

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  $200^\circ C$  wird  $1 H$  abgegeben. Oberhalb  $245^\circ C$  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.

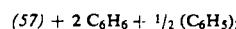
(57) ist diamagnetisch, was auf Spinabsättigung durch Dimerisierung hinweist, während die Unlöslichkeit der einmal in fester Form isolierten Verbindung auf eine noch weitere Polymerisierung schließen lässt.

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

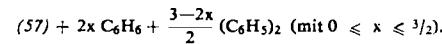
1. Stufe (in  $C_6H_6$  und Äther): (56) +  $H_2 \rightarrow$



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 Titrationen in flüssigem Ammoniak

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

Eine Titrationsapparatur für das Arbeiten in verflüssigten Gasen wurde beschrieben und über Leitfähigkeitstitrationen mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak berichtet. Einige Solvolysereaktionen wurden untersucht, so die des Tetraschwefeltetraimids, des Tetraschwefeltetraniitrids 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 Meuwissen 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 diskutierten und später durch Becke-Goehring und Mitarbeiter bestätigten Solvolyse-schema 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  $VNH_2$  (oder  $V_2(NH)_3$ ) und dem Kaliumvanadium(III)-imid. Bei  $TiCl_4$  entspricht der erste Knick dem  $TiCl(NH_2)_3$  oder  $TiClNH_2$ . Aus  $VCl_4$  entsteht  $VCl_2NH$ . Weitere Knickpunkte entsprechen den Amiden 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

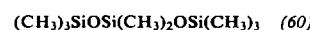
*G. Schiemann, K. Bromme, B. Cornils und M. Kühnhold, Hannover*

In einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur konnten aromatische Kohlenwasserstoffe mit  $ClF_3$  in der Gasphase fluorriert werden. Englische Autoren hatten mit  $ClF_3$  im wesentlichen nur Addition zu Fluor- und Chlorcyclohexan-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  $300^\circ C$  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 Oktamethyldisiloxalanat-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), ( $F_p = 215^\circ C$ ), und (59), ( $F_p = 125^\circ C$ ), 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 Molgewichtsbestimmungen 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).