

am 25. Mai 1960

*F. R. HEIN, Jena: Neue Beiträge zur Chemie der Chromorganoverbindungen<sup>1)</sup>.*

Bei metallorganischer Einwirkung auf Chromhalogenide und dergl. entstehen zuerst stets echte Chromorgano-Verbindungen, die anschließend in noch ungeklärter Weise z. T. in ein Gemisch von Aromatenkomplexen  $(ArH)_2Cr$  übergehen. Die Reaktion von *Natta*  $TiCl_4 + C_6H_6 + AlCl_3 \cdot Al \rightarrow C_6H_6AlCl_2 \cdot TiCl_3$

lässt vermuten, daß auch bei der reduzierenden *Friedel-Crafts-Synthese* der Chromaromatenkomplexe intermedial echte Chromorgano-Verbindungen gebildet werden.

Es wurden die Besonderheiten des Komplexes  $Li_3Cr(C_6H_5)_6$  gezeigt, der nicht nur aus Chrom(III)-halogeniden und entspr. Komplexen, sondern auch bei der Einwirkung von Lithium-phenyl auf Chrom(II)-salze entsteht. Auch substituierte Benzol-Reste geben die Komplexart  $Li_3CrAr_6$ , und nur bei o-Substitution werden infolge sterischer Hinderung Abweichungen wie  $Cr^{II}(C_6H_4O)_2Li_2 \cdot LiBr \cdot 3$  Ae beobachtet.

$NaC_6H_5$  ergab einen anderen blaugrünen Typ  $Na_2Cr(C_6H_5)_6 \cdot 3$  Ae, dessen Analogon  $Li_2Cr(C_6H_5)_6 \cdot 3$  Ae bei der Einwirkung von Glykoläther auf das gelbe  $Li_3Cr(C_6H_5)_6$  erhalten wurde. Gegenstücke zum  $Li_3Cr(C_6H_5)_6$  sind das  $Li_3Mo(C_6H_5)_6$ , das  $Li_3W(C_6H_5)_6$  (*Funk*) und das  $Li_4V(C_6H_5)_6$  (*Kurras*).

$Li_3Cr(C_6H_5)_6$  gibt mit molekularem Wasserstoff und Deuterium Komplexhydride wie  $Li_3CrD(C_6H_5)_6$ , die nach allem den Wasserstoff am Chrom fixiert enthalten, wofür auch die Reaktion des  $(C_6H_5)_3Cr \cdot 3$  THF mit  $H_2$  spricht.

Näher charakterisiert wurde das elektrochemische Verhalten der Chromaten-Komplexe, die trotz ihrer scheinbar relativ edlen Natur durch  $Cr^{2+}$ -Ionen nur langsam und nur bei Überschuß vollständig reduziert werden. Während das  $(C_6H_5)_3Cr^+CO$  leicht in  $(C_6H_5)_3Cr^0$  übergeht, setzt sich dieses aber mit  $Fe(CO)_5$  zum  $[(C_6H_5)_3Cr^0]_2Fe_4(CO)_{13}$  um.

Die Neigung zur Elektronenabgabe erscheint am auffälligsten gegenüber  $AlCl_3$  und  $BF_3$ , die in Benzol unter Bildung von  $(C_6H_5)_3CrAlCl_4$  bzw. des entspr. Tetrafluoroborates reduziert werden, obwohl in Wasser das Al das Kation  $(C_6H_5)_3Cr^+$  zum Nullkomplex entlädt. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Tendenz des  $(C_6H_5)_3Cr^+$  zur Disproportionierung, die speziell durch Basen gefördert u. a. stets zum  $(C_6H_5)_3Cr^0$  führt.

Erwähnt wurden die Verdrängungsreaktionen, die in Gegenwart von  $AlCl_3$  z. B. vom  $C_6H_5CrC_6H_5C_6H_5$  durch Umsatz mit Diphenyl geradezu gleichgewichtsmäßig zum  $(C_6H_5)_2Cr$  führen.

