

chluß wird vom Silberhalogenid getrennt und zur klaren Lösung Äther im Überschuß gegeben. Dabei fällt das Salz des positiven Halogen-Kations in Form farbloser Kristalle aus, die durch Filtration von der Lösung getrennt und nach Waschen mit Äther über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet werden. Diese dargestellten Verbindungen sind im Acetonitril gute Elektrolyte. Von den genannten Salzen sind die  $\text{Jod}^+$ -Salze stabiler als die  $\text{Brom}^+$ -Salze. Die beiden Hexafluoroantimonate sind sowohl thermisch als auch gegen Luftfeuchtigkeit am beständigsten, während sich die Fluorsulfonate meist schon beim Umkristallisieren zersetzen.

Es lassen sich nach einem etwas modifizierten Verfahren auch Salze mit positiv einwertigen Chlor- sowie Pseudohalogen-Kationen (z. B.  $\text{CN}^+$ ) darstellen, wobei an Stelle der bisher verwendeten Amine auch Triphenylphosphin, Triphenylamin,  $\text{AsF}_3$  usw. als Liganden fungieren können.

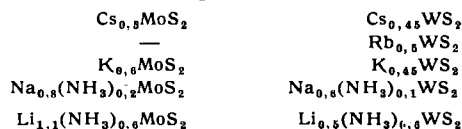
Eingegangen am 17. November 1958 [Z 722]

<sup>1)</sup> H. Carlsohn, Habilitationsschrift, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1932. — <sup>2)</sup> M. I. Uschakow u. W. O. Tschistow, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 824 [1935]. — <sup>3)</sup> Vgl. auch J. chem. Physics 21, 1407 [1953]; Z. Elektrochem. 57, 73 [1953] u. Acta Crystallogr. 7, 665 [1954].

## Einlagerungsverbindungen von Alkali- und Erdalkalimetallen in Molybdän- und Wolframsulfid

Von Prof. Dr.-Ing. W. RÜDORFF und Dipl.-Chem. H. H. SICK  
Chemisches Institut der Universität Tübingen

Molybdän- und Wolframsulfid reagieren im festen Zustand leicht mit den in flüssigem Ammoniak gelösten Alkalimetallen. Aus Lösungen, die das Alkalimetall im Überschuß enthalten, konnten nach Filtration, Auswaschen mit flüssigem Ammoniak und Entfernen des anhaftenden  $\text{NH}_3$  im Vakuum bei Zimmertemperatur schwarze einheitliche Alkali-Molybdänsulfid- bzw. -Wolframsulfid-Verbindungen isoliert werden:



Der Gehalt an Alkalimetall liegt bei den  $\text{MoS}_2$ -Präparaten stets etwas höher als bei den  $\text{WS}_2$ -Verbindungen. Während die K-, Rb- und Cs-Verbindungen  $\text{NH}_3$ -frei sind, enthalten die Na- und die Li-Verbindungen noch Ammoniak, das auch im Vakuum nicht abgegeben wird.

Wie mit den Alkalimetallen reagieren die beiden Sulfide auch mit in flüssigem Ammoniak gelösten Erdalkalimetallen zu  $\text{NH}_3$ -haltigen Erdalkali-metallsulfiden, z. B.  $\text{Ca}_{0,2}(\text{NH}_3)_{0,6}\text{WS}_2$ .

Alle Verbindungen sind äußerst feuchtigkeits- und luftempfindlich. Die K-, Rb- und Cs-Verbindungen verglimmen an der Luft. Mit Wasser wird in lebhafter Reaktion Wasserstoff, der nur geringe Mengen von  $\text{H}_2\text{S}$  enthält, entwickelt und das Metallsulfid,  $\text{MeS}_2$ , zurückgebildet. Beim Erhitzen im Vakuum wird das aufgenommene Alkalimetall nicht mehr abgegeben. Schon bei 100°C macht sich eine Zersetzung der Präparate bemerkbar, die schließlich zu  $\text{MeS}_2$  und einer neuen Verbindung führt (vermutlich Alkalithiometallat(III),  $\text{KMcS}_2$ ). Die genannten Verbindungen sind Einlagerungsverbindungen, in denen zwischen die  $\text{MeS}_2$ -Schichtpakete, wie sie in den Gittern der reinen Sulfide vorliegen, Schichten von Alkali- bzw. Erdalkalimetallatomen eingelagert sind. Der Mo-Mo- bzw. W-W-Abstand der Schichten nimmt nur geringfügig zu (von 3,15 Å bis auf maximal 3,25 Å), dagegen vergrößert sich der Abstand zwischen den  $\text{MeS}_2$ -Schichtpaketen beträchtlich. So betragen die Identitätsperioden in Richtung der c-Achse (senkrecht zu den Schichten) für die Kalium-, Rubidium- bzw. Cäsium-Wolframsulfid-Verbindungen 16,38 bzw. 17,19 bzw. 17,88 Å, gegenüber 12,35 Å im reinen  $\text{WS}_2$ . Die Vergrößerung der Identitätsperiode um rund 2 Å für je eine eingelagerte Kalium-Schicht entspricht recht genau der Zunahme des Schichtebenenabstandes im Graphit-Gitter bei Einlagerung von Kalium (von 3,35 Å auf 5,45 Å). Wie bei den Alkali- und Alkaliammin-Graphit-Verbindungen<sup>1, 2)</sup> dürfte auch bei diesen Einlagerungsverbindungen eine polare Form  $\text{K}^+(\text{MeS}_2)^-$  an der Bindung beteiligt sein.

