

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

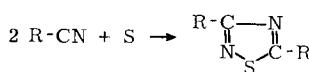
[4] 756,4 g gepulvertes Te werden im 6-Liter-Kolben mit 5 Liter flüssigem Ammoniak übergossen und bei -60°C 273,2 g Na langsam unter Rühren eingetragen. Alles weitere siehe *G. Brauer*: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Enke-Verlag, Stuttgart 1960, S. 399.

[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 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°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 β -Naphthonitril, 30 mmol Schwefel und 0,3 mmol Tri-n-octylamin werden 158 Std. im Bombenrohr auf 250°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°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

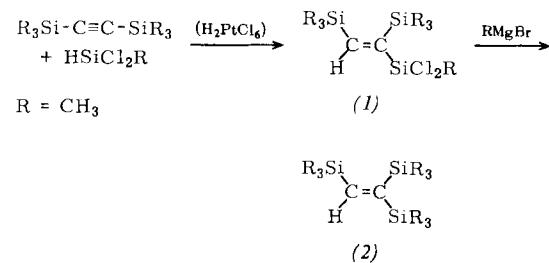
Consortium für Elektrochemische Industrie GmbH.
8 München 25, Zielstattstraße 20

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

Von H. Bock und H. Seidl [*]

Die voneinander abweichenden Eigenschaften einfacher R_3Si - und R_3C -substituierter π -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^[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 Koopmanschen 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 Methyldichlor-



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 $K_p = 57-60^\circ\text{C}/0,5 \text{ Torr}$, 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 cm^{-1} . Ein Vergleich mit den entsprechenden Daten für Trimethylsilyl-äthylen^[8] (Kernresonanzsignal des Äthylenprotons: 4,83 π ; $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsfrequenz: 1667 cm^{-1}) illustriert zugleich, um welche Beiträge charakteristische Grundzustandseigenschaften einfacher R_3Si - und R_3C -substituierter π -Elektronensysteme differieren können.

Dem Diagramm der obersten besetzten (π)-Molekülorbitale^[6] von Silyl- und Alkyl-äthylenen (Abb. 1) ist zu entnehmen: (+I)-Substituenten wie R_3Si - und R_3C -Gruppen erniedrigen die Ionisierungsenergie des Äthylen- π -Elektronensystems, entsprechend einer Anhebung des π -Niveaus,