

Die Bildung des 2:1-Additionsproduktes bei der von Martin et al. [1] angewendeten Arbeitsweise bestätigt unsere Beobachtung [2], daß freie primäre Amine (im Gegensatz zu ihren Salzen) 2 Mol Cyansäureester unter Bildung von Imino-bis-carbamidsäureestern addieren.

Eingegangen am 22. Februar 1965 [Z 961]

[1] D. Martin, H.-J. Herrmann, S. Rackow u. K. Nadolski, Angew. Chem. 77, 96 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 73 (1965).

[2] E. Grigat u. R. Pütter, Chem. Ber. 97, 3027 (1964). Die Verbindung steht dort in der Tabelle auf S. 3032.

[3] Aus Ligroin Fp = 142–143 °C.

## Über die Ammoniakate des Urantrichlorids und Urantetrachlorids

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Berthold und Dr. H. Knecht

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

UCl<sub>3</sub> und UCl<sub>4</sub> bilden mit gasförmigem NH<sub>3</sub> bei Raumtemperatur und mit flüssigem NH<sub>3</sub> unterhalb –34 °C Ammoniakate, deren Zusammensetzungen bei 22–23 °C und 760–790 Torr UCl<sub>3</sub>·(6,8–6,9)NH<sub>3</sub> und UCl<sub>4</sub>·(7,3–7,5)NH<sub>3</sub> betragen. Führt man die Reaktion in flüssigem NH<sub>3</sub> bei Raumtemperatur unter erhöhtem Druck aus, so erhält man nach dem Absieden des Ammoniaks beim UCl<sub>3</sub> ein Ammoniakat mit gleichem NH<sub>3</sub>-Gehalt, während UCl<sub>4</sub> 9–10 Mol NH<sub>3</sub> aufgenommen hat.

Neben der Ammoniakatbildung tritt in flüssigem NH<sub>3</sub> geringfügige Ammonolyse ein (Absinken der Chlorwerte nach erschöpfender Extraktion auf 2,8 beim UCl<sub>3</sub> und auf 3,5 beim UCl<sub>4</sub>).

Der isotherme Abbau der Ammoniakate im strömenden Stickstoff (70 ml/min) bei ≈20 °C führt zu UCl<sub>3</sub>·3NH<sub>3</sub> und UCl<sub>4</sub>·4NH<sub>3</sub>, die beide bis etwa 45 °C stabil sind. Der Abbau bei höheren Temperaturen führt ohne erkennbare Zwischenstufen zu UCl<sub>3</sub>·NH<sub>3</sub> und UCl<sub>4</sub>·NH<sub>3</sub>. Diese sind bis etwa 300 °C beständig. Oberhalb 350 °C zersetzen sie sich unter teilweiser ammonolytischer Spaltung.

Außer UCl<sub>4</sub>·NH<sub>3</sub> sind alle Ammoniakate kristallin und besitzen charakteristische Röntgenspektren. Die als oberhalb Raumtemperatur beständig beschriebenen Ammoniakate UCl<sub>4</sub>·12NH<sub>3</sub>, UCl<sub>4</sub>·8NH<sub>3</sub> [2], UCl<sub>4</sub>·5NH<sub>3</sub> [3], UCl<sub>4</sub>·3NH<sub>3</sub> [1,3] und UCl<sub>4</sub>·2NH<sub>3</sub> [4] konnten nicht nachgewiesen werden.

Die höheren Ammoniakate des UCl<sub>3</sub> und UCl<sub>4</sub> absorbieren lebhaft CO<sub>2</sub>, das mit einem Teil des Ammoniaks unter Bildung von Ammoniumcarbamat reagiert. Dieses tritt nicht als eigene Phase auf, sondern ist in die Gitter der höheren Ammoniakate ohne wesentliche Änderung der weiträumigen Strukturen eingebaut.

