

Die Alkyl-Ketten sollten dabei entsprechend Abb. 1b senkrecht zu den Titanat-Schichten stehen. Im Gegensatz zur Abbildung muß man aber annehmen, daß im gequollenen Zustand die Alkylammonium-Ionen und die Moleküle der Quellungsflüssigkeit jeweils Doppelschichten bilden. Bei Quellungsflüssigkeiten mit unverzweigten Alkylketten liegt die mittlere Zunahme des Schichtabstandes pro Kohlenstoff-Atom der beiden Alkyl-Ketten mit ca. 1,3₂ Å allerdings über dem theoretischen Wert von 1,26 Å pro Kohlenstoffatom.

Diese geringe Diskrepanz hängt vielleicht damit zusammen, daß nach 6 Wochen Eintauschzeit bei 60 °C mit den kürzerkettigen Alkylammonium-Ionen ein quantitativer Austausch noch nicht erzielt war. Dafür spräche vor allem, daß sich mit n-Butylammonium-Ionen in diesem Zeitraum selbst ein teilweiser Umtausch röntgenographisch noch nicht feststellen ließ. Wie Analysen zeigten, hatten bei Pulverpräparaten für die in Abb. 2 angegebenen Ionen 40 Tage bei 60 °C zum quantitativen Umtausch ausgereicht. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden aber der sicheren Deutung halber an Einkristallen vorgenommen, die bereits vor dem Eintausch ausgelesen worden waren. Es ist möglich, daß hierbei in einigen Fällen der Umtausch in diesem Zeitraum nicht vollständig war.

Stichproben mit jeweils mehreren Kristallen führten allerdings zu übereinstimmenden Werten. Die einzelnen n-Alkylammonium-dititanate erwiesen sich untereinander auch als identisch, gleichgültig, ob sie aus Na- oder K-Dititanat dargestellt wurden. Es ist daher wahrscheinlicher, daß die oben angegebene Diskrepanz in der mittleren Zunahme des Schichtabstandes pro C-Atom nur scheinbar und durch die Unsicherheit in der Berücksichtigung des van-der-Waals-Abstandes zwischen den beiden senkrecht übereinander stehenden Alkyl-Ketten der Doppelschichten bedingt ist.

Drehkristallaufnahmen zeigen, daß unabhängig vom Quellungszustand die Drehachse (= b-Achse) und die a-Achse unverändert bleiben. Dementsprechend behalten auch die (hk0)-Interferenzen ihre Lage bei. Die (hkl)-Inter-

ferenzen, die an der Natrium-Verbindung bis zu $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,3$ gut zu beobachten sind, verschwinden dagegen im gequollenen Zustand. An ihrer Stelle treten im Gefolge der (hk0)-Interferenzen zu größeren ϑ -Winkeln hin gleichmäßig abfallende Intensitäten auf, wie sie für zweidimensionale Kristallgitter charakteristisch sind. In den höheren Schichtlinien der Drehkristallaufnahmen fehlen dementsprechend scharfe Interferenzen. Die (00l)-Interferenzen werden bei der Quellung zu kleineren ϑ -Werten hin verschoben. Sie sind sehr scharf und treten mit vielen Ordnungen auf. Im ungequollenen Zustand treten die (00l)-Interferenzen meistens allerdings nur in zwei bis drei Ordnungen auf.

Die bei der Quellung maximal aufgenommene Flüssigkeitsmenge scheint für eine Verbindungsklasse mit gleichartigem Molekülbau, wie n-Alkanole, n-Alkylnitrile, unverzweigte Fettsäuren usw., gleich groß zu sein. Es entstehen also Schichteinschlußverbindungen definiter Zusammensetzung.

Auch die Trititanate sind zum Ionenaustausch und zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung befähigt. Zum Unterschied von den Dititanaten können bei den Trititanaten auch kleine anorganische Kationen, wie Ni²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, teilweise ins Kristallinnere eingetauscht werden. Darüber wird in einer gesonderten Arbeit berichtet werden.

Fräulein Ingeborg Kantner und cand. chem. D. Biedenkapp danken wir für experimentelle Mitarbeit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben die Untersuchungen finanziell gefördert.

