

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

Einlagerung von Quecksilber in Graphit über K/Hg-Intercalationsverbindungen**

Von Mordecai Rabinovitz*, Henry Selig und Jaakov Levy

Die Intercalation von Metallen und Salzen in Graphit verändert die chemischen Eigenschaften und das Verhalten der intercalierten Spezies^[1,2]. So reagiert z. B. Kalium, in Graphit intercaliert, schon bei Raumtemperatur mit H₂ sehr schnell; freies Kalium setzt sich hingegen unterhalb von 200 °C mit H₂ nur langsam um^[3]. Wir berichten hier über die Herstellung einer Reihe neuer Hg-Graphit-Gemische, die als Elektrodenmaterial oder als Reagentien von Interesse sind. Hg-Graphit-Intercalationsverbindungen konnten bisher nur als ternäre Spezies mit Alkalimetallen erhalten werden^[4]. Die Synthese von binären Verbindungen oder von nicht-stöchiometrischen Graphit/Hg-Gemischen war bisher nicht gelungen.

C₈K reagiert mit einem Äquivalent Hg zu C₈Khg^[4]; aus Graphit und KHg entsteht C₄KHg. Wir fanden nun, daß sich C₈K mit Hg auch in beliebigen Verhältnissen umsetzt, wobei eine Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung C₈Khgx entsteht. Wir stellten C₈K unter Inertgas bei 200 °C her, indem die stöchiometrische Menge Kalium über Graphit verdampft wurde. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde zu C₈K die berechnete Menge Hg gegeben; anschließend wurde das Gemisch 10 min auf 80 °C erhitzt. Bei der Hydrolyse von C₈Khgx mit einem protischen Lösungsmittel entstand C₈Hg, neben metallischem Hg.



Bisher wurde angenommen, daß C₄KHg in zwei Stufen gebildet wird^[4]: Zuerst lagert sich Kalium in Graphit ein, wobei C₈K entsteht, das dann mit Hg zu C₄KHg reagiert; die Hg-Atome bilden Schichten zwischen jeweils zwei K-Atomschichten. Obwohl wir bei unseren Umsetzungen von C₈K ausgingen, erhielten wir kein C₄KHg; dem Röntgenspektrum zufolge entstand vielmehr C₈Khg^[4] ($D = 10.15 \text{ \AA}$). Dies ist plausibel, wenn man berücksichtigt, daß C₄KHg in Gegenwart von KHg instabil ist und zu C₈K, C₈Khg sowie Hg zerfällt. Bei allen Umsetzungen von C₈K mit Hg, selbst in Gegenwart eines großen Überschusses von Hg, beobachteten wir die Bildung von blauem C₈Khg, das dann weiterreagiert.

Die Untersuchung des Zusammenhangs von anfangs eingesetztem Hg zum Hg-Anteil im Graphit nach der Hy-

drolyse ergab Folgendes: Bei K/Hg-Mol-Verhältnissen von 1:1 bis 1:22.5 reagierte das Quecksilber immer vollständig mit C₈K, und es entstand jeweils ein grau-metallisches Pulver. Figur 1 zeigt, daß bei 0.120 mol Hg ein Sättigungswert erreicht wird; dies entspricht der Zusammensetzung C₈Hg₆. Alle C₈Khgx- ($x \neq 1$) und C₈Hg_y-Verbindungen absorbieren Röntgenstrahlung stark. Das könnte auf eine zufällige Verteilung der Hg-Atome zwischen den C-Schichten deuten.

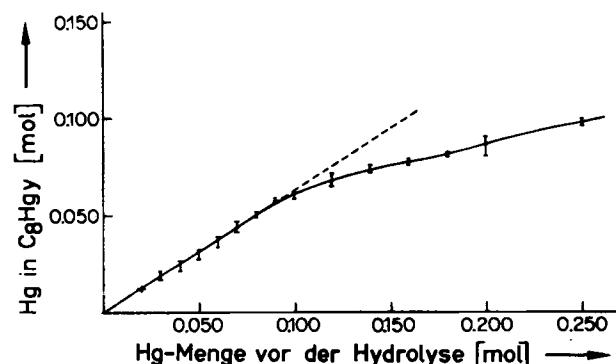


Fig. 1. Hg in C₈Hg, nach der Hydrolyse von C₈Khgx im Verhältnis zur ursprünglich eingesetzten Hg-Menge.

Eine Thermogravimetrie-Analyse (TGA) von C₈Hg, ergibt einen vollständigen Verlust von Hg bei 400 °C; demnach liegt Hg intercaliert als Hg⁰ vor. Der Rückstand ist nach einem Röntgenspektrum reiner Graphit mit normalen Abständen zwischen den Schichten.

Eingegangen am 10. August 1981,
in veränderter Fassung am 28. Oktober 1982 [Z 410]

- [1] A. McKillop, D. W. Young, *Synthesis* 1979, 401, 481.
- [2] H. Selig, L. Ebert, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 23 (1980) 281.
- [3] H. Remy: *Treatise on Inorganic Chemistry*, Vol. 1, Elsevier, New York 1956, S. 156 ff.
- [4] P. Lagrange, M. El Makrini, D. Guerard, A. Herold, *Synth. Metals* 2 (1980) 19, 197.

