

Bestrahlung erfolgt bei einem UF₆-Druck zwischen 120 und 180 mbar. Der Photolysefortschritt kann über den durch die F₂-Bildung verursachten Druckanstieg verfolgt werden. Nach 17 h kommt die F₂-Entwicklung zum Erliegen. Der Kühlfinger wird wieder mit flüssigem N₂ beschickt, um das unzersetzte UF₆ auszufrieren. F₂ wird bis auf einen Rest von 30–40 mbar in eine 63K-Falle^[7b] kondensiert. Nach Erwärmen des Kühlfingers setzt man die Photolyse fort. Nach 6 und 16 h erneuter Bestrahlung wird die F₂-Abtrennung wiederholt. In 39 h werden 98.8% des UF₆ zersetzt (25 °C). Nach Abpumpen des Rest-F₂ wird der Reaktor unter Feuchtigkeitsausschluß (Glovebox) geöffnet. Von den Wänden des Gefäßes können 43.6 g (130.9 mmol) voluminöses, hellgrünes UF₅ entfernt werden.

Eine Röntgenanalyse zeigt das Vorliegen von β-UF₅^[8a]. Zur chemischen Analyse wird das Produkt mit IF₇ unter Gewichtskontrolle zu UF₆ fluoriert^[8b]. Eine PVT-Messung des mit einer 15K-Kryopumpe („Kryotöplerpumpe“)^[2b] gesammelten Gases ergab 1641 mbar l (66.35 mmol) massenspektrometrisch reines F₂. Es bildet sich in Übereinstimmung mit Gl. (1) pro 1 mol zersetztes UF₆ 0.5 mol F₂.

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] ΔH₂₉₈, berechnet nach Angaben in D. L. Hildenbrand, J. Chem. Phys. 66, 4788 (1979).
- [5] Vgl. z. B. a) 2[UF₅]_g + F₂ $\xrightarrow{h\nu}$ 2UF₆; J. Slivnik, K. Lutar, A. Smalc, J. Fluorine Chem. 11, 643 (1978); b) sämtliche stark exothermen Photoreduktionen von UF₆; siehe dazu [1].
- [6] a) Der detaillierte Reaktionsmechanismus wird von den jeweiligen UF₆- und F₂-Partialdrücken bestimmt; b) wir konnten eine weitgehende Photospaltung nach Gl. (1) auch im UF₆-Druckbereich zwischen 0.1 und 100 mbar beobachten.
- [7] a) Als Ausgangsmaterial wird das in großen Mengen verfügbare abgereicherte UF₆ empfohlen; vgl. G. A. Olah, J. Welch, Tse-Lok Ho, J. Am. Chem. Soc. 98, 6717 (1976); b) zur Reinigung von F₂: 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, R₃El[⊖] (R = Ph, Me; El = Si, Ge, Sn, Pb), sind starke Nucleophile und sollten deshalb leicht mit elektrophilen Heteroallen wie CO₂, COS, CS₂, R'NCO und R'NCS nach

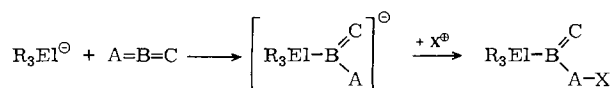
[*] Doz. Dr. U. Kunze [°], Dipl.-Chem. P.-R. Bolz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Doz. Dr. W. Winter [°°]

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

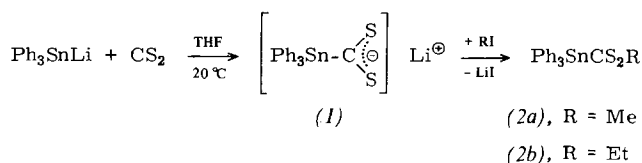
[°] Korrespondenzautor.

[°°] Röntgenstrukturanalyse.



zu elementfunktionellen Ligandsystemen reagieren, die sich mit Lewis-Säuren (X[⊕]) stabilisieren lassen. Fast alle Versuche dieser Art sind bisher fehlgeschlagen, da die Bildung der stabilen Dielementverbindungen, R₃El—ElR₃, unter Reduktion des Heteroallens vorherrscht^[1]. Andererseits beweisen die Umsetzungen von Carbonylmetallat-Ionen^[2] und Diorganophosphiden^[3] mit Carbondisulfid (und anderen Heteroallen), 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 säulen-chromatographischer Abtrennung aus Petrolether in luftstabilen, violetten Nadeln vom Fp = 128–129 °C bzw. 47–48 °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 H-NMR (CDCl ₃)	2.74 (s, 3 H, CH ₃), 7.25–7.69 (mc, 15 H, C ₆ H ₅)	1.28 (t, 3 H, CH ₃), 3.42 (q, 2 H, CH ₂), 7.24–7.72 (mc, 15 H, C ₆ H ₅)
MS [a] (¹²⁰ Sn)	442 [M] ⁺ , [b], 427 [M–Me] ⁺ , 398 [M–CS] ⁺ , 351 [Ph ₃ Sn] ⁺	456 [M] ⁺ , 427 [M–Et] ⁺ , 412 [M–CS] ⁺ , 351 [Ph ₃ Sn] ⁺
UV (CHCl ₃)	313 (5070), 532 (126)	314 (5000)
λ _{max} [nm] (ε)		