Merkwürdig ist, daß  $HCl$  in  $C_6H_6$  das  $(C_6H_5)_3Cr^0$  in das Salz  $(C_6H_5)_3Cr^+Cl^-$  [ $Cr^{II}Cl_3$ ] umwandelt. [VB 322]

<sup>1)</sup> Vorgetragen in Ludwigshafen am 11., in Hamburg am 17. Mai 1960.

**Aachen**

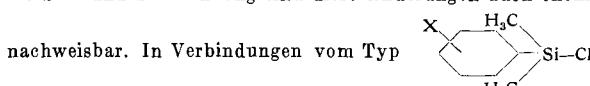
am 24. Mai 1960

*H. KRIEGSMANN, Dresden: Einige spektroskopische Aussagen zu Problemen der Silicium-Chemie.*

Die Raman- und IR-Spektren von etwa 100 vorwiegend methylierten Silicium-Verbindungen wurden analytisch, strukturell und bindungstheoretisch ausgewertet.

Die Gruppierungen  $(CH_3)_2Si-$ ,  $(CH_3)_2Si=$ ,  $CH_3Si=$  und auch solche Gruppen, in denen  $CH_3$  partiell durch H ersetzt ist, unterscheiden sich in ihren SiC-Valenz- und  $CH_3$ -rocking-Schwingungen. In den Polysiloxanen können die Schwingungsfrequenzen des SiOSi-Gerüsts gut von den übrigen Schwingungen getrennt werden. Vor allem aus den SiOSi-Schwingungen kann man deutlich erkennen, ob geradkettige, ringförmige, verzweigte oder vernetzte Siloxane vorliegen. Die SiH-Frequenzen in den Siloxan-Spektren geben darüber Aufschluß, ob der Wasserstoff endständig, mittelständig oder an einer Verzweigungsstelle gebunden ist. Die Polymethyl-siloxan-, silazan- und silthian-Ringe sind teils eben, teils gewellt gebaut<sup>1)</sup>. Es besteht eine enge Beziehung zwischen den durch die Ringstruktur bestimmten Winkeln am O, N bzw. S und dem chemischen Verhalten der Ringe.

Die Valenzkraftkonstanten zeigen, daß die Bindungen des Siliciums mit stärker elektronegativen Elementen  $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Doppelbindungsanteile haben<sup>2)</sup>. Elektronegative Substituenten wirken auf vom gleichen Si-Atom ausgehende Bindungen verstärkt<sup>2)</sup>. Dies wurde für die  $SiH$ -,  $SiC$ -,  $SiCl$ -,  $SiO$ - und  $SiN$ -Bindung gezeigt. Für die  $SiO$ - und  $SiN$ -Bindung sind diese Änderungen auch chemisch



bzw. den entsprechenden Disiloxanen mit  $X=F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  in para- und meta-Stellung hat X ebenfalls einen verhältnismäßig starken Einfluß auf die  $SiCl$ - bzw.  $SiOSi$ -Bindung. Auch Assoziationseffekte sind aus dem Spektren erkennbar. So ist die Verdampfungswärme der Methylchlorsilane um so größer, je größer die Differenz zwischen der  $SiCl$ -Valenzschwingung im gasförmigen und flüssigen Zustand ist. Die etwa gleichen Siedepunkte von  $(CH_3)_3SiOH$  und  $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$  erklären sich daraus, daß das Silanol über Wasserstoff-Brücken, das Siloxan jedoch nur durch Wechselwirkung des Sauerstoffs mit dem Silicium der Nachbarmoleküle assoziiert. [VB 335]

<sup>1)</sup> H. Kriegsmann, Z. anorg. allg. Chem. 298, 231, 233 [1958]; H. Kriegsmann u. H. Clauß, ebenda 300, 210 [1959].

<sup>2)</sup> H. Kriegsmann, ebenda 299, 138 [1959].

