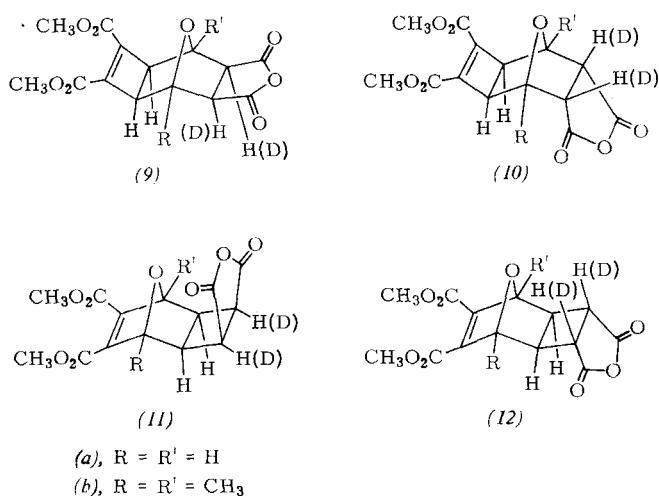


beweis wesentlichen physikalischen Daten finden sich in der Tabelle [3].

Daß die Addition an (2) in den Positionen 2/4 [zu (7) bzw. (9)/(10)] und nicht wie bei den homocyclischen Analogen [1] und deren 3-Methylen-^[1] oder 3-Oxo-Derivaten^[1] in den Positionen 6/7 zu (8) bzw. (11)/(12) erfolgt, ist zumindest für die Beispiele (7b) und (10a) gesichert: die im NMR-Spektrum des PM-Adduktes (7b) registrierte Vicinalkopplung zwischen dem olefinischen Proton ($\tau = 2,78$) und dem zum Brücken-Sauerstoff-Atom α -ständigen Proton R ($\tau = 5,17$) schließt die Alternativformel (8b) aus. Entsprechend scheiden die Formeln (11)/(12) wegen der im MSA-Addukt (10a) bestehenden Kopplung zwischen den durch MSA eingebrachten Protonen ($\tau = 6,10$) — zugeordnet mit Hilfe von [D₂]-MSA — und den Brückenkopfprotonen R/R' ($\tau = 5,00$) aus. Zugunsten der damit wahrscheinlich gewordenen Struktur (9a) für das zweite MSA-Addukt — und gegen (11a)/(12a)^[6] — spricht der Singulettcharakter des Signals der MSA-Protonen ($\tau = 6,72$) womit auch gleichzeitig die *exo*-Anordnung des Anhydrid-Ringes in (9a) bewiesen ist. Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit dieser Zuordnung ist der Befund, daß die Signale der in (10a) zum O-Atom *cis*-ständigen MSA-Protonen gegenüber denen in (9a) um 0,62 ppm paramagnetisch verschoben sind [7].



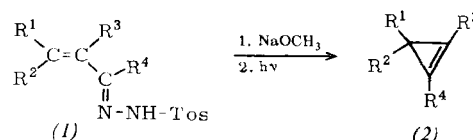
Photochemische Synthese von Alkyl- und Arylcyclopropenen^[1]

Von H. Dürr[*]

Herrn Professor B. Eistert zum 65. Geburtstag gewidmet

Alkylcyclopropene lassen sich nach Stevens und Bamford^[2] aus den Natrium-Salzen der Tosylhydrazonen α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen durch thermische Zersetzung gewinnen^[3,4]. Diese Methode versagt bei Tosylhydrazonen aromatisch substituierter Ketone.

Die Photolyse der Alkali-Salze der Tosylhydrazone (1) ergibt dagegen sowohl Alkyl- als auch Arylcyclopropene (2).



Synthesebeispiel:

3,4-Dimethyl-3-penten-2-on-tosylhydrazone (1b) und Natriummethylat (Molverhältnis 1:1) werden unter Feuchtigkeitsausschluß in wasserfreiem Diglyme^[5] 18 Std. bei Normaldruck, dann 1/2 Std. im Wasserstrahlvakuum und schließlich 1/2 Std. im Ölpumpenvakuum (Raumtemperatur) gerührt und so getrocknet. Die Lösung wird mit zwei Hg-Hochdruckbrennern 6 Std. bei 14–16 °C in einer Apparatur aus Duranglas 50 belichtet^[6], wobei 91 % der theoretisch möglichen Menge N₂ entwickelt werden. Das Gemisch wird mit 50 ml Äthanol versetzt und dieses abdestilliert. Die Lösung wird mit H₂O und Toluol geschüttelt (Tetramethylcyclopropen geht in die Toluolphase).

Die Strukturen von (2a), (2b) und (2d) wurden durch Mischschmelzpunkt oder Mischchromatogramm mit authentischen Substanzproben und Vergleich der IR-Spektren bewiesen^[3,7].

