

trationen in Schmelzen sowie bei extremen Temperaturänderungen erlaubt, kleines Volumen und bessere Titerkonstanz fester Titratorkugeln sowie Vermeidung einer Verdünnung während der Titration.

Über eine Wolfram-Wasserstoff-Verbindung

Brigitte Sarry und M. Dettke, Berlin [25]

Benzolische Lösungen von $W(C_6H_5)_4(LiC_6H_5)_2 \cdot 3(C_2H_5)_2O$ (56) nehmen bereits unter Normalbedingungen 2 H_2 (pro W) auf. Durch Zusatz von Cyclohexan kann das Reaktionsprodukt ausgefällt und in reiner Form als schwarzes, pyrophores, äußerst hydrolyseempfindliches Pulver der Zusammensetzung $WH(LiC_6H_5)_2$ (57) isoliert werden. LiH entsteht bei der Hydrierung nicht.

Die Formel von (57) konnte wie folgt sichergestellt werden: Hydridwasserstoff: Durch Protolyse und bei thermischer Zersetzung bis 200 °C wird 1 H abgegeben. Oberhalb 245 °C setzt eine zweite H_2 -Abgabe ein, hervorgerufen durch Crackung der organischen Substanz.

Phenyl: Bei sehr vorsichtiger Protolyse wird der Phenylrest quantitativ als Benzol abgespalten. Gaschromatographisch werden 2 C_6H_6 gefunden.

Li: Die stark alkalische Hydrolyselösung zeigt bei acidimetrischer Titration pH-Sprünge bei 2 und 3 Äquivalenten Säure. Sie entsprechen der Neutralisation von LiOH bzw. WOH. Auch die flammenphotometrische Bestimmung ergibt 2 Li.

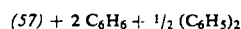
(57) ist diamagnetisch, was auf Spinabsättigung durch Dimerisierung hinweist, während die Unlöslichkeit der einmal in fester Form isolierten Verbindung auf eine noch weitere Polymerisierung schließen läßt.

Ätherische Lösungen von (56) nehmen gleichfalls H_2 auf, jedoch stufenweise, zuerst reproduzierbar 1 H_2 , dann nach längerer Zeit in zweiter Reaktion unreproduzierbar noch bis zu 1,5 H_2 . Daraus ist auf folgenden Verlauf der Hydrierung zu schließen:

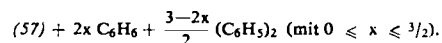
1. Stufe (in C_6H_6 und Äther): $(56) + H_2 \rightarrow$



2. Stufe a) (in C_6H_6): $WH(C_6H_5)_3(LiC_6H_5)_2 + H_2 \rightarrow$



b) (in Äther): $WH(C_6H_5)_3(LiC_6H_5)_2 + x H_2 \rightarrow$



Konduktometrische Titrations in flüssigem Ammoniak

Peter W. Schenk, K. Huste und E. Tulhoff, Berlin

Eine Titrationsapparatur für das Arbeiten in verflüssigten Gasen wurde beschrieben und über Leitfähigkeitstitrationsen mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak berichtet. Einige Solvolysereaktionen wurden untersucht, so die des Tetraschwefeltetraimids, des Tetraschwefeltetranitrids sowie einiger Schwefelhalogenide. Aus den Titrationskurven, die beim $S_4N_4H_4$ scharfe Knickpunkte bei 1, 2, 3, 4, 5 und 8 Molen $KNH_2/S_4N_4H_4$ zeigte, konnten Schlüsse auf den Verlauf der Solvolyse gezogen werden, die zu dem schon von Meuwesen beschriebenen $S(NHK)_2$ führt. Beim S_4N_4 wurden Knickpunkte bei 2, 4 und 6 Molen KNH_2/S_4N_4 gefunden. Sie lassen sich entsprechend dem erstmalig von Ruff und Geisel diskutiert und später durch Becke-Goehring und Mitarbeiter bestätigten Solvolyseeschema deuten.

