

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung, erhalten durch „Basenreaktion“ von 4.9 g (25 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 4.0 g (100 mmol) NaOH in 30 ml $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ (1:2), werden zuerst 16.7 mmol H_2O_2 (1.7 ml 30proz. wäßrige Lösung), dann 30 mmol (7.5 g) $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (gelöst in 20 ml Wasser) gegeben. Nach 10 min wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert, der dunkle Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und in Benzol gelöst an einer Säule mit Silicagel chromatographiert. Mit Hexan läßt sich (1) (Ausbeute 24%), mit Benzol (2) (Ausbeute 10%) eluieren. (2) kann aus Toluol umkristallisiert werden (+25/-78 °C), wobei man 0.28 g (0.56 mmol, 6.7%) dunkelrothaue, an Luft beständige Kristalle erhält. Die Substanz zersetzt sich bei 125–128 °C ohne zu schmelzen.

Eingegangen am 6. August 1979 [Z 416]

- [1] W. Hieber, J. Gruber, Z. Anorg. Allg. Chem. 296, 91 (1958).
- [2] Triklin, $P\bar{1}$, $Z=2$; $a=951.4(1)$, $b=1032.0(1)$, $c=906.5(4)$ pm, $\alpha=91.38(2)$, $\beta=116.97(2)$, $\gamma=97.06(1)$ °; 2930 unabhängige Reflexe, $R=0.023$.
- [3] Vgl. G. Schmid, G. Ritter, Chem. Ber. 108, 3008 (1975).
- [4] a) F. X. Powell, D. R. Lide, J. Chem. Phys. 41, 1413 (1964); b) L. E. Sutton: Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Spec. Publ. No. 11, The Chemical Society, London 1958.
- [5] Vgl. B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske, L. F. Dahl, Inorg. Chem. 14, 3103 (1975).
- [6] C. H. Wei, L. F. Dahl, Inorg. Chem. 4, 493 (1965).
- [7] S. A. Khattab, L. Markó, G. Bor, B. Markó, J. Organomet. Chem. 1, 373 (1964).
- [8] F. Richter, H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90, 474 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 444 (1978).

Direkte Photolyse von Uranhexafluorid als präparativ nutzbare endotherme Reaktion^[**]

Von Frank S. Becker und Eberhard Jacob^[*]

Für die Laserisotopentrennung beim Uran erscheint die Photodissociation von UF_6 durch einen IR-Mehrquantenprozeß oder durch eine Kombination von IR- und UV-Bestrahlung als besonders aussichtsreich. Unter experimentellen Aspekten interessiert die Frage, ob und wie weit eine solche Spaltung ohne Mitwirkung eines Fluorfängers gelingt und welche Rolle das Fluor bei möglichen Folgereaktionen spielen kann.

Die Photolyse von UF_6 gelingt bekanntlich in Gegenwart eines Fängers („Scavengers“) wie H_2 , CO oder SO_2 ^[1]. Reines UF_6 wird in einer Edelgasmatrix bei 10 K nur schwer^[2a], nicht aber bei 27 K^[2b] durch UV-Licht zersetzt. Versuche mit α -Strahlen^[3a], Elektronenstrahlen^[3b] und UV-Licht^[1c, 3c] bei Raumtemperatur hatten bisher nur Umsätze im Mikromausstab ergeben.

In einer neuen Versuchsanordnung konnten wir jetzt mit UV-Licht 50 g UF_6 in der Gasphase bei Raumtemperatur nach



fast quantitativ (98.8%) in β - UF_5 und hochreines Fluor spalten. Diese mit $+132 \pm 19$ kJ/mol^[4] endotherme Photoreaktion geht mit einer Umwandlung von Photonenergie in che-

mische Energie einher. Die Energiebilanz üblicher Photoreaktionen ist exotherm, da die stets endotherme Photoanregung durch exotherme Folgereaktionen überkompenziert wird^[5].

Eine Serie von Photolyseexperimenten zeigt einen starken Einfluß der Geometrie des Reaktionsgefäßes auf den erreichbaren Zersetzunggrad von UF_6 . Vor allen muß die Beladung des Bestrahlungsfensters mit UF_5 vermieden werden. Hier erweist sich die Anwesenheit von F_2 als förderlich, da die Photofluorierung des UF_5 ^[5a] eine Belegung des (vertikalen) Fensters verhindern kann. Bei konstantem UF_6 -Druck (Bodenkörper) führt der bei der Photolyse zunehmende Partialdruck von F_2 zu einem Gleichgewicht. Eine fast vollständige UF_6 -Spaltung nach Gl. (1) wird dennoch erreicht, wenn man „Schattenzonen“ schafft, in denen sich UF_5 irreversibel ablagern kann, und außerdem F_2 teilweise entfernt (vgl. Abb. 1). Die UF_5 -Bildung erkennt man am Auftreten eines dichten weißen Nebels, der zur Verbesserung des Umsatzes möglichst rasch in die Schattenzone konvektieren muß.

