

IR-Spektrum des Kohlenstoffmonofluorids

Von W. RÜDORFF und K. BRODERSEN

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 12 b, 595 [1957]; eingegangen am 27. Juni 1957)

Im Kohlenstoffmonofluorid $(\text{CF})_x$, das durch Fluorierung von Graphit bei $400-500^\circ$ entsteht¹, sind nach dem Strukturvorschlag von W. und G. RÜDORFF² F-Atome an die vierten Valenzen der C-Atome gebunden. Das Kohlenstoff-Sechsecknetz ist nicht mehr eben wie im Graphit, sondern entsprechend der hydroaromatischen Natur der C-Ebenen gewellt. Mit dieser Struktur steht im Einklang, daß $(\text{CF})_x$ farblos ist und keine Leitfähigkeit besitzt.

Dieser Strukturvorschlag war aus röntgenographischen Daten abgeleitet worden. Da aber das Debyeogramm des $(\text{CF})_x$ nur wenige Linien aufweist, erschien es wünschenswert, die Struktur noch auf einem anderen

Wege zu sichern und insbesondere den Nachweis für das Vorliegen einer C—F-Atombindung zu erbringen. Dies gelang durch Aufnahme des IR-Spektrums eines vollständig fluorierten, rein weißen $(\text{CF})_x$ -Präparates. Im Spektrum tritt im Bereich von $2-25\mu$ nur eine, etwas verbreiterte starke Bande bei 1215 cm^{-1} auf. Da in perfluorierten organischen Verbindungen, z. B. C_6F_{12} , die C—F-Frequenzen bei $1200-1320\text{ cm}^{-1}$ liegen³, ist die gefundene Bande mit sehr großer Wahrscheinlichkeit einer C—F-Schwingung im $(\text{CF})_x$ zuzuordnen.

Die obige Struktur des $(\text{CF})_x$ mit der Symmetrie C_{2h} läßt 3 infrarot-aktive Schwingungen in den Klassen A_u (1 Schwingung) und B_u (2 Schwingungen) erwarten, von denen die eine in A_u und eine der in B_u liegenden Schwingungen zu Deformationsfrequenzen gehören, die nur in CsBr-Bereich auftreten können. Die gefundene Bande bei 1215 cm^{-1} ist daher der asymmetrischen C—F-Valenzschwingung zuzuordnen.

¹ O. RUFF, O. BRETTSCHEIDER u. F. EBERT, Z. anorg. allg. Chem. 217, 1 [1934].

² W. RÜDORFF u. G. RÜDORFF, Z. anorg. allg. Chem. 253, 281 [1947].

³ H. W. THOMPSON u. R. B. TEMPLE, J. chem. Soc. [London] 1948, 1432.

Structure of the Vanadyl Chelates

By MARK M. JONES

Chemical Research Section, Picatinny Arsenal, Dover, N. J.

(Z. Naturforsch. 12 b, 595–596 [1957]; eingegangen am 9. März 1957)

Vanadyl chelates have been prepared with a number of chelating agents: β -diketones^{1,2,3}, bisalicylaldehyde-ethylenediamine^{4,5}, tetraphenylporphyrines⁶, a variety of Schiff bases⁷, and salicylaldimino acids⁸. With almost all of these compounds one finds a central VO group and four ligand groups of the coordinating agent attached to it. Although this would seem to be a very clear example of a central five coordinate vanadium (IV) ion, the rarity of such coordination number and the peculiar chemical behavior of some of these compounds has mitigated against the acceptance of this view. It is the purpose of this note to propose a new five coordinate structure which is in concordance with all the known chemical and physical properties of these compounds.

Before giving this structure, the author's objections to the four and six coordinate structures will be stated. To have a four coordinate structure⁶ one must assume that the oxygen of the vanadyl group is not coordinated to the vanadium. Inasmuch as this oxygen is much more

firmly bound to the vanadium (in solution or not) than any of the other ligand atoms^{9,10} it seems reasonable to say that the oxygen is definitely coordinated to the vanadium in these chelates. To have a six-coordinate structure⁸ one must assume that the oxygen in the vanadyl group is coordinated to the central vanadium atom twice i. e. one oxygen occupies two apices in an octahedral structure. While this is not impossible it has not been substantiated in any other compound and would be a special hypothesis to be used only with these complexes.

It is possible to explain all the chemical and physical properties within the framework of more customary rules if one postulates a tetragonal pyramidal structure for these compounds. This would have the oxygen and the vanadium of the vanadyl group on an axis of four-fold symmetry with the oxygen at the apex of the pyramid. The remaining four coordination positions are then in a plane. This structure could be obtained either by a $d^2 sp^2$ or a $d^2 p^3$ hybridization.

The porphyrines of UENO and MARTELL can readily be accommodated⁶ since we can have the four coordinating nitrogen atoms in a plane as is required by the porphyrine molecule. Similarly the other derivatives can easily be described by similar structures, without resort to any special rules.