[a] 70 eV, Direkt einlaß. [b] Relative Molekülmasse ber. 441.3, gef. 439 (osmotrisch 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 R = Me, Et), unterscheiden sich aber in ihren physikalischen Eigenschaften nicht wesentlich von den Substitutionsprodukten A. Daher wurde eine Röntgen-

Strukturanalyse von (2a) durchgeführt^[5], die den Strukturtyp A bestätigte.

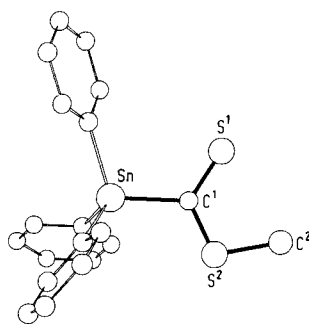


Abb. 1. Molekülstruktur von (2a); Sn—C¹ = 214 ± 0,8, C¹—S¹ = 164 ± 2, C¹—S² = 162 ± 2, C²—S² = 184 ± 4 pm; Winkel um C¹: 120 ± 1°, C¹—S²—C² = 106 ± 1,5° [5].

Kristallographisch handelt es sich bei (2a) um eine „ordentlich fehlgeordnete“ Tetraphenylzinn-Struktur^[6], in der die Phenylgruppen mit einem Besetzungsfaktor von 0,25 durch Methylthio-thiocarbonyl-Liganden ersetzt sind. Auffällig sind die innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmenden S—C¹-Bindungslängen dieses völlig planaren Strukturelements^[7], die für eine Beteiligung der mesomeren Grenzform II sprechen:



Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 16 mmol Ph₃SnLi^[8] in 50 ml THF tropft man unter Rühren die doppelte stöchiometrische Menge CS₂, wobei sich die Lösung unter Erwärmen rotbraun färbt. Nach dem Abkühlen wird MeI bzw. EtI im Überschuß zugesetzt. Aus der violetten Lösung erhält man durch Säulenchromatographie (Silicagel, THF) eine rote und eine dunkelbraune Fraktion. Die rote Fraktion ergibt nach Abziehen des Lösungsmittels und zweimaligem Umkristallisieren aus Petrolether reines (2a) (Ausb. 60%) bzw. (2b) (Ausb. ca. 5%).

Eingegangen am 16. Juli 1979 [Z 418]

- [1] C. Tamborski, F. E. Ford, E. J. Soloski, J. Org. Chem. 28, 181, 237 (1963); vgl. dazu A. G. Brook, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc. 76, 77 (1954); 77, 2322 (1955).
- [2] J. E. Ellis, R. W. Fennel, E. A. Flom, Inorg. Chem. 15, 2031 (1976).
- [3] J. Kopf, R. Lenck, S. N. Olafsson, R. Kramolowsky, Angew. Chem. 88, 811 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 768 (1976).
- [4] S. Kato, T. Kato, T. Yamauchi, Y. Shibahashi, E. Kakuda, M. Mizuta, Y. Ishii, J. Organomet. Chem. 76, 215 (1974).
- [5] Tetragonal, Raumgruppe P4₂/c (Z = 2); a = 1184, b = 677 pm; 1200 Reflexe mit F ≥ 3 σ(F), NONIUS CAD-4 (MoK_α, Graphitmonochromator); Verfeinerung: R = 0,0487 (isotrop, SHELX).
- [6] P. C. Chieh, J. Trotter, J. Chem. Soc. A 1970, 911.
- [7] I. S. Butler, A. E. Fenster, J. Organomet. Chem. 66, 161 (1974).
- [8] H. Schumann, K. F. Thom, M. Schmidt, J. Organomet. Chem. 1, 167 (1963).

Photooxidation der Liganden von Bis(o-semichinondiimin)nickel(II) und -platin(II)^[**]

Von Arnd Vogler und Horst Kunkely^[*]

An allen bisher untersuchten Photoredoxreaktionen von Übergangsmetallkomplexen ist das Metall direkt beteiligt^[1].