	Fp (°C)	UV λ_{\max} (nm)	ϵ [a]	Molekülion bei m/e [5]	NMR (τ , TMS = 10) [b]
(9a)	239–240	234	3200	308	4,95 (2,S) 6,11 (6,S) 6,72 (2,S) 6,81 (2,S)
[D ₂]–(9a)	240	234	3200	310	4,95 (2,S) 6,11 (6,S) 6,81 (2,S)
(9b)	199,5	234 (S)	4800	336	6,07 (6,S) 6,78 (2,S) 6,81 (2,S) 8,37 (6,S)
(10a)	215–219	230	5100	308	5,00 (2,M) 6,08 (6,S) 6,10 (2,M) 6,65 (2,S)
[D ₂]–(10a)	216–219	230	5100	310	5,00 (2,S) 6,08 (6,S) 6,65 (2,S)
(10b)	177,5	234 (S)	5300	336	6,08 (6,S) 6,38 (2,S) 6,64 (2,S) 8,32 (6,S)

[a] In CH₃CN; [b] in CDCl₃.

Eingegangen am 18. August 1967 [Z 601c]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Ing. chim. dipl. M. Argüelles, Ing. chim. dipl. P. Vogel und Dr. W. Eberbach, Université de Lausanne, Laboratoire de Chimie organique, 3, Place du Château, CH-1000 Lausanne (Schweiz)

[a] Photolysebedingungen: I. Eine Philips-HPK-125-W-Lampe und eine Hanau-Q-81-Lampe. — II. Zwei Philips-HPK-125-W-Lampen.
[b] Gaschromatographisch bestimmt.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Solvens	Photolyse- bedin- gungen [a]	Ausbeute (%) photo- chem.	therm.
(2a)	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	Diglyme	I	42 [b]	39 [3]
(2b)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Diglyme	II	28 [b]	22 [4]
(2c)	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	Dioxan	I	19	0
(2d)	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Dioxan	II	21	—

Unter den hier beschriebenen Bedingungen sind Alkyl- und Aryl-cyclopropene stabil, während sie bei längerer Bestrahlung, vor allem in Gegenwart von Sensibilisatoren, in Tricyclohexane [4,8] übergehen.

Eingegangen am 11. Oktober 1967 [Z 634]

[*] Dr. H. Dürr

Institut für Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 15

[1] IV. Mitteilung über die Photochemie kleiner Ringe. — III. Mitteilung: H. Dürr, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] W. R. Bamford u. T. S. Stevens, J. chem. Soc. (London) 1952, 4735.

[3] G. L. Closs, L. Closs u. W. Böll, J. Amer. chem. Soc. 85, 3796 (1963).

[4] H. H. Stechl, Chem. Ber. 97, 2681 (1964).

[5] Diäthylenglykol-dimethyläther.

[6] W. G. Dauben u. F. G. Wiley, J. Amer. chem. Soc. 84, 1498 (1962).

[7] R. Breslow u. H. W. Chang, J. Amer. chem. Soc. 83, 2367 (1961); R. Breslow u. P. Dowd, *ibid.* 85, 2729 (1963).

[8] H. Dürr, Tetrahedron Letters 1967, 1649.

Unstetigkeiten in den partiellen molaren Mischungsenthalpien von Wasser und Wasser-Äthanol-Gemischen bei konstanter Temperatur

Von G. Kortüm und K. A. Steiner^[*]

In der Temperaturabhängigkeit zahlreicher Eigenschaften von Wasser und wässrigen Lösungen treten in der Umgebung bestimmter Temperaturen Anomalien auf^[1] (in der angelsächsischen Literatur als „kinks“ bezeichnet), die mit der Annahme gedeutet werden, daß in solchen Systemen verschiedene clathratähnliche geordnete Mischphasen vorliegen, die bei bestimmten Temperaturen ineinander übergehen. Das bekannteste Beispiel einer solchen Flüssigkeitsstruktur ist das von Pauling vorgeschlagene „Wasserhydrat“ (H₂O)₂₁, bei dem ein Molekül clathratähnlich wie in den Gashydraten von 20 anderen Molekülen umgeben ist, die die Ecken eines Dodekaeders bilden. Die Übergangstemperaturen sollen unabhängig sein von Art und Konzentration in Wasser gelöster Stoffe, woraus geschlossen wird, daß die Anomalien sprungartige Änderungen der Wasserstruktur anzeigen und nichts mit Wechselwirkungen zwischen Wasser und den gelösten Stoffen zu tun haben.

