

Eine Variante der Reaktion besteht darin, daß man statt  $\text{Na}_2\text{Te}$  elementares Te zusammen mit einem Reduktionsmittel, z.B. Rongalit<sup>[5]</sup>, 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  $\text{N}_2$  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)  $\text{Na}_2\text{Te}$  in 10 Liter Methanol und dann 3 Liter Wasser fließen und kocht 42 Std. Dann leitet man kurz  $\text{O}_2$  ein, neutralisiert mit HCl-Gas und filtriert Te und NaCl ab. Eingießen des Filtrats in 20 Liter  $\text{H}_2\text{O}$  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  $150^\circ\text{C}$ , 72 %,  $\text{Fp} = 14^\circ\text{C}$ .

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

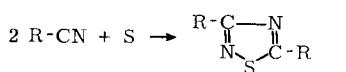
[4] 756,4 g gepulvertes Te werden im 6-Liter-Kolben mit 5 Liter flüssigem Ammoniak übergossen und bei  $-60^\circ\text{C}$  273,2 g Na langsam unter Rühren eingetragen. Alles weitere siehe *G. Brauer*: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Enke-Verlag, Stuttgart 1960, S. 399.

[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 =  $\beta$ -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 Molemenge Triäthylamin.

#### Synthese von (*1a*)

0,6 mol Benzonitril werden mit 0,2 mol Schwefel und 1,8 mmol Tri-n-octylamin 42 Std. im Bombenrohr auf  $250^\circ\text{C}$  erhitzt. Anschließende Destillation liefert 35,7 g (75 %) (*1a*),  $K_p = 156-160^\circ\text{C}/0,2 \text{ Torr}$ ,  $\text{Fp} = 90^\circ\text{C}$  (aus Äthanol).

#### Synthese von (*1b*)

60 mmol  $\beta$ -Naphthonitril, 30 mmol Schwefel und 0,3 mmol Tri-n-octylamin werden 158 Std. im Bombenrohr auf  $250^\circ\text{C}$  erhitzt. Dann werden im Hochvakuum alle flüchtigen Anteile absublimiert und der in Alkohol unlösliche Anteil des Sublimats aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute: 3,2 g (28 %) (*1b*),  $\text{Fp} = 180^\circ\text{C}$ .

#### Synthese von (*1c*)

200 mmol *p*-Tolunitril, 100 mmol Schwefel und 0,1 mmol Tri-n-octylamin werden 21 Std. im Bombenrohr auf  $250^\circ\text{C}$  erhitzt. Anschließend werden die um  $200^\circ\text{C}/10^{-3} \text{ Torr}$  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

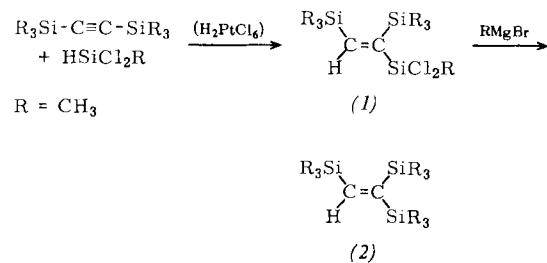
Consortium für Elektrochemische Industrie GmbH.  
8 München 25, Zielstattstraße 20

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

Von H. Bock und H. Seidl [\*]

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

Das bisher unbekannte<sup>[7]</sup> Tris(trimethylsilyl)äthylen (*2*) läßt sich auf folgendem Wege gewinnen: 60 mmol Methyldichlor-



silan werden langsam zur äquimolaren Menge von Bis(trimethylsilyl)acetylen, versetzt mit 0,3 ml einer 0,1 N Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in Isopropanol, getropft. Nach 20 Std. Kochen unter Rückfluß liefert die Destillation 13 % (*1*) mit  $K_p = 57-60^\circ\text{C}/0,5 \text{ Torr}$ , welches sich zu 47 % (*2*) mit  $K_p = 43-45^\circ\text{C}/0,5 \text{ Torr}$  grignardieren läßt. Das Produkt wird gaschromatographisch (SE-30-Säule) gereinigt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum finden sich drei Singulets im Verhältnis 1:18:9 bei  $\tau = 2,67, 9,86$  und 9,91, die  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsfrequenz liegt bei  $1499 \text{ cm}^{-1}$ . Ein Vergleich mit den entsprechenden Daten für Trimethylsilyl-äthylen<sup>[8]</sup> (Kernresonanzsignal des Äthylenprotons: 4,83  $\pi$ ;  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsfrequenz:  $1667 \text{ cm}^{-1}$ ) illustriert zugleich, um welche Beiträge charakteristische Grundzustandseigenschaften einfacher  $\text{R}_3\text{Si}$ - und  $\text{R}_3\text{C}$ -substituierter  $\pi$ -Elektronensysteme differieren können.