Ein Vergleich der „Ammoniakat-Carbamate“ mit den beim thermischen Abbau erhaltenen Ammoniakaten zeigt, daß nur der Teil an NH<sub>3</sub> mit CO<sub>2</sub> reagiert, der bei Raumtemperatur leicht abgegeben wird und der offenbar nur locker gebunden in großen Hohlräumen des Gitters sitzt. Es liegt daher nahe, in Analogie zu kristallwasserhaltigen Verbindungen auch bei den Ammoniakaten zwischen „Strukturammoniak“ und „Koordinationsammoniak“ zu unterscheiden. Da koordinativ gebundenes Ammoniak nicht in der beschriebenen

Weise mit CO<sub>2</sub> reagieren dürfte, kann mit Hilfe der CO<sub>2</sub>-Reaktion Strukturammoniak erkannt und von Koordinationsammoniak unterschieden werden.

Eingegangen am 26. Februar 1965 [Z 937]

[1] W. Peters, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4826 (1909); Z. anorg. Chem. 77, 159 (1912).

[2] G. Beck, Z. anorg. allg. Chem. 206, 416 (1932).

[3] P. Spacu, Z. anorg. allg. Chem. 230, 181 (1936).

[4] J. Kalnins u. G. Gibson, J. inorg. nuclear Chem. 7, 55 (1958).

## Protonenaktivität im 1,3-Dithiolium-System

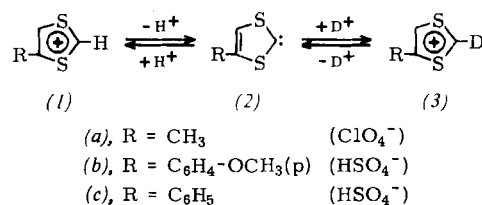
Von Doz. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. H. Berger und Prof. Dr. A. Lüttringhaus

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

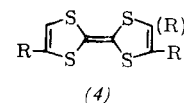
Die 1,3-Dithiolium-Kationen (1) [1] sind in 2-Stellung – wie die Thiazolium- [2], Oxazolium- [3] und Imidazolium-Analogen [4] – beträchtlich C–H-azid. In 60% (v/v) CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D/D<sub>2</sub>O bei 34 ± 2 °C haben wir NMR-spektroskopisch folgende effektive Halbwertszeiten für den H/D-Austausch gemessen:

	Konz. [Mol/l]	t <sub>1/2</sub> [min]	τ <sub>H(2)</sub> (TMS = 10)
(1a)	1,85	166 ± 15	–1,12
(1b)	0,91	36 ± 5	–1,19
(1c)	0,91	34 ± 5	–1,31

Es fällt auf, daß mit abnehmender magnetischer Abschirmung der 2-Stellung die Halbwertszeiten kleiner werden. Im Einklang mit dem Säure-Base-Gleichgewicht (1) ⇌ (2) nimmt die Geschwindigkeit des H/D-Austausches mit zunehmender Aktivität an CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D ab.



Bei der Einwirkung von überschüssigem N-Äthyl-diisopropylamin auf die in Acetonitril gelösten Säuren (1a)–(1c) bei 20 °C bilden sich momentan in Ausbeuten von 30–40% die 1,4,5,8-Tetrathiafulvalene (4a)–(4c) [5] als Gemische der beiden geometrischen Isomeren:



(4a): gelbe Nadeln (aus Äthanol), Fp = 96–100 °C; λ<sub>max</sub> in Tetrahydrofuran: 453 mμ (ε = 180); 298 (7500); NMR in CS<sub>2</sub>: 4,28 τ (2H, S); 7,97 (6H, S).

(4b): orange-gelbe Nadeln (aus Benzol/Äthanol), Fp = 254–256 °C; λ<sub>max</sub> in Tetrahydrofuran: 392 mμ (ε = 5100); 332 (12100); 270 (22700).

(4c): orange-gelbe Nadeln (aus Benzol), Fp = 202–206 °C; λ<sub>max</sub> in Tetrahydrofuran: 403 mμ (ε = 2700); 329 (9000); 259 (12100); NMR in CS<sub>2</sub>: 3,61 τ (2H, S); 2,71 (10H, M).

Das Massenspektrum (Hitachi RMU-6A, Glaseinlaßsystem bei 120 °C; 2000 V Beschleunigungsspannung, 80 eV Elektronenenergie) der Dimethylverbindung (4a) zeigt neben der größten Spitze des Molekülions (m/e = 232) in vergleich-