

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

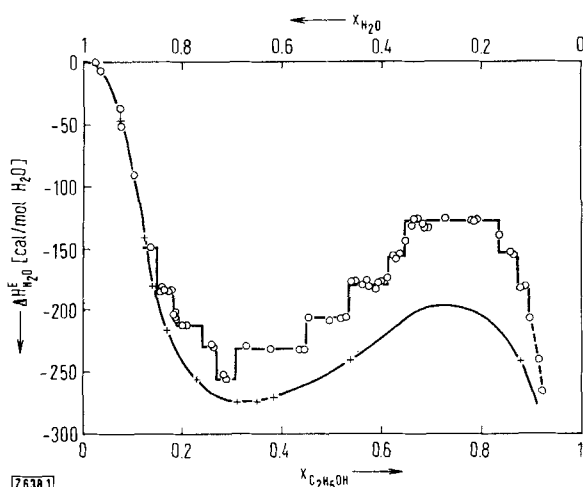


Abb. 1. Partielle molare Mischungsenthalpie $\Delta H_{H_2O}^E$ von Wasser und Wasser-Äthanol-Gemischen. o = eigene Messungen bei 30 °C; + = berechnet aus Messungen von Bose [4] bei 21 °C. Analoge Unstetigkeiten wurden bei 20 und 40 °C beobachtet.

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).

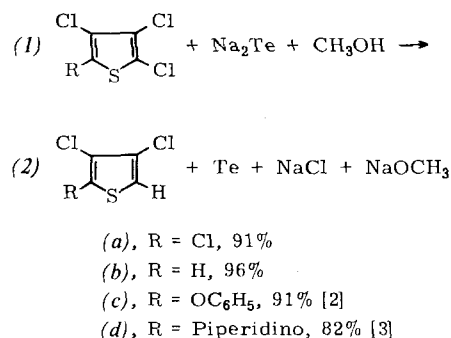
[3] Vgl. M. v. Stackelberg u. W. Meinhold, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. 58, 40 (1954).

[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.

Eine Variante der Reaktion besteht darin, daß man statt Na_2Te elementares Te zusammen mit einem Reduktionsmittel, z.B. Rongalit^[5], einsetzt, welches Te in Tellurid überführt.

Arbeitsvorschriften:

Man kocht 333 g Tetrachlorthiophen (1a) mit 485 g Rongalit, 192 g Te und 330 g NaOH in 4,2 Liter 50-proz. wäßrigem Methanol 33 Std. unter N_2 und Rückfluß und erhält 208 g (74 %) (2a) neben 5,4 g (2b) und 30 g unverbrauchtem (1a). Die Produkte werden durch Destillation getrennt. Das eingesetzte Te wird quantitativ zurückgewonnen.

Zu 1280 g (5,77 mol) (1a) in 2 Liter siedendem Methanol läßt man 1980 g (11,4 mol) Na_2Te in 10 Liter Methanol und dann 3 Liter Wasser fließen und kocht 42 Std. Dann leitet man kurz O_2 ein, neutralisiert mit HCl -Gas und filtriert Te und NaCl ab. Eingießen des Filtrats in 20 Liter H_2O und Destillation liefert 907 g (2b) (84 %) neben 162 g (2a) (13 %). 1434 g (99 %) Te werden zurückerhalten.

Eingegangen am 13. Oktober 1967 [Z 633]

[*] Dr. W. Mack

Consortium für Elektrochemische Industrie GmbH.
8 München 25, Zielstattstraße 20

[1] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1960, Bd. 5/4, S. 769; vgl. auch E. Profft u. G. Solf, J. prakt. Chem. 24, 38 (1964).

[2] $\text{Fp} = 36^\circ\text{C}$. — 3,4,5-Trichlor-2-phenoxythiophen aus (1a) und Na-phenolat in Dimethylformamid nach 5 Std. bei 150°C , 72 %, $\text{Fp} = 14^\circ\text{C}$.

[3] $\text{Kp} = 106^\circ\text{C}/0,1$ Torr. — 3,4,5-Trichlor-2-piperidinothiophen aus (1a) und Piperidin, 20 Std. bei 200°C , 55 %, $\text{Fp} = 53^\circ\text{C}$.

