

geführte IR-Analyse zeigt, daß die für das Isochinolin charakteristischen Banden in einer für Komplexe dieser Art typischen Weise verschoben worden sind. Durch Oxydation mit trockener Luft gibt der Komplex ein tiefrotes, nicht kristallisierbares, hochviscoses Öl, das z. Zt. charakterisiert wird.

Eingegangen am 20. September 1962 [Z 348]

[1] K. L. Thiele, *Angew. Chem.* 71, 650 (1959).

[2] G. E. Coates: *Organometallic Compounds*; Methuen London 1960, S. 66.

Herstellung von Lösungen wasserfreier Perchlorsäure in Halogenkohlenwasserstoffen und von Perchlorsäuremonohydrat

Von Prof. Dr. F. Klages und P. Hegenberg

Institut für Organische Chemie der Universität München

Da reine Perchlorsäure sehr leicht explodiert, war die Herstellung von Lösungen wasserfreier Perchlorsäure in organischen Solventien bisher sehr umständlich und oft auch gefährlich [1]. Durch Perforation geeigneter Mischungen von Oleum und 70-proz. Perchlorsäure mit Methyl- oder auch Äthylchlorid gelangt man jedoch leicht zu ziemlich konzentrierten Lösungen (Schliffe dürfen hierbei nicht gefettet werden!). Beispielsweise kann einem Gemenge von einem Volumenteil 70-proz. Perchlorsäure und vier Volumenteilen 25-proz. rauchender Schwefelsäure mit Methylchlorid als Extraktionsmittel bis zu 90 % der Perchlorsäure entzogen werden. Die so erhaltenen Lösungen enthielten je nach der Menge des Solvens bis zu 0,3 g HClO_4 pro cm^3 Lösung und rauchten dann stark an der Luft. Sie waren bei den angegebenen Mischungsverhältnissen nahezu frei von Schwefelsäure (Molverhältnis $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4 = 0,004/1$) und absolut trocken, weil mit Spuren von Wasser sofort unlösliches Perchlorsäuremonohydrat ausfällt. Durch Einleiten von feuchter Luft kann man mit Hilfe dieser Reaktion ziemlich reines Monohydrat ($\text{Fp} = 48-49^\circ\text{C}$) präparativ darstellen, wenn man nicht mehr als 50 % der in der Lösung enthaltenen Perchlorsäure umsetzt. Andernfalls besteht die Gefahr des Verbackens des Monohydrat-Niederschlags.

Eingegangen am 1. Oktober 1962 [Z 360]

[1] M. Gomberg, *J. Amer. chem. Soc.* 45, 418 (1923).

Das massenspektrometrische Verhalten von Quadricyclen

Von Dr. Z. Dolejšek, Dr. V. Hanuš und Dr. H. Prinzbach

Institut für physikalische Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag, und Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Norbornadien (I) zeigt bei Elektronenstoßionisierung in der Ionenquelle insofern ein von einigen andern C_7H_8 -Isomeren abweichendes Verhalten [1,2], als aus dem Molekül-Ion leicht Acetylen abgespalten wird. Das massenspektrometrische Verhalten des zu I valenztautomeren Quadricyclens (II) [5] ist über einen Elektronenenergiebereich von 20–75 eV dem Verhalten von I auffallend ähnlich. Nach der Methode von Waren [3] wurden folgende Ionisierungs- und Bildungspotentiale gemessen (zur Kalibrierung der Energieskala wurde Benzol, I (C_6H_6) = 9,24 eV [4], benutzt):

I: I (C_7H_8) = 8,60 eV A (C_7H_7^+) = 9,75 eV
II: I (C_7H_8) = 8,70; 8,85 eV A (C_7H_7^+) = 9,56; 9,75 eV

Das Bildungspotential A (C_5H_6^+) konnte nicht bestimmt werden; das Verhältnis der Ionenhäufigkeiten (C_5H_6^+)/(C_5H_5^+) ändert sich jedoch auch bei Elektronenenergien unter 20 eV für I und II in identischer Weise.