¹ G. T. MORGAN and H. W. MOSS, J. chem. Soc. [London] 103, 78 [1914].

² A. ROSENHEIM and HSING YU MONG, Z. anorg. Chem. 148, 34 [1925].

³ M. M. JONES, J. Amer. chem. Soc. 76, 5995 [1954].

⁴ K. UENO and A. E. MARTELL, J. physic. Chem. 60, 1270 [1956].

⁵ H. J. BIELIG and E. BAYER, Ann. 580, 135 [1953].

⁶ K. UENO and A. E. MARTELL, J. physic. Chem. 60, 934 [1956].

⁷ P. PFEIFFER et al., J. prakt. Chem. N. F. 149, 217 [1937].

⁸ A. K. MUKHERJEE and P. RAY, J. Indian chem. Soc. 32, 504 [1955].

⁹ S. FREED, J. Amer. chem. Soc. 49, 2456 [1927].

¹⁰ L. MEITES, J. Amer. chem. Soc. 75, 6059 [1953].

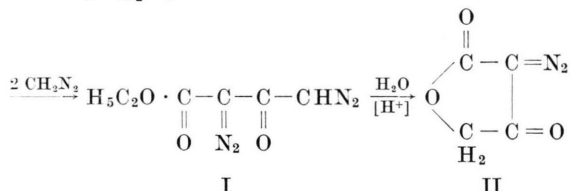
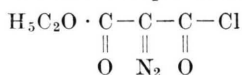
Finally, this structure is capable of explaining the almost unique behavior of these compounds in readily changing from five-coordinate structures to six-coordinate ones on the addition of suitable ligands^{1,2,3}. One of the most fundamental axioms of coordination chemistry, the rule of constancy of coordination number, is violated by these compounds. This has been well established experimentally^{2,3}. The ease with which a tetragonal pyramidal structure can change to an octahedral one is obvious and the slight changes observed when these compounds add another ligand are thus readily explainable.

The magnetic criterion is of no use in deciding between the various structures proposed as all these compounds which have been examined have a magnetic moment of one Bohr magneton and at least five structures may be proposed which are consistent with this requirement. The tetragonal pyramidal structure is the only one consistent with the experimental evidence to date as well as being the one which can change to an octahedral structure most readily. The restriction to $d^2 sp^2$ or $d^2 p^3$ hybridization above is believed to be in line with the requirement that a $d^2 sp^3$ hybridization should be readily accessible.

Darstellung von 1.3-Bis-diazo-acetessigester und Umwandlung in Diazotetransäure

Von F. WEYGAND, H.-J. BESTMANN und H. FRITSCHÉ
Organisch-chemisches Institut der Techn. Universität Berlin,
Berlin-Charlottenburg 2
(Z. Naturforschg. **12 b**, 596 [1957]; eingegangen am 11. Juli 1957)

1.3-Bis-diazo-ketone sind offenbar noch nicht bekannt. Als ersten Vertreter dieses Verbindungstyps konnten wir den 1.3-Bis-diazo-acetessigester (I) durch Umsetzung von Diazomalonsäure-äthylester-chlorid (nach STAUDINGER aus Diazoessigester und Phosgen¹) mit Diazomethan in 70-proz. Ausbeute gewinnen.



Die Verbindung ist kristallin und gelb gefärbt. Beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure erhält man aus ihr

die sog. Diazotetransäure² (II), die auf diesem Wege leicht zugänglich wird.

Beschreibung der Versuche

1.3-Bis-diazo-acetessigsäure-äthylester: 5 g Diazomalonsäure-äthylester-chlorid¹ in 10 cm³ abs. Äther werden langsam in eine gut gekühlte ätherische Lösung von Diazomethan (aus 16 g Nitrosomethylharnstoff) eingetropft. Nach 2-stdg. Stehen wird der Äther im Vakuum verdampft. Es hinterbleibt ein Öl, das in der Kälte bald kristallisiert. Nach Umkristallisation aus Äther durch Kühlung auf -40°C , feine gelbe Nadeln, Schmp. 53° .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_4$ (182,1) Ber. C 39,56 H 3,32 N 30,76.
Gef. C 39,55 H 3,26 N 31,13.

Diazotetransäure: 5 g 1.3-Bis-diazo-acetessigsäure-äthylester werden in 40 cm³ 1-n. H_2SO_4 eingetragen, worauf leicht erwärmt wird. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wird einige Male mit Methylchlorid extrahiert, die Methylchlorid-Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Der krist. Rückstand wird aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 2,65 g (76,5% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. mit einer nach WOLFF² dargestellten Probe bei 93° .

$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{N}_2$ (126,1) Ber. C 38,10 H 1,60 N 22,22.
Gef. C 38,36 H 1,97 N 21,89.

¹ H. STAUDINGER, J. BECKER u. H. HIRZEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1978 [1916].

² L. WOLFF, Liebigs Ann. Chem. **312**, 119 [1900].