Eingegangen am 17. Februar 1960 [A 35]

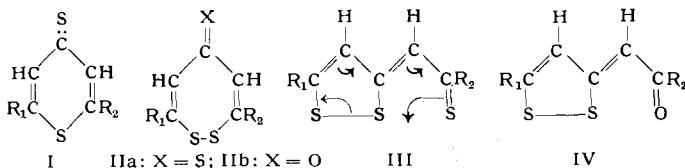
Zuschriften

Thio-thiophene und Sauerstoff-Isologe

Von Prof. Dr. H. BEHRINGER, cand. chem. H. REIMANN und cand. chem. M. RUFF

Organisch-chemisches Institut der Universität München

Bei der Schwefelung eines 1,3,5-Triketons mit Diphenyldiphosphor-pentasulfid entsteht neben dem Thiathionpyron I eine um ein Atom Schwefel reichere Verbindung. Man hat diesen „Trisulfiden“ die Konstitution IIa zugeschrieben¹). Neuerdings haben S. Bezzì, M. Mammi und C. Garbuglio²) auf Grund röntgenographischer Untersuchungen die Struktur III und die Bezeichnung „Thio-thiophene“ vorgeschlagen:



III beschreibt ein neuartiges aromatisches System, welches auf einer „nobond-resonance“ zwischen je zweien der drei S-Atome beruht (Meribicyclo-Mesomerie). Von F. Arndt vorgeschlagene kernmagnetische Resonanzmessungen von H. G. Hertz, G. Traverso und F. Walter³) an den aus den Trisulfiden IIa bzw. III (R₁, R₂ = CH₃ bzw. H) mit konz. Schwefelsäure erhältlichen, früher nach IIb formulierten, „Disulfiden“ sind nur mit einer unsymmetrischen Molekül-Struktur wie IV vereinbar. Damit wird die Meribicyclo-Formel III gestützt. Bei IV soll keine der Formel III entsprechende Meribicyclo-Mesomerie vorliegen.

Wir konnten chemisch die unsymmetrische Struktur IV für die Disulfide bestätigen. Wir hatten das zum Trisulfid IIa bzw. III (R₁, R₂ = CH₃) gehörige O-Isologe IIb bzw. IV der Entschwefelung mit frisch hergestelltem Raney-Nickel in Benzol unterworfen. Eine Wiederholung des Versuchs und die Übertragung auf ein Disulfid mit ungleichen Substituenten (IIb bzw. IV, R₁ = C₆H₅, R₂ = CH₃) hat jetzt ergeben, daß die dabei entstehenden gesättig-

ten Ketone n-Pentyl-methylketon bzw. δ-Phenylbutyl-methylketon sind (Differenzierung gegen Di-n-propylketon bzw. β-Phenyläthyl-n-propyl-keton und Caprophenon).

Aus dem methyl-phenyl-substituierten Trisulfid III (R₁ = C₆H₅, R₂ = CH₃) könnte noch ein isomeres Disulfid mit einer ebenfalls unsymmetrischen Struktur entstehen (in IV R₁ und R₂ vertauscht). Für dessen Existenz ergaben sich jedoch bisher keine Anhaltpunkte.

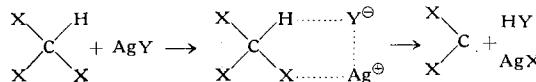
Eingegangen am 8. April 1960 [Z 919]

¹) F. Arndt, P. Nachtwey u. J. Pusch, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1633 [1925]; Dissertation C. Martius, Breslau 1932, erst 1948 teilweise veröffentlicht von F. Arndt u. C. Martius in Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul 13, 70; C. 1950 II 767. G. Traverso, Chem. Ber. 91, 1224 [1958]; siehe dort ältere Literatur. — ²) Nature [London] 182, 247 [1958]. — ³) Liebigs Ann. Chem. 625, 43 [1959]; hier auch Vorschläge für eine neue Nomenklatur.

Neue Methode zur Darstellung von Carbenen

Von Dipl.-Ing. F. BADEA und Prof. Dr. C. D. NENITZESCU
Chemisches Institut der Akademie der R. V. R., Bukarest

Aus Chloroform oder Bromoform oder auch Trichloressigsäure lassen sich — durch den elektrophilen Angriff eines Silber-Ions auf ein Halogenatom eingeleitet — Dihalogencarbene erhalten.



Das Carben wurde durch Abfangen mit Cyclohexen nachgewiesen. Trichloressigsäure ergab mit konz. wässriger Silbernitrat-Lösung, in Gegenwart von Cyclohexen, Dichlor-norcaran (gas-chromatographisch in etwa 10-proz. Ausb. nachgewiesen). Hauptprodukt der Reaktion ist aber Chloropikrin dessen Entstehung der großen Tendenz der Carbene, sich an Sauerstoff anzulagern, zu zusehren ist (s. nachstehende Mitteilung):