Die auffallende Ähnlichkeit des massenspektrometrischen Verhaltens von I und II, insbesondere das Ausmaß der

Acetylen-Abspaltung sprechen dafür (eine primäre Rückdissoziation von II in I scheint unter den apparativen Bedingungen ausgeschlossen), daß die aus I und II hervorgehenden Molekül-Ionen vor der Dissoziation Zustände einnehmen, die sowohl hinsichtlich der Lage der Atomkerne als

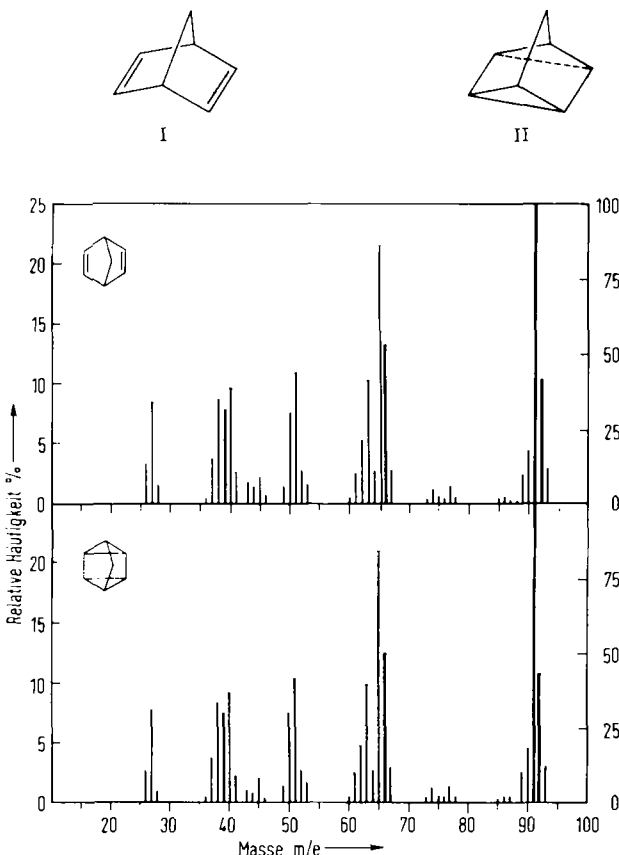


Abb. 1. Schematische Darstellung der Massenspektren.

Oben: Bicyclo-(2.2.1)-heptadien(2.4). Unten: Quadricyclen. Elektronenenergie 75 eV. Links der Maßstab für die schwachen, rechts für die starken Linien.

auch der Anregungszustände und deren Häufigkeitsverteilung auf alle Formen der inneren Energie identisch sind. Die Ähnlichkeit der Massenspektren und die Werte der kritischen Potentiale erlauben den Schluß, daß I und II praktisch dieselbe Bildungswärme haben.

Eingegangen am 21. September 1962 [Z 356]

[1] S. Meyerson, J. D. McCollum u. P. N. Rylander, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1401 (1961).

[2] V. Hanuš u. Z. Dolejšek, *Kernenergie* 3, 836 (1960), *Jadernänergie* 6, 350 (1960).

[3] J. W. Waren, *Nature* (London) 165, 811 (1950).

[4] F. H. Field u. J. L. Franklin: *Electron Impact Phenomena*; Academic Press Inc. Publ., New York 1957, S. 266.

[5] H. Prinzbach u. J. H. Hartenstein *Angew. Chem.* 74, 506 (1962).

Reaktionsfähige silylsubstituierte Alkylsulfane

Von Dr. M. Wieber und Prof. Dr. Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/L.

1.1.4.4-Tetramethyl-1.4-disila-2.5-disulfa-cyclohexan [1] liefert bei Spaltung mit trockenem Chlorwasserstoff quantitativ 2 Mol Dimethylchlorsilyl-methylmercaptan (I)