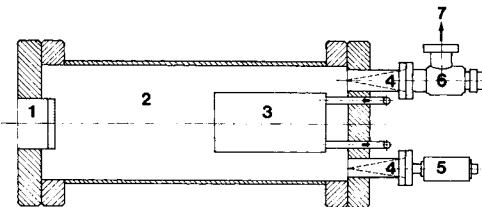
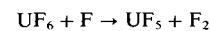


Abb. 1. Photoreaktor zur UF_6 -Spaltung. 1: Saphirfenster NW44 (44 mm Ø inneren) in Flansch NW 100 CF (Odelga-Physik, D-7441 Aich); 2: Zwischenstück NW 100 CF (Balzers Hochvakuum, D-6200 Wiesbaden); 3: Kühlfinger ($\varnothing 55 \times 100$ mm) in Flansch NW 100 CF; 4: Staubfilter (Konische Edelstahlhülsen); 5: elektronischer Druckaufnehmer (Bell und Howell, 0–1000 mbar); 6: Ventil NW 16 CF (Balzers); 7: Anschluß zur Vakuumapparatur. – Die Bauteile sind aus Edelstahl, die Flansche kupfergedichtet. Der Reaktor wird vor Inbetriebnahme mit einem He-Lecktester auf Dichtigkeit kontrolliert (max. Leckrate: 10^{-10} mbar l/s). – Als UV-Lichtquelle dient eine 1000 W-Hg-Hochdrucklampe (Osram HBO 1000 oder Philips CS 1000) mit Quarzkondensator zur Erzeugung eines parallelen Lichtbündels. Ein 100-mm-Wasserfilter mit Quarzfenstern dient als IR-Filter. Die Bestrahlung erfolgt in horizontaler Lage.

Eine vereinfachte kinetische Betrachtung zeigt, daß die Polymerisation der UF_5 -Moleküle der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Bruttoreaktion (1) ist^[3c, 6]. Diese kinetischen Verhältnisse ermöglichen den thermodynamisch unerwarteten Ablauf einer endothermen Bruttoreaktion.

Die direkte Photolyse von UF_6 ist ein ergiebigeres Verfahren zur Herstellung von β - UF_5 als die photokatalytische UF_6 -Reduktion mit CO ^[1b] (optimale UF_5 -Menge: 5 g/Ansatz). Bei der Direktspaltung ist der Umsatz höher als bei Photoreduktionen^[1], da nur in Gegenwart von F_2 ein ungehindelter Lichteintritt in den Reaktor erreicht wird. Die Direktspaltung des UF_6 ist darüberhinaus ein Weg zur Herstellung kleinerer Mengen (1–2 bar l/Ansatz) von ultrareinem F_2 ^[7].

Prinzipiell eröffnet die direkte Photodissociation UF_6 die Möglichkeit, bei der Laserisotopentrennung ohne einen „Scavenger“ auszukommen. Dabei ist allerdings von grundlegender Bedeutung, inwieweit die unspezifische Reaktion



einer vorher erreichten isotopenselektiven UF_6 -Spaltung entgegenwirkt.

Arbeitsvorschrift

Nach Evakuieren des Reaktors (Abb. 1) auf 10^{-5} mbar wird der Kühlfinger mit flüssigem N_2 gefüllt und UF_6 (47.668 g, 135.4 mmol) eingefroren. Der Kühlfinger wird erwärmt und auf 1–2 °C unterhalb Raumtemperatur thermostatisiert. Die

[*] Dr. E. Jacob
Abteilung Physikalische Chemie, M.A.N. – Neue Technologie
Postfach 500620, D-8000 München 50

Dipl.-Phys. F. S. Becker
Projektgruppe für Laserforschung der Max-Planck-Gesellschaft
D-8046 Garching

[**] 3. Mitteilung über Chemie der Uranfluoride und -oxydfluoride. Wir danken Prof. K. L. Kompa, Garching, und Prof. F. Seel, Saarbrücken, für Diskussionsbeiträge. – 2. Mitteilung: E. Jacob, Z. Anorg. Allg. Chem. 400, 45 (1973).

