

Über die Verbindung $Tl_2Cu(CO_3)_2$

The Compound $Tl_2Cu(CO_3)_2$

HINRICH SEIDEL und RÜDIGER LEMOR

Institute für anorganische Chemie der Technischen Universität Hannover und der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. 26 b, 1193 [1971]; eingegangen am 19. August 1971)

Die Umsetzung von Kupfer(II)-oxid mit Kohlendioxid von etwa 3000 atm in einem Autoklaven führt im Temperaturbereich bis 300 °C lediglich zu einer mit steigender Temperatur immer rascher auftretenden Zersetzung des CuO zu Cu_2O und O_2 sowie Cu und O_2 . In Gegenwart von Wasser entstehen daneben die basischen Carbonate Malachit und Azurit.

Läßt man die Reaktion in Gegenwart von geschmolzenem Tl_2CO_3 (Schmp. 273 °C) bei 300 °C unter dem gleichen CO_2 -Druck über zwei Stdn. laufen, dann entsteht bei langsamer Abkühlung (1 Grad/Stde.) unter Druck die bislang unbekannt Verbindung $Tl_2Cu(CO_3)_2$ in Form türkisfarbener, gut ausgebildeter Einkristalle. Diese lassen sich nach Zerschlagen des Schmelzkuchens ohne Schwierigkeiten mechanisch isolieren. Sie sind unempfindlich gegenüber der Luftfeuchtigkeit, lösen sich aber leicht in verdünnten Säuren unter CO_2 -Entwicklung.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. SEIDEL, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, D-3000 Hannover 1, Callinstr. 46, Eingang 5.

Den Grund für die Reaktionsfähigkeit des Metalloxids unter CO_2 -Druck in dem geschmolzenen Carbonat sehen wir in Anlehnung an Überlegungen von JANZ¹ darin, daß infolge der Löslichkeit des CO_2 in der Schmelze und seiner Acceptorereigenschaften gegenüber O^{2-} -Ionen im Säure-Base-Gleichgewicht



nur noch eine sehr geringe Oxidionenkonzentration vorhanden sein kann.

Röntgenographische Untersuchungen an der neuen Substanz mit Weissenberg-, Präzessions- und Guinier-Aufnahmen ergeben eine monokline Symmetrie mit den Gitterkonstanten

$$a = 7,58_3 \text{ \AA}, \quad b = 9,79_9 \text{ \AA}, \quad c = 9,11_9 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad \beta = 111,51^\circ.$$

Die festgestellten Auslöschungsgesetze

$$h0l \text{ nur mit } l = 2n,$$

$$0k0 \text{ nur mit } k = 2n$$

führen zur Raumgruppe $P2_1/c = C_{2h}^5$ (Nr. 14).

Aus den Rauminkrementen nach BILTZ² erhält man eine berechnete Dichte von 6,17 g/cm³ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die röntgenographische Dichte ergibt sich zu 6,21 g/cm³.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

¹ G. J. JANZ, J. chem. Educat. 44, 581 [1967].

² W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934.

Synthese von Phosphonaten des Hexachlorbutadiens

Synthesis of Pentachlorobutadien-phosphonates

K. GORZNY *

Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich, 5170 Jülich

Herrn Prof. FRANZ BROICH zum 65. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. 26 b, 1193—1194 [1971]; eingegangen am 4. Mai 1971, revidiert am 29. Juli 1971)

Das Doppelbindungssystem des Hexachlorbutadiens (I) ist wegen der elektronenabziehenden Chlorsubstituenten außerordentlich elektronenarm. Reaktionen der Doppelbindungen lassen sich daher nur unter extremen Bedingungen erzwingen (z. B. Addition von Chlor

unter hohen Drucken und hohen Temperaturen zu Octachlorbutan und Dodekachlorbutan¹). Da aus sterischen Gründen eine planare Anordnung der Kohlenstoffkette und somit Konjugation der Doppelbindungen nicht möglich ist, kann I keine „Dien-Reaktionen“ eingehen. Bei den wenigen in der Literatur beschriebenen Reaktionen²⁻⁵ verhält sich I wie ein Alkylhalogenid R-X, dessen C-Cl-Bindung ziemlich reaktionsträge ist.