Wir haben mit einem hochempfindlichen Differentialkalorimeter^[2] die intermediäre Mischungsenthalpie von Wasser

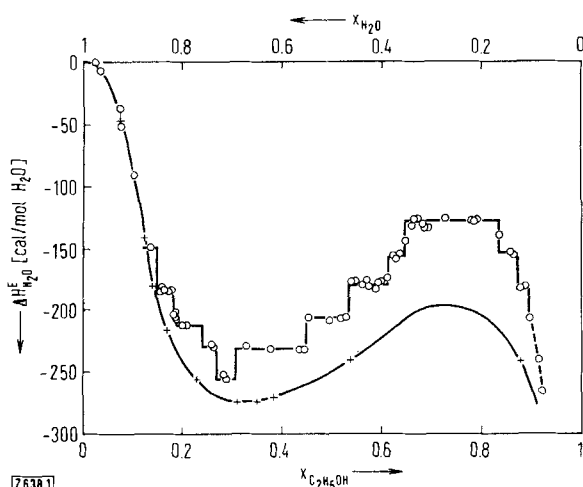


Abb. 1. Partielle molare Mischungsenthalpie $\Delta H_{H_2O}^E$ von Wasser und Wasser-Äthanol-Gemischen. o = eigene Messungen bei 30 °C; + = berechnet aus Messungen von Bose [4] bei 21 °C. Analoge Unstetigkeiten wurden bei 20 und 40 °C beobachtet.

und Wasser-Äthanol-Gemischen bei 30 °C gemessen und daraus die partiellen molaren Mischungsenthalpien in Abhängigkeit vom Molenbruch ermittelt. Im Gegensatz zu Messungen anderer Autoren wurde der Molenbruch in sehr kleinen Abständen geändert. Überraschenderweise beobachteten wir zahlreiche Unstetigkeiten, die die Fehlerbreite der Messung größenordnungsmäßig überschritten. Einen Teil unserer Meßergebnisse zeigt Abbildung 1. Danach besteht kein Zweifel, daß auch in Äthanol-Wasser-Gemischen geordnete Mischphasen vorliegen, was von Bedeutung für die Aufklärung der noch kaum bekannten Flüssigkeitsstrukturen sein dürfte. Daß an diesen Strukturen auch gelöste Gase (O₂, N₂) beteiligt sein könnten^[3] ist zwar nicht mit Sicherheit auszuschließen, bei den gewählten Temperaturen aber sehr unwahrscheinlich. Unsere Messungen zeigen weiterhin, daß die Unstetigkeiten in den Eigenschaften wässriger Lösungen nicht allein durch die Struktur des Wassers und ihre Temperaturabhängigkeit bedingt sein können, da sie bei praktisch konstanten Temperaturen beobachtet werden (die Temperaturänderungen beim Mischen betragen etwa 0,01 °C).

Eingegangen am 11. Oktober 1967 [Z 638]

[*] Prof. Dr. G. Kortüm und Dipl.-Phys. K. A. Steiner
Institut für Physikalische Chemie der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 56

[1] M. J. Blandamer, M. F. Fox u. M. C. R. Symons, Nature (London) 214, 163 (1967); C. Salama u. D. A. I. Goring, J. phys. Chem. 70, 3838 (1966); W. Drost-Hansen, Ann. N.Y. Acad. Sci. 125, 471 (1965).

[2] G. Kortüm u. H. Schreiber, Z. Naturforsch. 20a, 1030 (1965).

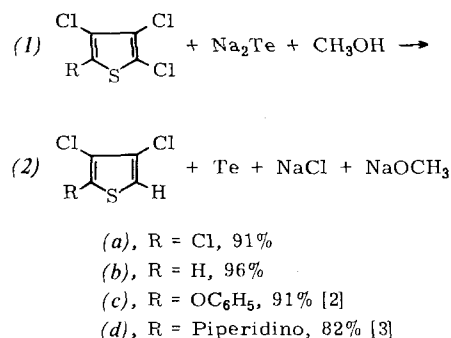
[3] Vgl. M. v. Stackelberg u. W. Meinhold, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. 58, 40 (1954).

[4] E. Bose, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1906, 278, 316; Z. physik. Chem. 58, 585 (1907).

Reduktive Enthalogenerung organischer Verbindungen mit Natrium-tellurid

Von W. Mack^[*]

Der Ersatz von Halogen gegen Wasserstoff in aromatischen Verbindungen ist in der Regel nicht einfach^[1]. Im Na₂Te wurde ein Reduktionsmittel gefunden, das diesen Austausch ermöglicht. Besonders die häufig leicht erhältlichen perhalogenierten Aromaten lassen sich damit glatt und in guter Ausbeute in bisher nur mühsam zugängliche teilhalogenierte Verbindungen überführen.



Man erhitzt die organische Verbindung mit einer stöchiometrischen Menge Na₂Te^[4] in methanolisch-wässriger Lösung bis zur beendeten Te-Abscheidung und arbeitet nach Abfiltrieren des Te/NaCl-Niederschlags auf. Hexachlorbenzol wird so in 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol übergeführt. Octachlornaphthalin in Heptachlornaphthalin.

Auch perhalogenierte Olefine sind der Reaktion zugänglich. Tetrachloräthylen liefert 51 % Trichloräthylen, das wiederum mit 12 % Ausbeute zu cis-1,2-Dichloräthylen reduziert werden kann.