Bestrahlung erfolgt bei einem UF_6 -Druck zwischen 120 und 180 mbar. Der Photolysefortschritt kann über den durch die F_2 -Bildung verursachten Druckanstieg verfolgt werden. Nach 17 h kommt die F_2 -Entwicklung zum Erliegen. Der Kühlfinger wird wieder mit flüssigem N_2 beschickt, um das unzersetzte UF_6 auszufrieren. F_2 wird bis auf einen Rest von 30–40 mbar in eine 63K-Falle^[7b] kondensiert. Nach Erwärmen des Kühlingers setzt man die Photolyse fort. Nach 6 und 16 h erneuter Bestrahlung wird die F_2 -Abtrennung wiederholt. In 39 h werden 98.8% des UF_6 zersetzt (25 °C). Nach Abpumpen des Rest- F_2 wird der Reaktor unter Feuchtigkeitsausschluß (Glovebox) geöffnet. Von den Wänden des Gefäßes können 43.6 g (130.9 mmol) voluminöses, hellgrünes UF_5 entfernt werden.

Eine Röntgenanalyse zeigt das Vorliegen von β - UF_5 ^[8a]. Zur chemischen Analyse wird das Produkt mit IF_7 unter Gewichtskontrolle zu UF_6 fluoriert^[8b]. Eine *PVT*-Messung des mit einer 15K-Kryopumpe („Kryotöplerpumpe“)^[2b] gesammelten Gases ergab 1641 mbar l (66.35 mmol) massenspektrometrisch reines F_2 . Es bildet sich in Übereinstimmung mit Gl. (1) pro 1 mol zersetzes UF_6 0.5 mol F_2 .

Eingegangen am 21. August,
in geänderter Fassung am 12. November 1979 [Z 417]

- [1] a) J. J. Katz, E. Rabinowitch: *The Chemistry of Uranium*. Dover Publ., New York 1961, S. 441; K. L. Kompa, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 47, 857 (1967); L. B. Asprey, R. T. Paine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 920; US-Pat. 3929601 (1974/75); G. W. Halstead, P. G. Eller, L. B. Asprey, K. V. Salazar, *Inorg. Chem.* 17, 2967 (1978); b) R. T. Paine, L. B. Asprey, *Inorg. Synth.* 19, 137 (1979); c) O. Hartmannshenn, J. C. Barral, C. R. Acad. Sci. C 272, 2139 (1971); L. B. Asprey, R. T. Paine, 7th Int. Symp. Fluorine Chem., Santa Cruz, Calif. 1973, Abstr. I-47.
 [2] a) R. T. Paine, R. S. McDowell, L. B. Asprey, L. M. Jones, *J. Chem. Phys.* 64, 3081 (1976); b) E. Jacob, unveröffentlicht.
 [3] a) H. A. Bernhardt, W. Davies, Jr., C. H. Shiflett, *Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, Genf 1958, P/522, 62; b) A. I. Migachev, A. P. Senchenkov, *Sov. At. Energy* 16, 510, 631 (1964); c) K. C. Kim, R. Fleming, D. Seitz, M. Reisfeld, *Chem. Phys. Lett.* 62, 61 (1979).
 [4] ΔH_{298} berechnet nach Angaben in D. L. Hildenbrand, *J. Chem. Phys.* 66, 4788 (1979).
 [5] Vgl. z. B. a) $2[\text{UF}_5]_2 + \text{F}_2 \xrightarrow{\text{hv}} 2\text{UF}_6$; J. Slivnik, K. Lutar, A. Smalc, *J. Fluorine Chem.* 11, 643 (1978); b) sämtliche stark exothermen Photoreduktionen von UF_6 ; siehe dazu [1].
 [6] a) Der detaillierte Reaktionsmechanismus wird von den jeweiligen UF_6 - und F_2 -Partialdrücken bestimmt; b) wir konnten eine weitgehende Photospaltung nach Gl. (1) auch im UF_6 -Druckbereich zwischen 0.1 und 100 mbar beobachten.
 [7] a) Als Ausgangsmaterial wird das in großen Mengen verfügbare abgereichertes UF_6 empfohlen; vgl. G. A. Olah, J. Welch, Tse-Lok Ho, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 6717 (1976); b) zur Reinigung von F_2 : E. Jacob, K. O. Christe, *J. Fluorine Chem.* 10, 169 (1977).
 [8] a) W. H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.* 2, 296 (1949); b) E. Jacob, DAS 2504840 (1978).

