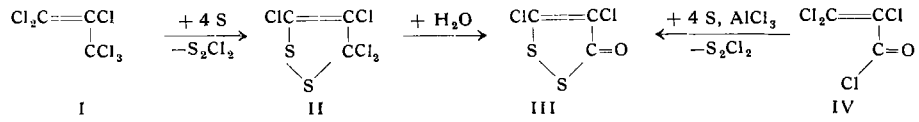
1.2-Dithia-cyclopentene

Von Dr. F. BOBERG

Institut für Erdölforschung, der T. H. Hannover

Hexachlor-propen (I) reagiert mit Schwefel oberhalb 160 °C zu Tetrachlor-1.2-dithia-cyclopenten (II) Ausb. 65 % (Zers.-P.: 235 °C) und Dischwefel-dichlorid; bei Gegenwart von *Friedel-Crafts*-Katalysatoren ist die Reaktion auch bei tieferen Temperaturen möglich.



Die CCl_2-Gruppe von (II) wird leicht durch Verbindungen mit aktivem Wasserstoff angegriffen. Mit Wasser entsteht in hoher Ausbeute 3.4-Dichlor-1.2-dithia-cyclopentenon-(5) (III) (Fp 61 °C). III ist auch aus Trichlor-acrylsäure-chlorid (IV) mit Schwefel und $AlCl_3$ zugänglich. Ein Chlor des 3.4-Dichlor-1.2-dithia-cyclopentenons-(5) (III) ist besonders ausgezeichnet. So bilden sich mit Aminen unter HCl-Abspaltung gut kristallisierende Chlor-amino-1.2-dithia-cyclopentenone-(5). Bisher wurden folgende Amine umgesetzt: Anilin[1]) (Fp des Produktes: 164 °C), N-Methyl-anilin (72 °C), N-Äthyl-anilin (79 °C), o-, m-, p-Toluidin (127 °C; 152 °C; 175 °C), o- und p-Anisidin (120 °C; 191 °C), o-Phenetidin (106 °C), Diäthylamin (65 °C), Piperidin (82 °C), Morpholin (128 °C).

Mit *Grignard*-Reagentien vermag III mit seinem Chlor, seiner CO-Gruppe oder unter Aufspaltung des Ringsystems zu reagieren.

Eingegangen am 21. Juli 1960 [Z 945]

[1]) *I. Reese* (Chemische Werke Albert), Privatmitteilung vom 31. Oktober 1958.

Versammlungsberichte

59. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie

Bonn, 26. bis 29. Mai 1960

Aus den Vorträgen:

HERBERT BECKER, Frankfurt/M. *Radiochemische Untersuchungen über das Aufziehen von Phosphat-Schichten auf Eisenblech-Oberflächen aus Lösungen von Phosphaten verschiedenen Kondensationsgrades.*

Die von Alkaliphosphaten verschiedenen Kondensationsgrades (Mono-, Di-, Triphosphat, Trimetaphosphat, *Graham*-Salz) bei p_H 5,2 auf Eisenblech-Oberflächen erzeugten Schichten wurden mit Hilfe von ^{32}P radiometrisch bestimmt. Nur aus Mono- und insbesondere aus Diphosphat-Lösungen wachsen nennenswerte Schichten auf, deren Dicke von der Verweilzeit der Bleche in der Badlösung und von der Badtemperatur abhängig ist. Bei gleichbleibenden Badtemperaturen streben die Schichtdicken, einem Adsorptionsgesetz folgend, nach Tauchzeiten von 10 bis 20 min einem Sättigungswert zu, während bei konstanten Tauchzeiten ein starker Anstieg der Schichtbildung oberhalb 50 °C zu beobachten ist. Unter vergleichbaren Bedingungen wurden mit 1- bis 2-proz. Phosphat-Lösungen bei Tauchzeiten von 3 bis 5 min und Badtemperaturen von 50 bis 60 °C ein Diphosphat-Schichtgewicht von 35 µg $P_2O_7^{4-}/cm^2$ und ein Monophosphat-Schichtgewicht von nur 5 µg PO_4^{3-}/cm^2 ermittelt. Beide Phosphate unterscheiden sich auch darin, daß nur die Diphosphat-Schichten deutlich von der Bad-Konzentration abhängig sind.

J. CZEKALLA, Würzburg: *Elektrische Fluoreszenzpolarisation: Die Bestimmung von Dipolmomenten angeregter Moleküle aus dem Polarisationsgrad der Fluoreszenz in starken elektrischen Feldern.*

Ein zur elektrischen Doppelbrechung und zum elektrischen Dichroismus analoger elektro-optischer Effekt, die „elektrische Fluoreszenzpolarisation", ist die Änderung des Fluoreszenzpolarisationsgrades einer fluoreszierenden Lösung in einem starken elektrischen Feld. Die Theorie liefert folgende Beziehung:

$$(1) \qquad p_{\mathfrak{E}} - p_0 = \frac{1}{10} \cdot \frac{3\cos^2\alpha - 1}{2} \left(\frac{\mu}{kT}\right)^2 \cdot \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 \cdot \mathfrak{E}^2$$

($p_{\mathfrak{E}}$ = Polarisationsgrad im Feld, p_0 = Polarisationsgrad ohne Feld, α = Winkel zwischen Dipolmoment und Übergangsmoment, μ = Dipolmoment, $\mathfrak{E}$ = äußere Feldstärke, k = *Boltzmann*-Konstante, T = absolute Temperatur, ε = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels).