Ammonolyseuntersuchungen an Halogeniden von Zn, Cd, Hg, V, Ti, Mn und Ce ergaben, daß sich bei Zn und Cd Amide

[25] Unter experimenteller Mitarbeit von H. Großmann.

und Amidometallate bilden. Analog verläuft die Titrationskurve beim $HgCl_2$. Bei VBr_3 entspricht der erste Knick dem bereits bekannten VBr_2NH_2 . Weitere Knicke entsprechen dem Imid $VNHNH_2$ (oder $V_2(NH)_3$) und dem Kaliumvanadium(III)-imid. Bei $TiCl_4$ entspricht der erste Knick dem $TiCl(NH_2)_3$ oder $TiClNHNH_2$. Aus VCl_4 entsteht VCl_2NH . Weitere Knickpunkte entsprechen den Amidon oder Imiden und den Imido- oder Amidometallaten. Im Falle von Mn^{4+} und Ce^{4+} werden mehrere Solvolyseprodukte mit verschiedenem Halogengehalt beobachtet.

Einwirkung von Chlortrifluorid auf organische Verbindungen

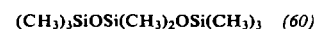
G. Schiemann, K. Bromme, B. Cornils und M. Kühnhold, Hannover

In einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur konnten aromatische Kohlenwasserstoffe mit ClF_3 in der Gasphase fluoriert werden. Englische Autoren hatten mit ClF_3 im wesentlichen nur Addition zu Fluor- und Chloreyclohexan-Derivaten erreichen können, und zwar bei Verdünnung mit CCl_4 . Durch Einwirkung der Komponenten, die zusammen mit Stickstoff als inertem Verdünnungsgas in einer Düsenanordnung mit Geschwindigkeiten von 50 bis 100 m/sec am Kopf des senkrecht angeordneten Reaktors nach unten eingeblasen wurden, wurden Ausbeuten bis 50 % an halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen erzielt. Nichtaromatische Verbindungen wurden nur in untergeordneter Menge festgestellt, wobei die gaschromatographische Analyse schnellen Aufschluß über die entstandenen Reaktionsprodukte gab. Temperaturprofile im Reaktor wurden sorgfältig ausgemessen. Bei Aromaten wurden Temperaturen zwischen 60 und 300 °C untersucht. Auch eine Addition an Äthylen ergab einwandfrei fluorhaltige Endprodukte, von denen sym. Fluorchlor-äthan als Hauptprodukt (in etwa 50 % Ausbeute bez. auf Äthylen) entstand.

Das Oktamethylsiloxalanat-anion, ein Isosteres des Octamethyltrisiloxans

H. Schmidbaur, Marburg

Natrium- oder Kaliumtrimethylsilanolat spalten das viergliedrige Ringsystem des bis-Pentamethyl-siloxalans [26] bereits bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion, und aus den inerten organischen Lösungsmitteln scheiden sich in guten Ausbeuten schön ausgebildete Kristalle eines Natrium-(58) bzw. Kalium-oktamethyl-disiloxalanats (59) ab. Dem Anion müssen auf Grund seiner Isosterie mit dem ungeladenen Octamethyltrisiloxan (60) besondere Bindungsverhältnisse zukommen, die denen in Organosiloxanen weitgehend entsprechen. Die Bildung eines durchgehend $d_{\pi}p_{\pi}$ -stabilisierten $Si-O-Al-O-Si$ -Gerüsts verleiht den neuen Verbindungen ungewöhnliche Eigenschaften.



(58), (Fp = 215 °C), und (59), (Fp = 125 °C), lösen sich rasch und unzersetzt in Wasser und werden nur langsam unter Bildung von CH_4 , NaOH, $Al(OH)_3$ und $(CH_3)_3SiOH$ hydrolysiert. Die NMR-Spektren ihrer wäßrigen Lösungen zeigen erwartungsgemäß 2 Protonensignale mit Flächenverhältnis 3:1 und $\Delta\nu = 1,30$ ppm. Nach Molekulargewichtsbestimmungen in siedendem Benzol ist (58) monomer, (59) dagegen dimer. Auch die stark verschiedene Löslichkeit der Salze in organischen Lösungsmitteln und charakteristische Unterschiede in den IR-Spektren weisen auf eine prinzipiell

[26] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. 84, 1069 (1962).

verschiedene Koordination der Alkalimetalle zum Anion hin. (58) und (59) sind nicht sublimierbar und verwittern rasch an feuchter Luft. In saurer wäßriger Lösung werden sie augenblicklich hydrolysiert [27].