Nucleophile Addition von Triphenylstannyl-lithium an Carbondisulfid

Von Paul-Reiner Bolz, Udo Kunze und Werner Winter^[*]

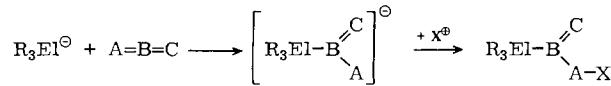
Triorganoelement-Anionen von 4B-Elementen, $\text{R}_3\text{El}^\ominus$ ($\text{R} = \text{Ph, Me; El} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$), sind starke Nucleophile und sollten deshalb leicht mit elektrophilen Heteroallenlen wie CO_2 , COS , CS_2 , $\text{R}'\text{NCO}$ und $\text{R}'\text{NCS}$ nach

[*] Doz. Dr. U. Kunze [+], Dipl.-Chem. P.-R. Bolz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Doz. Dr. W. Winter [**]
Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

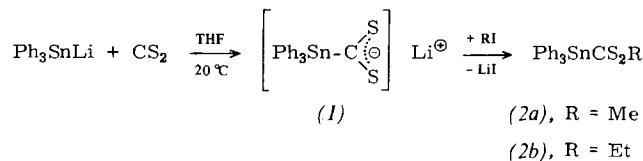
[+] Korrespondenzautor.

[**] Röntgenstrukturanalyse.



zu elementfunktionellen Ligandsystemen reagieren, die sich mit Lewis-Säuren (X^\oplus) stabilisieren lassen. Fast alle Versuche dieser Art sind bisher fehlgeschlagen, da die Bildung der stabilen Dielementverbindungen, $\text{R}_3\text{El}-\text{ElR}_3$, unter Reduktion des Heteroallens vorherrscht^[1]. Andererseits beweisen die Umsetzungen von Carbonylmallat-Ionen^[2] und Diorganophosphiden^[3] mit Carbondisulfid (und anderen Heteroallenlen), daß der vorgeschlagene Reaktionsweg grundsätzlich möglich ist.

Wir konnten nun zeigen, daß auch bei Einwirkung von Triphenylstannyl-lithium auf Carbondisulfid eine nucleophile Addition stattfindet. Das Primärprodukt (1) läßt sich durch Alkylierung mit Methyl- oder Ethyliodid in Tetrahydrofuran (THF) abfangen.



Die Produkte (2a) und (2b) kristallisieren nach säulenchromatographischer Abtrennung aus Petrolether in luftstabilen, violetten Nadeln vom $\text{Fp} = 128\text{--}129^\circ\text{C}$ bzw. $47\text{--}48^\circ\text{C}$ mit der angegebenen Zusammensetzung.

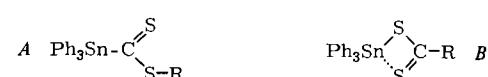
Mit Arylhalogeniden wie Iodbenzol oder *p*-Bromtoluol konnte dagegen kein Substitutionsprodukt, sondern nur Bis(triphenylzinn)sulfid in geringen Mengen nachgewiesen werden. Ebenso mißlang die nucleophile Addition von Trimethylstannyl-lithium; offenbar ist die Stabilisierung des elektronenreichen Primärprodukts durch mesomeriefähige Gruppen am Zinn erforderlich.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Substitutionsprodukte (2a) und (2b).

Methode	(2a)	(2b)
IR (KBr) [cm^{-1}]	(C=S), 1048 st	(C=S), 1060 m
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) & Werte	2.74 (s, 3H, CH_3), 7.25– 7.69 (mc, 15H, C_6H_5)	1.28 (t, 3H, CH_3), 3.42 (q, 2H, CH_2), 7.24–7.72 (mc, 15H, C_6H_5)
MS [a] (^{120}Sn) [m/e]	442 [$M]^{+*}$], [b], 427 [$M - \text{Me}$] $^{+*}$, 398 [$M - \text{CS}$] $^{+*}$, 351 [Ph_3Sn] $^{+}$	456 [$M]^{+*}$, 427 [$M - \text{Et}$] $^{+*}$, 412 [$M - \text{CS}$] $^{+*}$, 351 [Ph_3Sn] $^{+}$
UV (CHCl_3) λ_{max} [nm] (ϵ)	313 (5070), 532 (126)	314 (5000)

[a] 70 eV, Direkteinlaß. [b] Relative Molekulmasse ber. 441.3, gef. 439 (osmometrisch in Benzol).

Aus den spektroskopischen Daten (Tabelle 1) läßt sich nicht entscheiden, ob der stannylsubstituierte Dithioameisensäureester (A) oder der isomere Dithiocarboxylat-Komplex (B) entsteht.



Dithiocarboxylate vom Strukturtyp B sind zwar bekannt^[4] (allerdings nicht für $\text{R} = \text{Me, Et}$), unterscheiden sich aber in ihren physikalischen Eigenschaften nicht wesentlich von den Substitutionsprodukten A. Daher wurde eine Röntgen-