Dem Diagramm der obersten besetzten ( $\pi$ )-Molekülorbitale<sup>[6]</sup> von Silyl- und Alkyl-äthylenen (Abb. 1) ist zu entnehmen: (+I)-Substituenten wie  $\text{R}_3\text{Si}$ - und  $\text{R}_3\text{C}$ -Gruppen erniedrigen die Ionisierungsenergie des Äthylen- $\pi$ -Elektronensystems, entsprechend einer Anhebung des  $\pi$ -Niveaus,

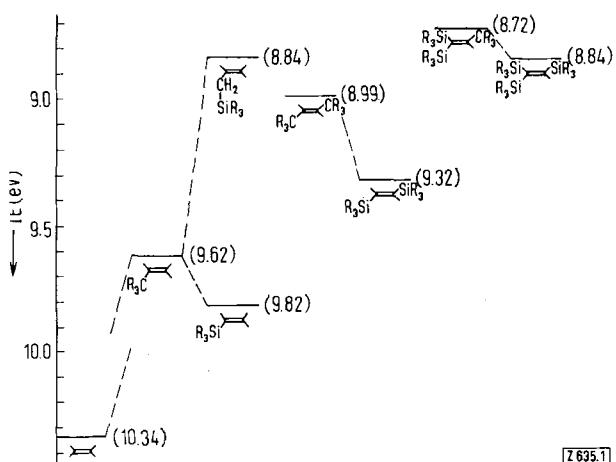


Abb. 1. Ionisierungsenergien (IE) von Silyl- und Alkyl-äthylenen

die bei den Derivaten  $C_2H_{4-n}(R_3Si)_n$  in guter Näherung der Substituentenzahl linear proportional ist. Die Wirkung der  $R_3Si$ -Gruppen bleibt jedoch in allen Fällen hinter der für eine induktive Polarisation ( $+I_{SiR_3} > +I_{CR_3}$ ) zu fordern zurück, was innerhalb des gebräuchlichen Modelles der  $Si-C_{sp^2}$ -Bindung als weiterer Beweis<sup>[1-3]</sup> für eine konjugative  $Si\leftarrow C_{\pi}$ -Elektronenrückgabe zu werten ist. Ein Minimalwert für den ( $+I_{SiR_3}$ )-Effekt ergibt sich aus der gegenüber tert.-Butyläthylen um 0,8 eV geringeren Ionisierungsenergie von 1-Trimethylsilyl-2-propen, in welchem die hier  $\beta$ -ständige  $R_3Si$ -Gruppe vom  $\pi$ -Elektronensystem durch ein tetraedrisches C-Atom getrennt ist.

Die für den Grundzustand von Silyläthylenen mit Hilfe der Ionisierungsenergien nachgewiesenen d-Orbital-Wechselwirkungen sind bereits früher zur Erklärung der gegenüber den Alkyl-Derivaten nach tieferem Feld verschobenen Äthylenprotonen-NMR-Signale<sup>[9]</sup> und der erniedrigten  $C=C$ -Valenzschwingungsfrequenzen<sup>[10]</sup> postuliert worden. Extreme Unterschiede zeigen diesbezüglich die angeführten Werte für Tris(trimethylsilyl)- und Trimethyl-äthylene. Zugleich läßt die  $5000 \text{ cm}^{-1} = 14 \text{ kcal/mol}$  betragende Differenz der  $\pi \rightarrow \pi^+$ -Anregungsenergien auf eine beträchtliche  $\pi^+/d$ -Aufspaltung schließen<sup>[11]</sup>. Geringere, doch gleichartige Unterschiede zwischen den Eigenschaften von Silyl- und Alkyl-polyenen und -polyinen<sup>[11]</sup> bestätigen die d-Orbital-Effekte in silicium-substituierten linearen  $\pi$ -Elektronensystemen.

Eingegangen am 13. Oktober 1967 [Z 635]

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. H. Seidl  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

[\*\*] IV. Mitteilung über d-Orbital-Effekte in silicium-substituierten  $\pi$ -Elektronensystemen. – III. Mitteilung [3].

[1] H. Bock u. H. Alt, Angew. Chem. 79, 932 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 941 (1967).

[2] H. Alt, H. Bock, F. Gerson u. J. Heinzer, Angew. Chem. 79, 933 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 941 (Y1967).

[3] H. Bock u. H. Alt, Angew. Chem. 79, 934 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 942 (1967).

[4] Für die Messung der Appearance-Potentiale danken wir Herrn M. Fochler. Nach R. J. Reed: Ion Production by Electron Impact. Academic Press, London 1962, sind die so bestimmten „vertikalen“ Ionisierungsenergien im Falle alkylierter Äthylene mit den „adiabatischen“ in guter Übereinstimmung. Innerhalb der Versuchsreihen streuen die Einzelwerte um höchstens  $\pm 0,04 \text{ eV}$ .

[5] T. Koopmans: Physica, Nijhoff, Den Haag 1934, Bd. I, S.104.