Aufbau der Halogenide und Oxydhalogenide von Nb und Mo

H. G. Schnering und H. Wöhrle, Münster/Westf.

Um die Phasenbreite beim NbCl_3 [28] und die Bildung von Mischkristallen $\text{NbCl}_3/\text{NbOCl}_2$ [29] besser verstehen zu können, wurden die Kristallstrukturen von Nb_3Cl_8 , NbCl_4 , MoCl_3 , NbOCl_2 , NbO_2 und MoOCl_2 bestimmt. Ausgeprägte Fehlordnung und Zwillingsbildung erschweren die Untersuchungen. NbCl_4 bildet ein Fadengitter, während alle anderen Verbindungen Schichtengitter ähnlicher Bauart aufweisen.

				a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
Nb_3Cl_8 [30]	grün	hexagonal	$\text{P}\bar{3}\text{m}1$	6,744		12,27	
NbCl_4	braun	monoklin	$\text{C}2/\text{m}$	12,32	6,82	8,21	134
MoCl_3	schwarz	monoklin	$\text{C}2/\text{m}$	6,065	9,76	7,25	124
NbOCl_2	schwarz	monoklin	$\text{C}2$	12,79	3,93	6,70	105
NbO_2	schwarz	monoklin	$\text{C}2$	15,08	3,92	7,48	105
MoOCl_2	messing-farben	monoklin	$\text{C}2/\text{m}$	12,77	3,76	6,54	105

Im Prinzip handelt es sich bei allen Strukturen um dichteste Anionenpackungen, in deren Oktaederlücken die Me-Teilchen untergebracht sind. Hervorstechendes Merkmal ist in allen Fällen das Auftreten von verkürzten Me-Me-Abständen (2,78; 3,06; 2,76; 3,14; 3,16; 2,96 Å), die auf Me-Me-Bindungen deuten. Im Nb_3Cl_8 sind sogar Nb_3 -Gruppen vorhanden (vgl. $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ [31]). Die Auffassung, daß sich durch Überlappung von d-Orbitalen benachbarter Me-Teilchen Bindungen vom σ -Typ ausbilden, wird gestützt durch die Beobachtung, daß sich Me-Me-Paare nur dann bilden, wenn den Me-Teilchen eine Oktaederkante, nicht aber eine Oktaederfläche (Ti_3 -Typ [32]) gemeinsam ist. Auf dieser Grundlage läßt sich das anomale magnetische Verhalten der Verbindungen verstehen (Nb_3Cl_8 : 1,83 B.M./Mol; NbCl_4 , NbOCl_2 , NbO_2 : unmagnetisch; MoCl_3 , MoOCl_2 : μ_{eff} zwischen 0,30 und 0,50), insbesondere auch die völlige Verschiedenheit von MoCl_3 und MoBr_3 (Ti_3 -Typ) [33].

Aus den metrischen Verhältnissen zwischen Nb_3Cl_8 , NbCl_4 und NbOCl_2 lassen sich Vorstellungen über die Bauprinzipien im Phasengebiet NbCl_3 und im Mischkristallgebiet $\text{NbCl}_3/\text{NbOCl}_2$ gewinnen. Nach Aussage von ausführlichen Modellrechnungen läßt sich die Phase „ NbCl_3 “ als beschränktes Mischkristallgebiet $\text{Nb}_3\text{Cl}_8/\text{NbCl}_4$ auffassen.

Die Systeme Alkalichlorid-Chrom(II)-chlorid

H. J. Seifert, Gießen

Durch Differentialthermoanalyse wurden die Zustandsdiagramme der Systeme Alkalichlorid- CrCl_2 ermittelt. Mit Kalium-, Rubidium- und Cäsiumchlorid bildet Chrom(II)-

[27] Vgl. auch H. Schmidbaur u. M. Schmidt, *Angew. Chem.* 74, 589 (1962); H. Schmidbaur, *ibid.* 75, 137 (1963).

[28] H. Schäfer u. K. D. Dohmann, *Z. anorg. allg. Chem.* 300, 1 (1959).

[29] H. Schäfer, E. Sibbing u. R. Gerken, *Z. anorg. allg. Chem.* 307, 163 (1961).

[30] H. G. v. Schnering, H. Wöhrle u. H. Schäfer, *Naturwissenschaften* 48, 159 (1961).

[31] W. H. McCarroll, L. Katz u. R. Ward, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 5410 (1957).

[32] E. Holze, Dissertation Universität Münster 1957; H. G. Schnering, unveröffentlicht.