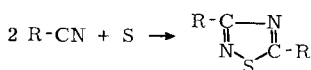
[4] 756,4 g gepulvertes Te werden im 6-Liter-Kolben mit 5 Liter flüssigem Ammoniak übergossen und bei -60°C 273,2 g Na langsam unter Rühren eingetragen. Alles weitere siehe G. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Enke-Verlag, Stuttgart 1960, S. 399.

[5] L. Tschugaeff u. L. Chopin, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1274 (1914).

Synthese von 1,2,4-Thiadiazolen aus Nitrilen und Schwefel

Von W. Mack [*]

Aromatische Nitrile reagieren mit Schwefel unter Basenkatalyse zu 1,2,4-Thiadiazolen (1).



(1a), R = Phenyl

(1b), R = β -Naphthyl

(1c), R = *p*-Tolyl

Als basische Katalysatoren eignen sich besonders tert.-Alkylamine, deren katalytische Aktivität mit wachsender Kettenlänge zunimmt. Tri-*n*-octylamin ist z.B. fünfmal wirksamer als die gleiche Molmenge Triäthylamin.

Synthese von (1a)

Synthese von (1c)

200 mmol *p*-Tolunitril, 100 mmol Schwefel und 0,1 mmol Tri-*n*-octylamin werden 21 Std. im Bombenrohr auf 250°C erhitzt. Anschließend werden die um $200^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr übergehenden Anteile des Reaktionsgemisches aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 3,2 g (12 %) (1c), $\text{Fp} = 128^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 13. und 19. Oktober 1967 [Z 639]

[*] Dr. W. Mack

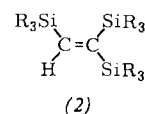
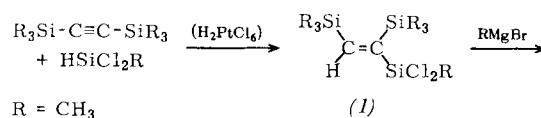
Consortium für Elektrochemische Industrie GmbH.
8 München 25, Zielstattstraße 20

Ionisierungsenergien von Silyl- und Alkyl-äthylenen [**]

Von H. Bock und H. Seidl[*]

Die voneinander abweichenden Eigenschaften einfacher R_3Si - und R_3C -substituierter π -Elektronensysteme lassen sich mit unterschiedlicher induktiver Polarisation ($+\text{ISiR}_3 > +\text{ICR}_3$) sowie zusätzlich mit einer konjugativen $\text{Si}_d \leftarrow \text{C}_\pi$ -Elektronenrückgabe diskutieren. Die durch Wechselwirkung mit den Substituenten bedingten relativen Energieänderungen der obersten besetzten und der untersten unbesetzten Molekülorbitale können anhand geeigneter Meßgrößen wie der Halbstufen-Potentiale^[1], der ESR-Spindichten^[2] oder der CT-Bandenmaxima^[3] einzeln erfaßt werden, während die insgesamt resultierenden Energiedifferenzen den entsprechenden Übergängen der Elektronenspektren^[2,3] zu entnehmen sind. Unter den untersuchten gekreuzt-konjugierten^[1], cyclischen^[2,3] und linearen π -Elektronensystemen mit R_3Si -Gruppen konnten wir bei Äthylen-Derivaten erstmals massenspektroskopisch^[4] Ionisierungsenergien bestimmen und damit gemäß dem Koopmansschen Theorem^[5] jeweils direkte Aussagen über die Energie des obersten besetzten (π)-Niveaus^[6] erhalten.

Das bisher unbekannte^[7] Tris(trimethylsilyl)äthylen (2) läßt sich auf folgendem Wege gewinnen: 60 mmol Methylchlor-



silan werden langsam zur äquimolaren Menge von Bis(trimethylsilyl)acetylen, versetzt mit 0,3 ml einer 0,1 N Lösung von H_2PtCl_6 in Isopropanol, getropft. Nach 20 Std. Kochen unter Rückfluß liefert die Destillation 13 % (1) mit $\text{Kp} = 57-60^\circ\text{C}/0,5$ Torr, welches sich zu 47 % (2) mit $\text{Kp} = 43-45^\circ\text{C}/0,5$ Torr grignardieren läßt. Das Produkt wird gaschromatographisch (SE-30-Säule) gereinigt. Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich drei Singulets im Verhältnis 1:18:9 bei $\tau = 2,67, 0,86$ und $0,01$, die $\text{C}-\text{H}$ -Verhältnisse