

stretch at 2020 cm⁻¹. Our earlier analytical data suggested the formula (Ph₃P)₂RhH, but more detailed studies now indicate that our compound too has the formula (Ph₃P)₃RhH and we appear to have isolated (Ph₃P)₃RhH in a different form. It reacts readily with Ph₃P to yield (Ph₃P)₄RhH as does Keim's compound also. Details of these studies will be published shortly, but we seek to correct here the earlier suggestion that the complex was the *bis*-triphosphine complex. The reactions of (Ph₃P)₃RhH with Ph₃P and the new reactions reported for it and for (Ph₃P)₄RhH are in no way affected by these further studies. Incidentally, the structure of (Ph₃P)₄RhH · ½ C₆H₆ has now been reported by Baker and Pauling [3]. The four phosphorus atoms form a regular tetrahedron about the Rh(I) atom.

Received November 20, 1969

[1] Ilmaier, B., Nyholm, R. S.: *Naturwissenschaften* **56**, 415 (1969). — [2] Keim, W.: *J. Organometall. Chem.* **8**, 25 (1967). — [3] Baker, R. W., Pauling, P.: *Chem. Comm.* (1969) (in press).

Strukturisomerie bei Halogen-alkanphosphonsäure-dihalogeniden

G. JONAS und R. SCHLIEBS

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

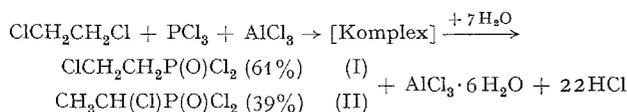
Professor Dr. Kurt Hansen zum 60. Geburtstag gewidmet

Alkylchloride liefern in Gegenwart stöchiometrischer Mengen AlCl₃ mit PCl₃ Alkan-orthophosphonsäure-tetrachlorid/Aluminiumchlorid-Komplexe [1–3], die durch Hydrolyse mit berechneten Mengen kalten Wassers [2] oder eiskalter Salzsäure [4] in Alkanphosphonsäure-dichloride übergeführt werden können:



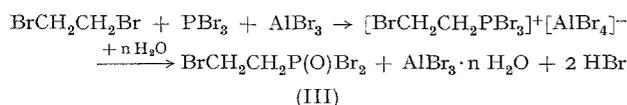
Bei polyfunktionellen Alkylchloriden wie Dichlor-, Trichlor- und Tetrachlor-methan, 1,1-Dichloräthan, aber auch 1,2-Dichloräthan reagiert jeweils nur ein Chloratom [2]. Aus gesättigten primären Alkylchloriden mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen entstehen unter den Bedingungen der Reaktion durch Isomerisierung Alkanphosphonsäure-dichloride mit dem Phosphorrest sowohl am primären wie am sekundären Kohlenstoffatom [5–6].

Es wurde nun gefunden, daß bei der beschriebenen Reaktion [2] von 1,2-Dichloräthan mit PCl₃ und AlCl₃ und nachfolgender Hydrolyse neben dem erwarteten β-Chloräthan-phosphonsäure-dichlorid (61%) α-Chloräthan-phosphonsäure-dichlorid (39%) anfällt, das nur durch Isomerisierung während der Reaktion entstanden sein kann:



L. MAIER kam bei unabhängig durchgeführten Versuchen zu analogen Ergebnissen [7]. Bei der Umsetzung [2] von 1,1-Dichloräthan mit PCl₃ und AlCl₃ und nachfolgender Hydrolyse entsteht ausschließlich II.

Setzt man bei der zum Isomerengemisch I und II führenden Reaktion die entsprechenden Bromverbindungen ein, so entsteht in 45%iger Ausbeute nur das dem Isomeren I entsprechende β-Bromäthan-phosphonsäure-dibromid (III), Kp 94°C/4 mm. Allerdings ist zu bemerken, daß im Gegensatz zur Reaktion der Chlorverbindungen die Umsetzung exotherm verläuft, z. B. tritt im 0,7 molaren Ansatz Selbsterwärmung auf 60°C nach Vereinigung der Komponenten ein. Die Reaktion wird durch einstündiges Erhitzen der Reaktanten zu Ende geführt.



1 H-NMR: (60 MHz, ca. 20%ige Lsg. in CCl₄; i. TMS als Standard; Meßtemp. 35°C).

I: A₂B₂X-System: 2 Multipletts, nicht 1. Ordnung auflösbar.

II: 2 Dubletts: δ(CH₃CHXP) = -118 Hz; 2 Quartetts: δ(CH₃CHXP) = -283 Hz; J(¹H-C-C-¹H) 7,5 Hz; J(¹H-C-C-³¹P) 26,0 Hz; J(¹H-C-³¹P) 2,5 Hz
Flächenverhältnis 3,1:1.