Ungewöhnliche NMR-Phänomene bei Anthracen- und Phenanthren-Dianionen – Thermische Anregung von Triplet-Zuständen bei antiaromatischen Systemen

Von Abraham Minsky, Amatzya Y. Meyer und Mordecai Rabinovitz*

Viele aromatische polycyclische Kohlenwasserstoffe lassen sich mit elektropositiven Metallen leicht zu Dianionen reduzieren; deren ¹H-NMR-Spektren weisen charakteristische Signale bei hohem Feld auf, ein Hinweis auf Paratropie und somit Antiaromatizität^[1-3]. Wir berichten hier über einige ungewöhnliche NMR-Phänomene bei der Reduktion von Anthracen **1** und Phenanthren **2** unter verschiedenen Bedingungen.

Wird Anthracen **1** in Tetrahydrofuran (THF) mit Lithium reduziert^[1,2], so zeigt das ¹H-NMR-Spektrum der grünblauen Lösung des Dianions bei hohem Feld ein gut

- [*] Prof. Dr. M. Rabinovitz, Prof. Dr. H. Selig, J. Levy
Department of Organic Chemistry
The Hebrew University of Jerusalem
Jerusalem 91904 (Israel)
- [**] Diese Arbeit wurde von der Israel Commision for Basic Research der Israel Academy of Science and Humanities unterstützt.
- [*] Prof. Dr. M. Rabinovitz, A. Y. Meyer, A. Minsky
Department of Organic Chemistry
The Hebrew University of Jerusalem
Jerusalem 91904 (Israel)

aufgelöstes AA'BB'-Multiplett und ein Singulett; das Spektrum verändert sich zwischen -60°C und $+40^{\circ}\text{C}$ nicht. Das Gleiche gilt für das ^{13}C -NMR-Spektrum, das ebenfalls schon beschrieben ist^[1].



Mit Natrium als Reduktionsmittel ist die Situation völlig anders. Das ^1H -NMR-Spektrum der blauen Lösung von $^{12}\text{O}2\text{Na}^+$ ist stark temperaturabhängig: Bei $+40^{\circ}\text{C}$ sind überhaupt keine Signale zu sehen; bei $+20^{\circ}\text{C}$ treten sehr breite Absorptionen bei $\delta = 3.85$ (2,3,6,7-H), 2.90 (1,4,5,8-H) und 1.65 (9,10-H) auf. Bei langsamer Erniedrigung der Temperatur werden zwar die Signale wesentlich schärfer, doch ist die AA'BB'-Feinstruktur selbst bei -60°C noch nicht zu erkennen. Die Linienbreitenveränderungen sind reversibel, d. h. bei Temperaturerhöhung werden die Signale wieder breiter. Die Lösung von $^{12}\text{O}2\text{Na}^+$ ergibt bei Raumtemperatur kein ^{13}C -NMR-Spektrum, und selbst bei -30°C ist das Signal/Rausch-Verhältnis schlecht. Wird der gleiche Versuch in einem 95:5-Lösungsmittelgemisch aus THF und Dimethoxyethan (DME) durchgeführt, so sind bei 20°C schärfere ^1H -NMR-Signale zu sehen als bei der gleichen Temperatur in reinem THF. Die Feinstruktur der Signale bei $\delta = 3.9$ und 2.9 ist schon bei 0°C zu erkennen, und bei -30°C zeigt sich das gut aufgelöste AA'BB'-Multiplett neben einem scharfen Singulett bei $\delta = 1.64$. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ähnelt bei dieser Temperatur dem von $^{12}\text{O}2\text{Li}^+$. Wie in reinem THF sind auch in THF/DME die Linienbreitenphänomene reversibel.

Wird mit Kalium in THF bei -80°C reduziert, so kann vom Dianion selbst bei -20°C kein ^1H -NMR-Spektrum registriert werden. Bei tieferen Temperaturen werden sehr breite Absorptionen bei $\delta = 3.8$, 2.9 und 1.6 erhalten.

Die Reduktion von Phenanthren 2 mit Natrium in THF ergibt ein Dianion, das jedoch zwischen -80°C und $+40^{\circ}\text{C}$ keine NMR-Signale zeigt. Durch Lithium-Reduktion wird hingegen eine Spezies erhalten, die im ^1H -NMR-Spektrum bei -30°C sehr breite Hochfeld-Absorptionen aufweist. Abkühlung auf -80°C führt zwar zu schärferen Linien, doch nicht zu einem hochaufgelösten Spektrum. In THF/DME (95:5) werden noch schärfere Linien erhalten; die chemischen Verschiebungen [$\delta = 0.5$ (1,8-H), 2.7 (2,7-H), 1.6 (3,6-H), 0.7 (4,5-H), -1.9 (9,10-H)] ähneln den schon früher beschriebenen^[3]. Die Linienbreitenphänomene sind in Abhängigkeit von der Temperatur reversibel.