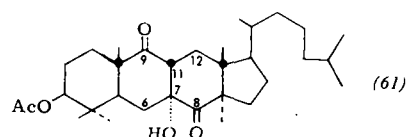
[33] D. Babel, persönliche Mitteilung; W. Klemm u. H. Steinberg, *Z. anorg. allg. Chem.* 227, 193 (1936); P. W. Smith u. L. Pauling, *Chem. and Ind.* 1960, 259.

chlorid je zwei Verbindungen vom Typ M_2CrCl_4 und MCrCl_3 , die bis auf das Cs_2CrCl_4 kongruent schmelzen. Im System $\text{NaCl}-\text{CrCl}_2$ tritt als einzige Verbindung das inkongruent schmelzende Na_3CrCl_5 auf. LiCl vermag bis zu 40 Mol-% CrCl_2 zu lösen. Die Mischkristalle zerfallen bei niedriger Temperatur. Eine merkliche Löslichkeit von LiCl in CrCl_2 wurde nicht festgestellt. Die Verbindungen vom Typ MCrCl_3 kristallisieren in perowskit-ähnlichen Strukturen. Ihre Stabilität nimmt von der Cs- zur K-Verbindung hin ab, was auf die größer werdende Differenz der Radien des Chlorid- und Alkali-Ions zurückzuführen ist. Im Gegensatz zum CsCuCl_3 und zu den binären Chrom(II)-halogeniden sind im CsCrCl_3 alle $\text{Cr}^{2+}-\text{Cl}^-$ -Abstände gleich groß. Die Koordinationszahl des Chroms im Cs_2CrCl_4 ist 6, während in der analogen Cu-Verbindung tetraedrische Koordination vorliegt. Für diesen Wechsel dürften die Unterschiede in der polarisierenden Wirkung der Übergangsmetall-Ionen maßgebend sein.

Darstellung von linear anellierten Steroidanalogen aus Lanosterin

G. Snatzke, A. Nisar und H. -W. Fehlhaber, Bonn

Δ^8 -Lanosten-3 β -ol-acetat wird von RuO_4 zum 8.9-seco-8.9-Diketon aufgespalten, das bei der Kondensation mit HCl in Eisessig ein B-nor-C-homo-Derivat gibt. Erneute Sprengung der Doppelbindung mit RuO_4 liefert ein 8.9-seco-7.8.9-Triketon, welches auch aus dem Δ^8 -Lanosten-3 β -ol-7-on-acetat erhalten werden kann, und das sehr leicht in das 8(9 \rightarrow 11)9(8 \rightarrow 7)diabeo-Lanosten-3 β ,7 α -diol-8.9-dion-3-monoacetat (61) übergeführt wird. Die 7 α -Stellung des einen



Hydroxyls folgt aus dem IR-Spektrum (keine H-Brücke zum benachbarten Keton). Mit Thionylchlorid in Pyridin erhält man in glatter Reaktion das Δ^6 -En-8.9-dion, das durch Einwirkung von HCl in Eisessig zum durchgehend konjugierten $\Delta^{7(11)}$ -En-8.9-dion umgelagert werden kann. In diesem ist die Doppelbindung durch Zink in Eisessig reduzierbar.

Zur Darstellung der Silylazide [34]

W. Sundermeyer, Göttingen

Die Darstellung der Reihe der Organoazidosilane $\text{R}_x\text{Si}(\text{N}_3)_4-x$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $x = 3, 2, 1$) gelang auf zwei Wegen:

Umsetzung der Methylchlorsilane mit Natriumazid in geschmolzenen Salzen als Lösungsmittel;

Umsetzung von so dargestelltem Trimethylazidosilan mit Organochlorsilanen in Gegenwart von Aluminiumchlorid als Katalysator (Substituentenaustausch). Weiterhin konnten erstmals gemischt halogen-pseudohalogen-substituierte Organosilane $\text{H}_3\text{CSiCl}_2\text{N}_3$, $\text{H}_3\text{CSiCl}(\text{N}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiClN}_3$ (?) erhalten werden.

Über eine N-freie C_{21} -Steroidverbindung aus Kurchirinde

R. Tschesche, Ingrid Mörner und G. Snatzke, Bonn

Aus dem Neutralteil des Rindenextraktes von *Holarrhena antidysenterica* Wall konnte Holadyson (62), $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4$, isoliert werden. Es kann auf Grund seiner Zusammensetzung und aus biogenetischen Gründen als Steroid angesehen werden, wofür insbesondere sein Massenspektrum spricht. We-

[34] Vgl. W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 96, 1293 (1963).