

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

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

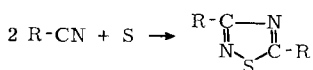
[4] 756,4 g gepulvertes Te werden im 6-Liter-Kolben mit 5 Liter flüssigem Ammoniak übergossen und bei -60 °C 273,2 g Na langsam unter Rühren eingetragen. Alles weitere siehe G. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Enke-Verlag, Stuttgart 1960, S. 399.

[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)

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. Anschließend Destillation liefert 35,7 g (75 %) (1a), Kp = 156–160 °C/0,2 Torr, Fp = 90 °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), Fp = 180 °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 °C/10⁻³ Torr übergehenden Anteile des Reaktionsgemisches aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 3,2 g (12 %) (1c), Fp = 128 °C.

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

[*] Dr. W. Mack

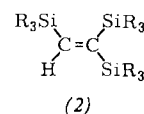
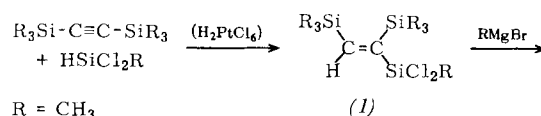
Consortium für Elektrochemische Industrie GmbH.
8 München 25, Zielstattstraße 20

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 Kp = 57–60 °C/0,5 Torr, welches sich zu 47 % (2) mit Kp = 43–45 °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 τ = 2,67, 9,86 und 9,91, die C=C-Valenzschwingungsfrequenz liegt bei 1499 cm⁻¹. Ein Vergleich mit den entsprechenden Daten für Trimethylsilyl-äthylen^[8] (Kernresonanzsignal des Äthylenprotons: 4,83 τ ; C=C-Valenzschwingungsfrequenz: 1667 cm⁻¹) illustriert zugleich, um welche Beträge 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,