Alle Beobachtungen hängen von Faktoren ab, die das Ionen-Solvatationsgleichgewicht beeinflussen^[4]. Stark solvatisierte Ionenpaare ergeben scharfe, gut aufgelöste NMR-Signale, Kontakt-Ionenpaare führen zu einer drastischen Linienverbreiterung. Von mehreren Interpretationsmöglichkeiten basiert die plausibelste auf theoretischen Überlegungen, nach denen in antiaromatischen Spezies der Energieunterschied zwischen HOMO und LUMO relativ gering ist. Wir nehmen an, daß sich die Dianionen von Anthracen und Phenanthren in einem Gleichgewicht zwischen thermisch angeregtem Triplett-Zustand und Singulett-Grundzustand befinden. Bei höheren Temperaturen ist der Triplett-Zustand stark besetzt, was zu vollständigem Verschwinden oder zu starker Verbreiterung der NMR-Signale führt. Mit der Temperaturerniedrigung geht eine Relaxation vom Triplett-Zustand in den Singulett-Grundzustand einher, und es können NMR-Signale beobachtet werden. Diese Interpretation wird durch die Ergebnisse von ESR-Messungen gestützt. Die ESR-Spektren fester

(-130°C) THF-Lösungen von $^{12}\text{O}2\text{Na}^+$ und $^{22}\text{O}2\text{Na}^+$ zeigen ein breites Signal mit Zentrum bei 3200 G sowie je ein scharfes Signal bei 1590 G bzw. 1595 G. Die Signale bei tiefem Feld werden dem Übergang $\Delta m_s = 2$ zugeordnet; dies ist für einen Triplett-Zustand höchst charakteristisch^[5]. Das Gleichgewicht zwischen Singulett- und Triplett-Zustand hängt nicht nur von der Temperatur, sondern, wie die Ergebnisse zeigen, auch von Faktoren wie Gegenion und Lösungsmittel ab.

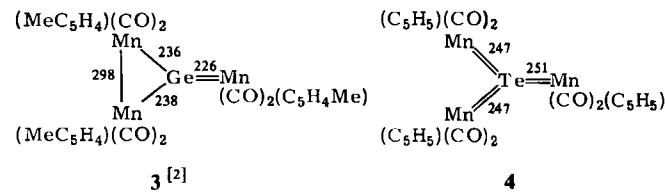
Eingegangen am 28. April,
in erweiterter Fassung am 15. November 1982 [Z 28]

- [1] K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 1357.
- [2] R. G. Lawler, C. V. Ristagno, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1976) 1534.
- [3] K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1296.
- [4] O. H. O'Brien, C. R. Russel, A. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 633.
- [5] J. E. Wertz, J. R. Bolton: *ESR - Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill, New York 1972, S. 223-246.

Tellur als Sechselektronendonator – Synthese und Struktur von $\mu_3\text{-TeMn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3$ ^{**}

Von Max Herberhold*, Dietmar Reiner und
Dietmar Neugebauer

Bei der Verbrückung koordinativ ungesättigter Übergangsmetall-Komplexfragmente durch substituentenfreie Hauptgruppenelemente können – unter Einbeziehung sämtlicher Valenzelektronen des Brückenatoms – formal Mehrfachbindungen gebildet werden. So werden für die nahezu lineare CrSCr-Brücke in $\text{S}[\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$ 1 zwei $\text{Cr}=\text{S}$ -Dreifachbindungen^[1], für die lineare MnGeMn-Brücke in $\text{Ge}[\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Me})]_2$ 2 zwei $\text{Mn}=\text{Ge}$ -Doppelbindungen^[2] formuliert; im nahezu planaren $\mu_3\text{-GeMn}_3$ -Gerüst des „homologen“ Komplexes 3 ist der Vierelektronendonator Germanium an einer $\text{Mn}=\text{Ge}$ -Doppelbindung und zwei $\text{Mn}-\text{Ge}$ -Einfachbindungen beteiligt^[2]. Wir berichten nun über den neuen Tellurkomplex 4, der nach Röntgen-Strukturanalyse ein fast ebenes $\mu_3\text{-TeMn}_3$ -Gerüst aufweist. Daher sollte das zentrale Te-Atom in 4 als Sechselektronendonator fungieren und drei sternförmig angeordnete $\text{Mn}=\text{Te}$ -Doppelbindungen zu den $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ -Fragmenten bilden, denen jeweils zwei Elektronen zur Vervollständigung der Edelgaskonfiguration fehlen.



Die Verbindung 4 entsteht bei Einwirkung von *in situ* aus $\text{Al}_2\text{Te}_3/\text{HCl}$ erzeugtem TeH_2 auf eine Lösung des THF-stabilisierten Komplexfragments $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]_2$.

[*] Prof. Dr. M. Herberhold, Dr. D. Reiner
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 3008, D-8580 Bayreuth

Dr. D. Neugebauer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

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