III: A₂B₂X-System: 2 Multipletts, nicht 1. Ordnung auflösbar.

Eingegangen am 30. Juni und 21. Juli 1969

[1] E. P 707 961 (1948). — [2] KINNEAR, A. M., u. E. A. PERREN: *Soc.* **1952**, 3437. — [3] CLAY, J. P.: *J. org. chem.* **16**, 892 (1951). — [4] CROFTS, P. C., and G. M. KOSOLAPOFF: *JACS* **75**, 3379 (1953). — [5] HOUBEN-WEYL: Bd. XII/1, 396. Stuttgart 1963. — [6] MAIER, L.: *Helv. Chim. Acta* **48**, 1191 (1965). — [7] MAIER, L.: *Helv. Chim. Acta* (im Druck).

Phosphat-, arsenat- und vanadat-haltige Quarz- und Rutil-Mischphasen des GeO₂

F. HUND

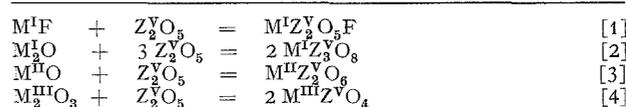
Anorganisch-Wissenschaftliches Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Werk Krefeld-Uerdingen

Herrn Professor Dr. K. Hansen zum 60. Geburtstag

GeO₂ kristallisiert im tetragonalen Rutil- [1], im hexagonalen Tiefquarz- [2] und im tetragonalen Tiefcristobalitgitter [3]. Trotz ihres um 46,5% größeren Volumens erhält man die über 1033°C thermodynamisch stabile Phase bei gewöhnlichen Darstellungsbedingungen bis zur Zimmertemperatur als metastabile Form. Mit den Erfahrungen in den heterotypen Mischphasen in Wirtsgittern mit Silika- [4], Rutil- [5] und Fluoritstruktur [6] wurden die mathematischen Gesetzmäßigkeiten bei der GeO₂-Mischphasenbildung abgeleitet und einfache Wege zur Darstellung der Rutilphase gefunden.

Tabelle

Einbaugleichungen für heterotype GeO₂-Mischphasen:



Einbaufähige Elemente:

M (I)	=	Li, Na, Cu
M (II)	=	Be, Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu
M (III)	=	B, Al, Ga, Mn, Fe, Cr
Z (V)	=	P, As, V

Als Katalysatoren, Halbleiter und Fluoreszenzpigmente geeignete phosphat-, arsenat- und vanadathaltige GeO₂-Mischphasen [7] bilden sich dann aus, wenn die in der Tabelle aufgeführten Einbaugleichungen eingehalten und die dort aufgeführten Elemente verwendet werden. Bei genügend langer Präparationszeit haben die heterotypen phosphat- und arsenathaltigen GeO₂-Mischphasen Tiefquarz- und die vanadat-haltigen Rutil-Struktur. In den heterotypen Silika [4]-Mischphasen konnten P⁵⁺, V⁵⁺ und As⁵⁺, in die heterotypen [5] Rutil-Mischphasen nur As⁵⁺ und V⁵⁺ bei Beachtung bestimmter Einbaugleichungen eingebaut werden. Nur beim Einbau von V⁵⁺ nach den hier erwähnten Einbaugleichungen wird die Rutil-Phase des GeO₂ leicht zugänglich.

Eingegangen am 18. September 1969

[1] Laubengayer, A. W., Morton, D. S.: *J. Amer. Chem. Soc.* **54**, 2303 (1932). — [2] Zachariasen, W.: *Z. Krist.* **67**, 226 (1928). — [3] Boehm, H.: *Naturwissenschaften* **55**, 648 (1968). — [4] Hund, F.: *Z. anorg. allg. Chem.* **321**, 1 (1963). — [5] Hund, F.: *Angew. Chem.* **74**, 23 (1962). — [6] Hund, F.: *Ber. dtsh. Keram. Ges.* **42**, 251 (1965). — [7] DBP 1 246 686 v. 7. 12. 67/22. 9. 62, Farbenfabriken Bayer AG.

Phasenbildungen von Lysolezithin bei Gefrierätzung

C. RUSKA

Institut für Biophysik und Elektronenmikroskopie der Universität Düsseldorf

Lysolezithin-Wasser-Systeme haben sich bei der Untersuchung mit dem Negativ-Kontrastverfahren als besonders geeignet zur Darstellung verschiedener Phasen erwiesen [1]. Im Gegensatz zu Lezithin, in dem bei der Gefrierätzung nur selten bimolekulare Schichtpackungen mit zusätzlichen