Bei der thermischen Umsetzung mit Phosphorigsäuretriestern, z. B. Trimethylphosphit (2) entsteht ein Isomerengemisch der Pentachlorbutadienylphosphonsäuredimethylester⁶. Dieses besteht, wie eine gaschromatographische Analyse jetzt gezeigt hat, aus den Phosphonestern 3 und 4 im Verhältnis 69 : 31 (Analyse [gef.]: C 21,7, H 1,9, P 9,21, Cl 52,6, -OCH₃ 18,8, Mol.-Gew. 330; Analyse [theor.]: C 21,5, H 1,8, P 9,27, Cl 53,0, -OCH₃ 18,5, Mol.-Gew. 334). Aus die-

³ G. MAAHS, Liebigs Ann. Chem. 686, 55 [1965].

⁴ P. HEGENBERG u. G. MAAHS, Angew. Chem. 78, 939 [1966].

⁵ G. MAAHS u. P. HEGENBERG, Angew. Chem. 78, 939 [1966].

⁶ H. DRAWE u. K. GORZNY, Offenlegungsschrift 1 937 577 BRD (1971).

Sonderdruckanforderungen an Dr. KLAUS GORZNY, Chem. Werke Hüls AG, D-4370 Marl, Postfach 1180.

* Neue Adresse: Dr. KLAUS GORZNY, Chem. Werke Hüls AG, 4370 Marl.

¹ SHINODA, KIYONORI; IMURA, TAKESHI; YAMAKI, SHIGETOSHI, Jap. Pat. 6 804 326, C.A. 70, 1103 [1969].

² A. ROEDIG u. P. BERNEMANN, Liebigs Ann. Chem. 600, 1 [1956].

sem Gemisch ließ sich der Phosphonester **3** durch fraktionierte Destillation an einer Mikro-Drehbandkolonne zu 90% anreichern ($n_D^{20}=1,5233$, Analyse [gef.]: C 21,6, H 1,8, P 9,24, Cl 52,7, $-\text{OCH}_3$ 18,7, Mol.-Gew. 331). Setzt man hingegen eine Mischung von **1** und **2** einer UV- oder γ -Strahlung aus, so erhält man 95% eines isomeren Phosphonesters **5** (Schmp. $59-60^\circ$ aus Pentan, Analyse [gef.]: C 21,55, H 1,8, P 9,23, Cl 52,9, $-\text{OCH}_3$ 18,6, Mol.-Gew. 334), der noch von 5% **4** begleitet wird (vgl. Abb. 1).

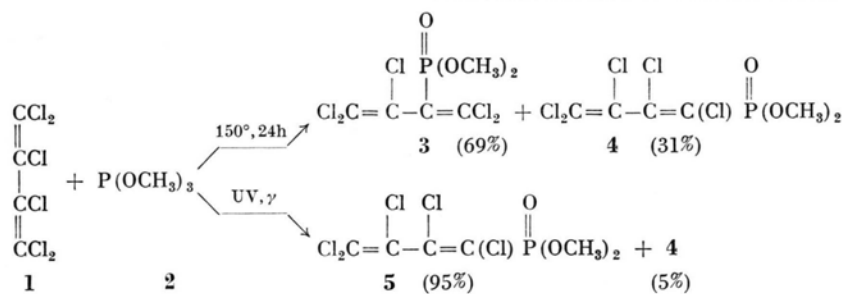
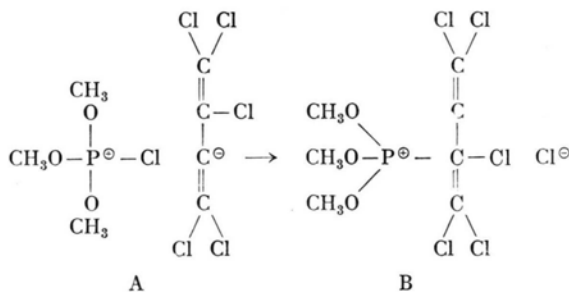


Abb. 1.

