

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 clathrähnliche geordnete Mischphasen vorliegen, die bei bestimmten Temperaturen ineinander übergehen. Das bekannteste Beispiel einer solchen Flüssigkeitsstruktur ist das von Pauling vorgeschlagene „Wasserhydrat“ (H_2O)₂₁, bei dem ein Molekül clathrähnlich 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 sprunghafte 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 intermediaire Mischungsenthalpie von Wasser

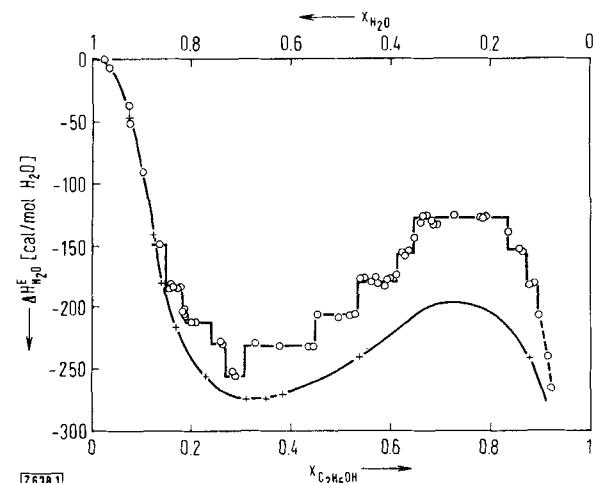


Abb. 1. Partielle molare Mischungsenthalpie $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^E$ von Wasser und Wasser-Äthanol-Gemischen. o = eigene Messungen bei 30 °C; + = berechnet aus Messungen von Bose [4] bei 21 °C. Analoge Unstetigkeiten wurden bei 20 und 40 °C beobachtet.

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 großordnungsmäßig 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 (O_2 , N_2) 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]

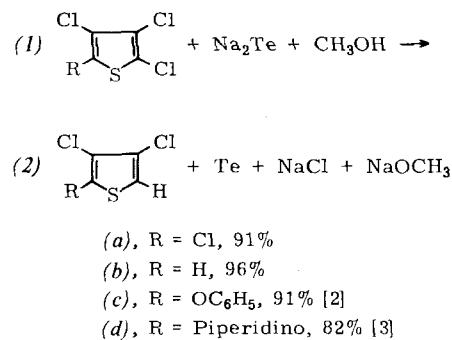
[*] Prof. Dr. G. Kortüm und Dipl.-Phys. K. A. Steiner
Institut für Physikalische Chemie der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 56

- [1] M. J. Blandamer, M. F. Fox u. M. C. R. Symons, Nature (London) 214, 163 (1967); C. Salama u. D. A. I. Gorling, J. physic. 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 Enthalogenierung 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 Na_2Te 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 Na_2Te ^[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.