Da die Fluoreszenz von den angeregten Molekülen ausgeht, ist für μ das Dipolmoment im ersten angeregten Singulettzustand einzusetzen, wenn die dielektrische Relaxationszeit der angeregten Moleküle klein gegen ihre mittlere Lebensdauer ist, so daß sich das statistische Gleichgewicht im angeregten Zustand einstellen kann. Diese Voraussetzung wurde für p-Dimethylamino-p'-nitro-stilben und analoge Verbindungen durch Messung der Rotationsdepolarisation bestätigt. Aus Dichroismus-Messungen wurde gefunden, daß $\alpha = 0$ ist, so daß sich aus Gl. (1) das Dipolmoment im ersten angeregten Singulettzustand, μ_a, berechnen ließ. Bei Feldstärken bis 150 kV/cm ließen sich noch Polarisationsgrad-Änderungen von 10^3 mit genügender Genauigkeit messen, so daß μ_a-Werte $\geq$ 6 D meßbar sind.

L. v. ERICHSEN und *W. BORGER*, Bonn: *Austausch von S-35 zwischen SO_2 und $H_2{}^*SO_4$ in homogener Gasphase.*

Es wurde eine geschlossene Apparatur verwendet, die durch ein extrem dünnes Quarz-Fenster Aktivitätsmessungen ohne Änderungen des Austauschsystems gestattet. Die Austauschgeschwindigkeit steigt bis zu einem Maximum bei etwa 280 °C, sinkt bis auf minimale Geschwindigkeiten bei 340 °C und nimmt mit weiter steigender Temperatur wieder zu. Der Auswertung der Meßdaten wird der *McKay*sche Ansatz für Austauschreaktionen zugrunde gelegt, der unabhängig von der Art des Systems einer Reaktion erster Ordnung entspricht. Aus den beiden ansteigenden Teilen der Kurve 1/T gegen R werden fast gleiche Aktivierungsenergien von 18 kcal/Mol erhalten. Die zwischen 280 und 340 °C abnehmende Austauschgeschwindigkeit ist durch die hier einsetzende Dissoziation der Schwefelsäure verursacht. Dadurch ändern sich das Austauschsystem und der Mechanismus insofern prinzipiell, als der schon bei niedriger Temperatur relativ rasch ablaufende Austausch zwischen $H_2{}^*SO_4$ und SO_2 durch einen solchen zwischen $^*SO_3$ (+ H_2O) und SO_2 ersetzt wird, der erst oberhalb 400 °C ohne Katalysator Halbwertszeiten unter 50 h erreicht.

H. GERISCHER, Stuttgart: *Mechanismus der katalytischen Zersetzung von Ameisensäure durch Platin in wäßriger Lösung.*

Ameisensäure zerfällt in wäßriger, saurer Lösung an Pt-Blechen zwischen 20 und 60 °C sehr langsam, weil adsorbierte Wasserstoff-Atome die Oberfläche blockieren. Sie entstehen in folgender Reaktionsfolge:

$$(1) \qquad HCOOH \rightarrow COOH_{ad} + H_{ad}$$

$$(2) \qquad COOH_{ad} \rightarrow CO_2 + H_{ad}$$

Die Rekombinationsreaktion (3) ist im stationären Zustand geschwindigkeitsbestimmend.

$$(3) \qquad H_{ad} + H_{ad} \rightarrow H_2$$

Das hemmende Zwischenprodukt H_{ad} läßt sich über die schnelle elektrochemische Reaktion

$$(4) \qquad H_{ad} + aq \rightleftharpoons H^+_{aq} + e^-_{Pt}$$

durch anodische Polarisation entfernen, wobei Reaktion (1) geschwindigkeitsbestimmend wird. Der anodische Strom kann zu einer sehr bequemen und empfindlichen Messung der Reaktionsgeschwindigkeit ausgenutzt werden.

U. BONNE, TH. GREWER und *H. Gg. WAGNER*, Göttingen: *Die Reaktionszone von Flammen.*

Es wurden Meßmethoden entwickelt, die es erlauben, in der Reaktionszone einer Flamme den Verlauf der Temperatur und der Konzentrationen verschiedener Stoffe zu messen. Radikale können spektroskopisch, stabile Produkte durch Probenahme bestimmt werden. Innerhalb der Reaktionszone von Wasserstoff-Sauerstoff- und von Methan-Sauerstoff-Flammen, die als flache Flammen bei Unterdruck (etwa $^1/_{100}$ atm) brannten, wurde der Verlauf der Temperatur, der OH-Konzentration und der Lichtemission gemessen. Mit Hilfe von abgeschätzten Transportkoeffizienten ließen sich die