $\text{BF}_3 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ ^[3] fungiert S_4N_4 als einzähniger Ligand, der über ein N-Atom an das Zentralatom der Lewis-Säure gebunden ist. In beiden Verbindungen liegen diskrete Baueinheiten $\text{MX}_n \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ vor.

Da die Bruttoformeln der neuartigen Verbindungen $\text{CuCl} \cdot \text{S}_4\text{N}_4$, $\text{CuBr} \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ und $\text{CuCl}_2 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ keinen Schluß auf den Bau der Komplexe zulassen, wurde an $\text{CuCl} \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ (1) eine Röntgen-Strukturanalyse^[4] durchgeführt. Die Verbindung (1) entsteht innerhalb mehrerer Stunden bei Raumtemperatur in einer Benzol/Ethanol-Lösung, die S_4N_4 und $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ enthält. Die gut ausgebildeten, anthrazitschwarzen, glänzenden Kristalle sind gegen Luft und Wasser stabil, lösen sich in keinem der gängigen Lösungsmittel und zersetzen sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Im Kristall liegen Zickzackketten $[\text{Cu}-\text{Cl}]_\infty$ vor, die alle parallel zur z-Achse (Längsachse der Kristalle) orientiert sind (vgl. Abb. 1). Cu-Atome, die in benachbarten Ketten liegen, sind durch je zwei S_4N_4 -Ringe verbrückt. Die resultierende Schicht und die ihr benachbarten gleichartigen Schichten werden untereinander durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Wie in $\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ ist S_4N_4 in (1) über Stickstoff an das Metallatom gebunden, doch geht ein S_4N_4 -Ring in (1) zwei koordinative Bindungen ein. Für das

[*] Prof. Dr. U. Thewalt

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

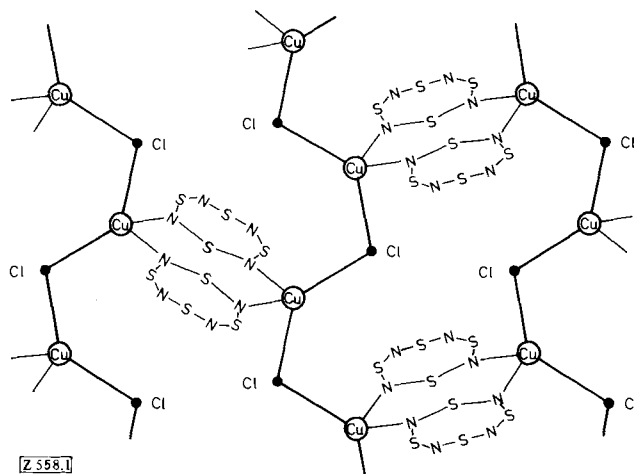


Abb. 1. Schema des Aufbaus einer $[\text{CuCl} \cdot \text{S}_4\text{N}_4]_\infty$ -Schicht.

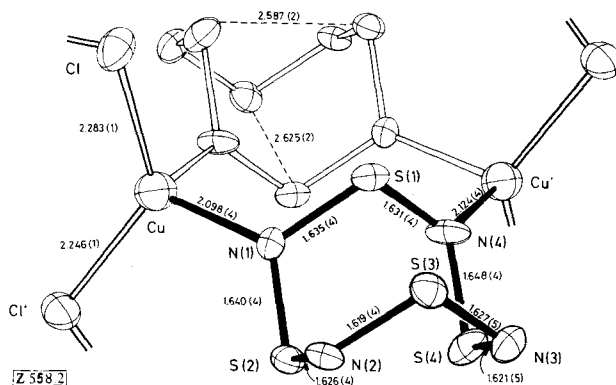


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{CuCl} \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ (1) mit Abständen in Å. Die Ringinnenwinkel in der S_4N_4 -Einheit sind an S(1) 103.6(2)°, S(2) 104.4(2)°, S(3) 104.8(2)°, S(4) 103.9(2)°, N(1) 112.8(2)°, N(2) 113.6(2)°, N(3) 113.7(2)°, N(4) 112.6(2)°; weitere Bindungswinkel: Cl—Cu—Cl' 129.1(1)°, N(1)—Cu—N(4') 103.9(2)°, Cu—Cl—Cu'' 110.0(1)°, S(1)—N(1)—Cu 120.6(2)°, S(2)—N(1)—Cu 125.3(2)°, S(1)—N(4)—Cu' 126.9(2)°, S(4)—N(4)—Cu' 119.9(2)°.

Cu-Atom ergibt sich eine tetraedrische Koordination. Überraschend ist, daß sich die S_4N_4 -Gruppe in (1) in ihren Abmessungen nur wenig und in ihrer Konformation gar nicht von freiem S_4N_4 ^[6] unterscheidet: Die N-Atome liegen an den Ecken eines Quadrates (exakt in einer Ebene), die S-Atome befinden sich abwechselnd über und unter diesem Quadrat, und es treten zwei kurze transannuläre $\text{S} \cdots \text{S}$ -Abstände auf. Die S_4N_4 -Gruppe in den Komplexen $\text{SbCl}_5 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{S}_4\text{N}_4$ besitzt eine hierzu inverse Konformation, wobei die S-Atome die Ecken eines Quadrates bilden^[2,3].

Eingegangen am 13. September 1976 [Z 558]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60788-82-1.

[1] J. Weiss, Fortschr. Chem. Forsch. 5, 635 (1966); K. J. Wynne u. W. L. Jolly, Inorg. Chem. 6, 107 (1967).

[2] D. Neubauer u. J. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. 303, 28 (1960).

[3] M. G. B. Drew, D. H. Templeton, u. A. Zalkin, Inorg. Chem. 6, 1906 (1967).

[4] Kristalldaten: monoklin-prismatisch-c; Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$; $a = 9.053(2)$, $b = 11.755(4)$, $c = 6.749(2)$ Å, $\beta = 104.48(2)^\circ$; $Z = 4$; $d_{\text{r0}} = 2.705$, $d_{\text{exp}} = 2.71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. - Die Strukturbestimmung und -verfeinerung basiert auf 1636 unabhängigen für $\theta \leq 28^\circ$ auf einer Siemens-AED-Anlage mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.69071$ Å) vermessenen Reflexen; $R = 0.057$, $R_w = 0.059$. Zu den Rechnungen wurden Programme von Sheldrick [5] benutzt.