[*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. H. Kunkely
Institut für Chemie der Universität
Postfach, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Wir berichten über eine Photoreaktion, bei der die Liganden oxidiert werden, während die Oxidationsstufe des Metalls sich nicht ändert.

o-Hydrochinone und o-Chinone^[2] bzw. o-Phenylendiamin und o-Chinondiimin^[3] bilden mit Übergangsmetallen Komplexe, die durch mehrere reversible Einelektronen-Redoxreaktionen über stabile Semichinon- bzw. Semichinondiimin-stufen ineinander umgewandelt werden können. Die Komplexe M[o-C₆H₄(NH)₂]₂ mit M = Ni, Pd und Pt treten daher mit den Ladungen z = +2, +1, 0, -1 und -2 auf^[3]. Die Endglieder mit z = +2 und -2 enthalten die Liganden o-Chinondiimin o-C₆H₄(NH)₂ bzw. o-Phenylendiamid o-C₆H₄(NH)₂²⁻. Die stabilsten Glieder dieser Redoxreihen sind die ungeladenen, diamagnetischen und tiefblauen Komplexe M[o-C₆H₄(NH)₂]₂ mit zwei miteinander gekoppelten o-Semichinondiiminliganden. Die Einelektronenoxidation der Neutralkomplexe führt zu den Kationen M[o-C₆H₄(NH)₂]₂⁺ unter Abgabe eines Ligandenelektrons. Dies kann u. a. daraus gefolgert werden, daß die Potentiale der Oxidation nahezu unabhängig vom Metall sind und das ungepaarte Elektron der Kationen an den Liganden lokalisiert ist^[3]. Wir beobachten, daß diese Ligandenoxidation auch als photochemische Reaktion stattfindet. Näher untersucht wurden die Komplexe mit M = Ni und Pt.

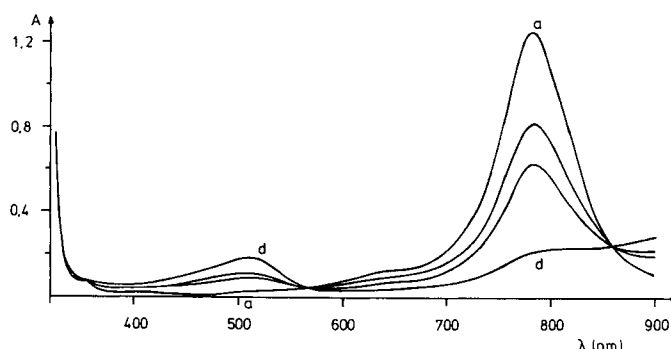


Abb. 1. Veränderung des Absorptionsspektrums während der Photolyse von Ni[o-C₆H₄(NH)₂]₂ (2,29 · 10⁻⁵ mol/l) in CHCl₃ in einer 1 cm-Küvette. Anregungslicht: λ > 330 nm; Bestrahlungsdauer: a = 0, d = 3 min.

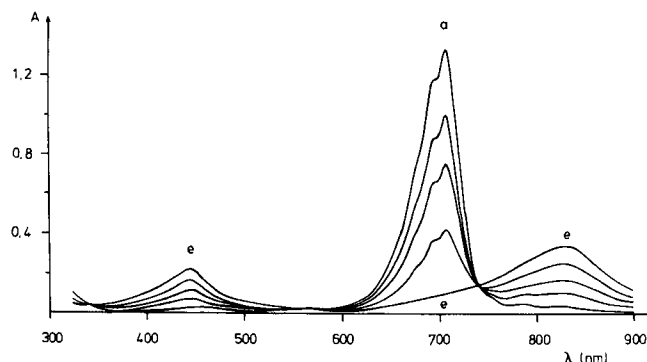


Abb. 2. Veränderung des Absorptionsspektrums während der Photolyse von Pt[o-C₆H₄(NH)₂]₂ (1,37 · 10⁻⁵ mol/l) in CHCl₃ in einer 1 cm-Küvette. Anregungslicht: λ > 330 nm; Bestrahlungsdauer: a = 0, e = 4 min.

Bestrahlung der in CHCl₃ gelösten Komplexe M[o-C₆H₄(NH)₂]₂ (M = Ni und Pt) mit Licht der Wellenlänge λ < 350 nm führte unter Entfärbung der blauen Lösungen in glatter Reaktion (Abb. 1 und 2) zur Bildung der Kationen M[o-C₆H₄(NH)₂]₂⁺, die wieder vollständig zu den Neutralkomplexen reduziert werden konnten (z. B. mit NaBH₄). Das Lösungsmittel CHCl₃ dient bei der Photooxidation als Elektronenfänger^[4]. Die Quantenausbeuten bei der Anregungs-