Der Phosphonester **3** weist im Raman-Spektrum bei 410 cm^{-1} eine intensive Linie auf, die der endständigen $=\text{CCl}_2$ -Gruppe zuzuordnen ist und bei **1** ähnlich intensiv bei 426 cm^{-1} vorhanden ist, hingegen bei **5** bei 410 cm^{-1} nur mittelstark auftritt. Es wird hieraus geschlossen, daß es sich bei **3** um den Pentachlorbutadienyl-(2)-phosphonester handelt, da die Intensität der $=\text{CCl}_2$ -Bande gegenüber der von **1** praktisch unverändert erhalten geblieben ist. Die starke Intensitätsabnahme dieser Bande im Spektrum von **5** macht daher für diesen die Struktur eines Pentachlorbutadienyl-(1)-phosphonesters wahrscheinlich. Diese Annahme wird durch das UV-Spektrum gestützt. Die Verschiebung des ersten Maximums gegenüber **1** zum längerwelligen Bereich von 253 nach 268 nm und die Intensitätserhöhung des zweiten Maximums bei 222 nm von $67,1\text{ cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ auf $71,1\text{ cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ spricht dafür, daß die $\text{P}=\text{O}$ -Doppelbindung in Konjugation zum Butadiensystem steht. Das UV-Spektrum von **3**, dessen Phosphonatgruppe am C_2 -Atom sitzt, weist bei 268 nm nur eine Schulter aus und zeigt im Maximum bei 222 nm eine Intensitätsabnahme gegenüber **1** von $67,1\text{ cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ auf $52,1\text{ cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.



Die Entstehung des 2-Phosphonesters **3** als Hauptprodukt der thermischen Reaktion ist unerwartet. Aus der Literatur²⁻⁵ ist bekannt, daß der nucleophile Angriff auf **1** am C_1 -Atom erfolgt. Der daraus resultierende 1-Phosphonester **4** entsteht aber nur zu 31 Prozent. Die Hauptreaktion erfolgt somit nicht auf die ohnehin für die Annäherung des relativ großen Phosphitmoleküls sterisch gehinderte $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung, sondern durch den nucleophilen Angriff auf das am stärksten positiviertete Cl -Atom am C_2 . Das entstehende

quasi-Phosphoniumsalz A geht in einer Umlagerung, wie sie für die analogen Verbindungen aus Triäthylphosphit und CCl_4 ⁷ bzw. BrCCl_3 ⁷ diskutiert wurden, in das quasi-Phosphoniumsalz B über, das dann den Phosphonester **3** liefert.

Gewöhnlich wirken Phosphite auf perhalogenierte Kohlenwasserstoffe mit mehr als einem C-Atom endhalogenierend ein⁸, oder aber das primär gebildete quasi-Phosphoniumsalz vom Typ A stabilisiert sich dadurch, daß unter Abspaltung eines Alkylrestes Alkylierung des Polyhalogenids erfolgt⁹.

Bei den Phosphonestern **4** und **5** handelt es sich um die *cis/trans*-isomeren 1-Phosphonester. Eine eindeutige Zuordnung ihrer Konfiguration ist zur Zeit nicht möglich.

Bei der photochemischen und strahlenchemischen Reaktion entsteht als Hauptreaktionsprodukt der Phosphonester **5**. Seine Bildung erfolgt nach dem in der Literatur⁹ gut untersuchten radikalischen Mechanismus. Überraschend allerdings ist die Tatsache, daß die Reaktion so eindeutig in eine Richtung verläuft, wohingegen beim Trichloräthylen alle drei zu erwartenden Isomeren in annähernd gleicher Verteilung entstehen¹⁰.

Für die Anfertigung und Deutung der Spektren danke ich herzlich Herrn Ing. G. PEITSCHER, Chemische Werke Hüls AG, Marl.

⁷ A. J. KIRBY and S. G. WARE, *The Organic Chemistry of Phosphorus*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1967, page 116 and 171.

⁸ G. KAMAI, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* 923 [1952].

⁹ V. MARK, *Tetrahedron Letters* [London] 1961, 295.

¹⁰ K. GORZNY, in Vorbereitung.