[6] M. B. Robin, R. R. Hart u. N. A. Kuebler, J. chem. Physics 44, 1803 (1966).

[7] R. West u. G. R. Husk synthetisierten die Verbindung auf ähnlichen Wege (persönliche Mitteilung anlässlich des IUPAC-Symposiums für organometallische Chemie München).

[8] Möglicherweise spielen hier nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den *cis*-ständigen voluminösen  $(CH_3)_3Si$ -Resten eine Rolle. Ein Tris(tert.-butyl)äthylene lässt sich aus Stuart-Briegleb-Kalotten nicht mehr aufbauen; im Modell des Tris-

(trimethylsilyl)-Derivates ( $dR_3Si-C > dR_3C-C$ ) ist die Rotation der *cis*-ständigen  $R_3Si$ -Gruppen sterisch gehindert.

[9] R. T. Hobgood, J. H. Goldstein u. G. S. Reddy, J. chem. Physics 35, 2038 (1961); vgl. auch R. Summit, J. J. Eisch, J. T. Trainor u. M. T. Rogers, J. physic. Chem. 67, 2362 (1963).

[10] J. Knizek, M. Horák u. V. Chvalovsky, Coll. czechoslov. chem. Commun. 28, 3097 (1963).

[11] H. Bock u. H. Seidl, unveröffentlicht.

## Organische Verbindungen in fossilen Pflanzen (Schachtelhalm)<sup>[1]</sup>

Von H. Knoche und G. Ourisson<sup>[\*]</sup>

Die chemotaxonomische Klassifizierung fossiler Pflanzen wäre besonders interessant, da sie auch an verstümmelten und unvollständigen Exemplaren durchgeführt werden könnte. Außerdem kann man durch Vergleich der Inhaltsstoffe von fossilen mit denen von frischen Pflanzen Rückschlüsse auf die Geschichte des Fossils ziehen.

Wir haben Versuche unternommen, organische Verbindungen insbesondere Kohlenwasserstoffe, aus fossilen Pflanzen des Buntsandsteins der Nordvogesen (Trias,  $2 \times 10^8$  Jahre alt) zu isolieren und mit den Verbindungen heutiger Pflanzen zu vergleichen. Von den uns zur Verfügung stehenden Fossilien war ein Schachtelhalm (*Equisetum Brongniarti*)<sup>[2]</sup> besonders interessant, da zahlreiche Equisetumarten heute noch wachsen. Die Scheiden der fossilen Pflanze waren ca. 30 mm stark. Außerdem sind Schachtelhalme sehr arm an Parasiten<sup>[3]</sup>, was die Gefahr vermindert, daß die gefundenen Verbindungen von fremden Organismen herühren. Beim Sammeln wurde auf größte Reinheit geachtet, und Verunreinigungen beim Aufarbeiten wurden durch Leerversuche ausgeschlossen. Der hier beschriebene fossile Schachtelhalm stammt aus einem tonigen Einschluß im Buntsandstein der Nordvogesen (Hangviller, Moselle).

400 g trockenen Gesteins mit ca. 20 % fossiler Pflanze (eine weitere Entfernung des Muttergestein ist schwierig und unnötig, da die Umgebung sehr arm an organischen Verbindungen ist<sup>[4]</sup>), wurden gemahlen und mit 400 ml eines Benzol/Methanol-Gemisches (3:1 v/v) unter der Einwirkung von Ultraschall (25 kHz) extrahiert. Nach Zentrifugieren, Dekantieren und Abdestillieren des Lösungsmittels bleiben 3 mg

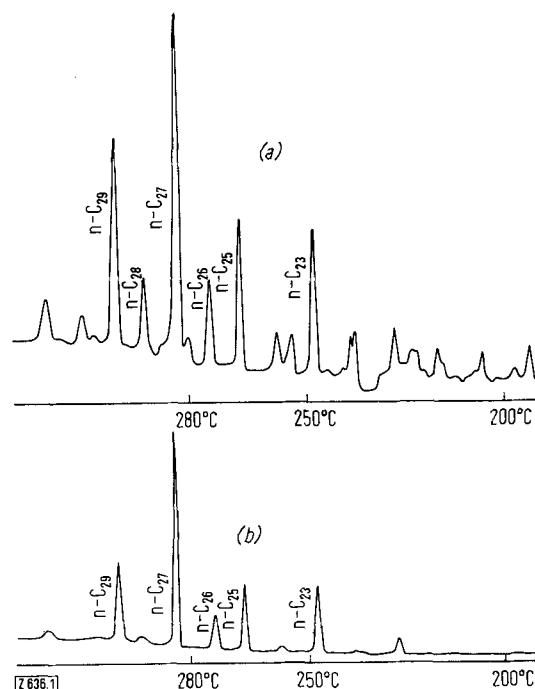


Abb. 1. Gaschromatogramme [5] der Kohlenwasserstoff-Fraktion aus (a) fossilem und (b) frischem Schachtelhalm.