Auch andere in Schichtengittern kristallisierende Disulfide und Diselenide wie  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{ReS}_2$ ,  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  geben entspr. Verbindungen. Dagegen reagieren nicht die im NiAs-Typ kristallisierenden Sulfide wie z. B.  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ .

Eingegangen am 17. Dezember 1958 [Z 724]

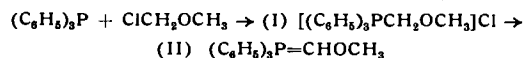
<sup>1)</sup> W. Rüdorff u. E. Schulze, Z. anorg. allg. Chem. 277, 156 [1954]. — <sup>2)</sup> W. Rüdorff, E. Schulze u. O. Rubisch, ebenda 282, 232 [1955].

## Eine neue Aldehyd-Synthese

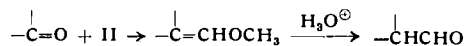
Von Prof. Dr. G. WITTIG und Dr. E. KNAUSS

Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Unter diesem Titel beschrieb soeben S. G. Levine<sup>1)</sup> die Reaktion:



Er hat II mit Carbonyl-Verbindungen gemäß:



zu Vinyläthern kondensiert und sauer zu ihren Aldehyden hydrolysiert.

In Fortsetzung unserer Phosphin-methylen-Untersuchungen<sup>2)</sup> haben wir im Oktober 1958 ebenfalls I synthetisiert — mit dem gleichen Ziele, daraus durch Umsetzung mit Aldehyden und Ketonen und durch säurekatalysierte Hydrolyse Aldehyde zu gewinnen. Benzophenon lieferte dabei in 83% Ausbeute die neue Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CHOCH}_3$  vom Kp 104–105°C (<10<sup>-2</sup> Torr); Fp 37°C. Sie ließ sich nur nach längerem Kochen mit Säure in den erwarteten Diphenyl-acetaldehyd überführen.

Dagegen konnte das aus Benzaldehyd nach demselben Verfahren zugängliche Methoxy-styrol,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{OCH}_3$ , leicht zum Phenyl-acetaldehyd umgewandelt werden. Da aber die Ausbeute an Methoxy-styrol — stets beim Molverhältnis 1:1 der Partner — sowohl bei Einwirkung von ätherischem Phenyllithium wie von alkoholischem Natrium-äthylat auf I die Ausbeute von 40% nicht überschritt, sehen wir uns genötigt, die neue Reaktion auf breiter Basis zu studieren.

Eingegangen am 9. Januar 1959 [Z 725]

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 80, 6150 [1958]. — <sup>2)</sup> I. Mittell. G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 [1954]; II. Mittell. G. Wittig u. W. Haag, ebenda 88, 1654 [1955]; III. Mittell. G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 1959, im Erscheinen.

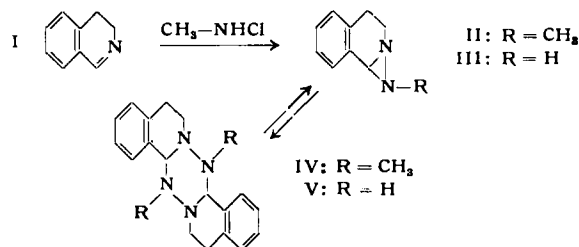
## Neue Synthesen des C—N—N-Dreiringes

Von Dr. ERNST SCHMITZ

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften Berlin-Adlershof

Der C—N—N-Dreiring (Diaziridin) konnte bisher nur aus Azodicarbonyl-Verbindungen und aliphatischen Diazo-Verbindungen<sup>1)</sup> erhalten werden. Folgende Reaktionen führen ebenfalls zum Diaziridin-Ring:

1. 3,4-Dihydro-isochinolin (I) reagiert in wäßrig-methanolischer Lösung mit N-Chlor-methylamin unter HCl-Abspaltung zu II (Kp<sub>10</sub> 111,5–113°C, Ausb. 50% d.Th.). Entsprechend entsteht aus 7-Methyl-3,4-dihydro-isochinolin ein kristallisiertes Diaziridin vom Fp 68,5–70°C. Der Dreiring wird von verd. Säuren schon in der Kälte momentan gespalten, beim Neutralisieren fällt als Dimerisierungsprodukt von II das Tetrazin IV aus (Fp 226°C). Die Struktur von IV ist durch Synthese aus 2-[β-Chloräthyl]-benzaldehyd und Methylhydrazin gesichert.



2. Das Diisochinolino-tetrazin-Derivat V<sup>2)</sup> geht beim Fp (ca. 250°C) unter Halbierung des mittelständigen Sechsrings in das Diaziridin III über (Fp 72°C, Ausb. 10–30% d.Th.). Die Konstitution von III folgt unter anderem aus der quantitativ möglichen Rückverwandlung in V und dem IR-Spektrum, das keine C=N-Bande zeigt.

Eingegangen am 19. Dezember 1958 [Z 723]

<sup>1)</sup> Ernst Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 3001 [1914]. — <sup>2)</sup> E. Schmitz, Chem. Ber. 91, 1495 [1958].