

gegebenen Stromdichte ($\approx 1 \text{ mA/cm}^2$) kann das Molekül nur einmal angeregt werden. Die Anregung liegt unterhalb der Ionisierungsenergie, d. h. Ionenprozesse sind von untergeordneter Bedeutung.

Da die Stoßzeiten im Entladungsraum (Druck $\approx 2 \text{ mm}$) etwa 10^{-7} sec betragen, können die angeregten Moleküle bei Vorgängen, die in 10^{-8} sec oder schneller verlaufen, als „isolierte“ Moleküle betrachtet werden.

Bei solchen Entladungen in Cyclohexan und n-Butan entstehen u. a. C_2 -, C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe, die gaschromatographisch quantitativ bestimmt werden. Wenn man dem Reaktionsraum Energien zwischen $1/2$ und $8 \cdot 10^{-2} \text{ Watt/cm}^3$ zuführt, bleiben die prozentualen Anteile der genannten Kohlenwasserstoffe konstant. Das ist ein Beweis dafür, daß hier primäre Elementarprozesse registriert werden. Es ist möglich, die Resultate quantitativ zu deuten, wenn man im angeregten Molekül Trennungen von C-C-Bindungen, H-Wanderungen und innermolekulare Stabilisierungsprozesse des „isolierten“ Moleküls annimmt. Die Wahrscheinlichkeiten, mit der diese Prozesse auftreten, verhalten sich innerhalb der Meßgenauigkeit wie ganze Zahlen, meistens wie 1, 2 und 4.

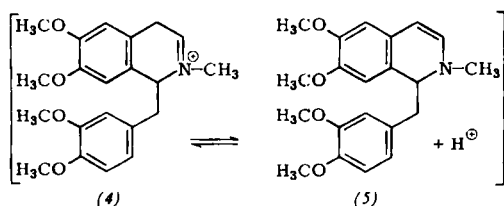
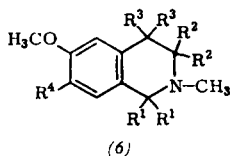
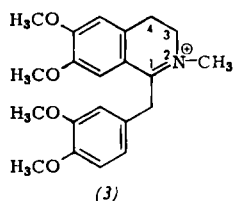
[VB 736]

Untersuchungen in der Isochinolin-Reihe

J. Knabe, Braunschweig

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 1. Juli 1963

Nach Gadamer gelingt es nicht, im Laudanosin (1) den Heterocyclus mit $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ zu aromatisieren, sondern (1) wird an der Methylenbrücke gespalten. Mit $\text{Hg}(\text{II})$ -äthylen-diamin-tetraacetat (2) [1] wird (1) in 80-proz. Ausbeute aro-



(6a): $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^4 = \text{OCH}_3$

(6b): $\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{CH}_3$; $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$

(6c): $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = \text{CH}_3$; $\text{R}^4 = \text{OCH}_3$

(6d): $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = \text{CH}_3$; $\text{R}^4 = \text{OCH}_3$.

[1] J. Knabe, Arch. Pharmaz. 292, 416, 652 (1959).

matisiert. Diese Reaktion kann nicht über (3) verlaufen, da es von (2) nicht angegriffen wird. Es muß daher zunächst das unter den Reaktionsbedingungen nicht faßbare (4) auftreten, das im Gleichgewicht mit dem Enamin (5) steht, welches dann leicht aromatisiert wird.

Bemerkenswert ist, wie leicht C-3 vor C-1 angegriffen wird. Um (4) oder ein Folgeprodukt fassen zu können, wurden die geminal substituierten N-Methyltetrahydroisochinoline (6a) bis (6d) synthetisiert und mit (2) dehydriert. Überraschenderweise wird (6a) unter Wanderung einer Benzylgruppe aromatisiert. Aus (6b) und (6c) bildet sich das 3,4-Dihydroisochinoliniumsalz, (6d) ergibt die 2,3-Dehydroverbindung. Letzteres stützt den postulierten Dehydrierungsverlauf. Umso unverständlicher erscheint, daß aus (6c) nicht die 2,3-Dehydroverbindung erhalten wird. Der Grund dafür könnte sein, daß aus (6c) zwar primär zum Teil die 2,3-Dehydroverbindung entsteht, daß jedoch – da der Ring infolge Blockierung der 4-Stellung nicht aromatisiert werden kann – die Doppelbindung in die 1,2-Stellung in Konjugation zum Aromaten wandert. Eine derartige Verschiebung einer Doppelbindung über den quartären Imoniumstickstoff hinweg wurde noch nicht beschrieben. Sie wurde bewiesen durch Behandlung von 1,2-Dihydro-N-methyl-papaverin mit verdünnter Säure. Dabei bildet sich ein 3,4-Dihydro-N-methylisochinoliniumsalz. Synchron mit der Verschiebung der Doppelbindung wandert der ursprünglich am C-1 haftende Dimethoxybenzylrest.

[VB 735]

Selenide und Telluride des Niobs, Tantal, Molybdäns und Wolframs

L. H. Brixner, Wilmington, Del. (USA)

GDCh-Ortsverband Köln, am 19. Juli 1963

Mit Hilfe der schon früher beschriebenen Transportreaktion [1] gelang die Darstellung der Diselenide und Ditelluride des Niobs, Tantal, Molybdäns und Wolframs in Form von Einkristallen, deren kristallographische und elektrische Eigenschaften bestimmt wurden. Da die Niob- und Tantal-Verbindungen metallische Leiter und die Molybdän- und Wolfram-Verbindungen Halbleiter sind und da die Verbindungen entweder isomorph oder strukturell sehr nahe verwandt sind, konnten feste Lösungen mit optimalen thermoelektrischen Eigenschaften hergestellt werden. Dies wurde am System $\text{W}_x\text{Ta}_{1-x}\text{Se}_2$ demonstriert, bei dem die thermoelektrisch besten Verbindungen zwischen $x = 0,97$ und $0,99$ gefunden wurden. Im System $\text{W}_{x/2}\text{Mo}_{x/2}\text{Ta}_{1-x}\text{Se}_2$ wurde durch die Substitution von Molybdän für Wolfram die Gitterwärmeleitfähigkeit herabgesetzt. Durch Kombination der an sich thermoelektrisch unbrauchbaren Einzelverbindungen in Form von festen Lösungen konnten Materialien erhalten werden, die Effektivitäten ($Z = S^2 \rho^{-1} \text{K}^{-1}$) zwischen $0,5 \cdot 10^{-3}$ und $0,9 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$ zeigen und die von 500 bis 700°C zur thermoelektrischen Stromerzeugung durchaus brauchbar sind.

[VB 740]

[1] L. H. Brixner, J. inorg. nuclear Chem. 24, 257 (1962).