## Rundschau

Einen Pyridin-Aromatenkomplex sowie Jodo-pentacarbonylmetallate von Metallen der 6. Nebengruppe stellten E. O. Fischer und K. Öfele dar. Pyridin (Pyr) liefert mit  $Cr(CO)_6$  nur Komplexe des Typs  $Pyr_nCr(CO)_{6-n}$ , in denen Pyridin über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an Cr gebunden ist. Blockiert man das freie Elektronenpaar durch eine Lewis-Säure, so wird diese bei Umsetzung mit  $Cr(CO)_6$  unter Bildung der Pyridin-Komplexe mit  $Me-N$ -Bindung abgespalten. Mit  $N$ -Methyl-pyridiniumjodid und  $Cr(CO)_6$  erhält man orangerotes, kristallisiertes  $N$ -Methylpyridinium-jodo-pentacarbonyl-chromat(0) (I),  $Fp$  78 bis 80 °C. Ebenso ließen sich die entspr. Molybdän- ( $Fp$  86 bis 87 °C) und Wolfram-Verbindung ( $Fp$  96 °C) herstellen. Erhitzt man I im Hochvakuum auf 130 °C, so bildet sich unter Jodwasserstoff-Abspaltung und Wanderung der Methyl-Gruppe an das benachbarte Kohlenstoff-Atom rotes, kristallisiertes  $\pi$ -Picolin-chrom(0)-tricarbonyl in geringer Ausbeute. (Chem. Ber. 93, 1156 [1960]). — Ko. (Rd 287)

Bei Ultrahochvakuumarbeiten stört die Durchlässigkeit des Glases für atmosphärisches He und für  $H_2$ ; die Größe der Behälter und die Ausheiztemperaturen sind beschränkt. Es werden deshalb Mehrschichtmaterialien vorgeschlagen. Eine Eisenmembran ist zwar für  $H_2$  durchlässig, nach Emaillierung war der Diffusionskoeffizient von  $H_2$  aber nicht mehr messbar; 450 °C Ausheiztemperatur wurden glatte vertragen. (H. L. Eschbach, R. Jaekel, Z. Naturforsch. 15a, 268 [1960]). — Hoe. (Rd 262)

Über die Gewinnung von Trinkwasser aus menschlichen Stoffwechselprodukten (Urin, Schweiß, Fäkalien) referierten kürzlich J. J. Konikoff und Mitarb. Die Arbeiten wurden im Hinblick auf längere Flüge in Raumschiffen unternommen, wo die Insassen von

Frischwasser abgeschnitten sind. Untersucht wurden Destillation, Filtration, Gefriertrennung, Ionenaustausch und Dialyse, einzeln und in Kombination miteinander. Diese Methoden erwiesen sich sowohl apparativ als auch in Bezug auf Wasserqualität als erfolglos. Geeignet erscheint hingegen ein „Vakuum-Pyrolyse“-Prozeß; durch Vakuumdestillation erhält man ein Kondensat, das außer den stark flüchtigen Produkten keine Verunreinigungen enthält. Die flüchtigen Produkte werden durch Pyrolyse zerstört und entfernt. Das so gewonnene Wasser war farb- und geruchlos, enthielt keine löslichen Bestandteile und entsprach den hygienischen Vorschriften für Trinkwasser. (137. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 7 T). — Gä. (Rd 235)

Die Bestimmung des Schwefel-Gehaltes von Erdölprodukten ist nach E. C. Schlüter jr., E. P. Parry und G. Matsuyama möglich, indem man den in der Probe enthaltenen Schwefel in Schwefelwasserstoff überführt und dessen Menge dann nach konventionellen Methoden maßanalytisch oder photometrisch bestimmt. Die Umsetzung zu Schwefelwasserstoff geschieht in einem Quarzrohr von 11 mm Durchmesser, das in einer Länge von etwa 17 cm mit Quarzkörnern von etwa 3 mm Durchmesser gefüllt ist, auf deren Oberfläche metallisches Nickel niedergeschlagen wurde, das als Katalysator dient. Die in einem Schiffchen aus Metall befindliche Analysensubstanz wird im Wasserstoff-Strom in die auf etwa 1200 °C beheizte Zone des Reaktionsrohres gebracht, der Gasstrom wird dann bei der gleichen Temperatur über die Katalysatorzone geleitet, wobei der Schwefel in  $H_2S$  umgesetzt wird. Die als Folge von Crack-Vorgängen auftretende Kohlenstoff-Abscheidung in der Katalysatorzone kann weitgehend verhindert werden, wenn der Wasserstoff vorher durch eine auf 60–90 °C erhitze Waschflasche