

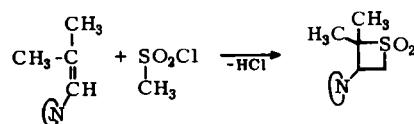
dagegen fragmentieren bei der Pyrolyse in *ortho*-Hydroxydiphenyläther (5) und Isobutylen, bei der Säurespaltung je nach den Bedingungen ebenfalls zu (5) oder zu (6) und im Massenspektrometer in die Radikalkomponenten (7) und (8). Gänzlich anders verläuft die Photolyse von *para*-Chinoliderivaten. So bilden sich aus (1) in Äther (254 nm) die Verbindungen (3), (9), (10) und (11), während die Bestrahlung von (12) zwei stereoisomere Bicyclo[2.1.0]pentan-2-ondervative der wahrscheinlichen Struktur (13) liefert.

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Rieker
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

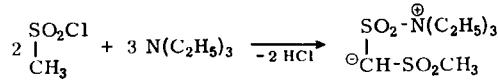
Über die Bildung von Sulfenen aus aliphatischen Sulfonylchloriden und Trialkylaminen

Von K. Rieth [*]

S,S-Dioxe von Thioaldehyden bilden sich intermediär bei der Einwirkung von tertiären Basen auf primäre Sulfonylchloride. Sie können durch Abfangen mit geeigneten Cycloadditionspartnern (Olefine mit stark polaren Doppelbindungen wie Enamine und Ketenacetale) indirekt nachgewiesen werden. Es entstehen Derivate des Thietan-*S,S*-dioxids.



Die Umsetzungen werden vorzugsweise in Äthern bei Raumtemperatur durchgeführt. Cycloadditionen mit Thioketon-*S,S*-dioxyen aus sekundären Sulfonylchloriden gelingen unter diesen Bedingungen nicht, jedoch glatt in Acetonitril bei -40 °C.



Aus Methansulfonylchlorid und Triäthylamin entsteht Mesylsulfen, das als Triäthylamin-Addukt nachgewiesen wurde. Durch die Methansulfonyl-Gruppe wird das Sulfen so stark aktiviert, daß auch Cycloaddition mit den weniger polaren Vinyläthern eintritt. Der sterische Verlauf der Cycloaddition von Mesylsulfen an *cis*- und *trans*-1-Butoxy-1-butene ist aus ¹H-NMR-Spektren ersichtlich.

[*] Dipl.-Chem. K. Rieth
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

Tertiäre Oxide mit Rutilstruktur: Systeme mit WO₂, MoO₂, VO₂ und TiO₂

Von W. Rüdorff (Vortr.) und H. Kornelson [*]

Die Dioxyde VO₂, MoO₂ und WO₂ kristallisieren in einer monoklin deformierten Rutil-Struktur. In dieser Struktur haben M-M-Paare in Richtung der c-Achse einen auffallend kurzen M-M-Abstand (Mo-Mo = 2,50 Å). Für direkte Metall-Metall-Bindungen spricht, daß diese Dioxyde nur einen niedrigen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) zeigen. Es wurde nun untersucht, ob

- die monokline Struktur bei Mischkristallbildung der Dioxyde untereinander oder mit TiO₂ erhalten bleibt,
- in den Mischkristallen noch M-M-Bindungen auftreten,
- ein Elektronenübergang (Valenzwechsel) zwischen den Kationen stattfindet.

Im System MoO₂-WO₂ tritt eine lückenlose Mischkristallreihe mit monokliner Struktur auf. Der TIP bleibt erhalten, d.h. es liegen Mo-Mo, W-W- und Mo-W-Paare vor.

TiO₂ bildet mit WO₂ eine tetragonale Rutil-Phase (Ti_xW_{1-x}O₂ mit 1 > x > 0,42, in der nach dem magnetischen Verhalten die W-Atome aber noch überwiegend in Paaren vorliegen.

Im System VO₂-WO₂ dagegen ist für die tetragonale Rutil-Phase (V_xW_{1-x}O₂ x = 0,95 bis etwa 0,33; bei x < 0,33 geht die Struktur kontinuierlich in die WO₂-Struktur über. Die Zusammensetzung (V_{0,67}W_{0,33})O₂ (=V₂WO₆) hat Trirutil-Struktur mit V^{III} und V^{VI}; zugleich erreicht die Leitfähigkeit ein Minimum. Diese Verbindung ist ebenso wie die Trirutile Cr₂WO₆, (VCr)WO₆, Fe₂TeO₆ und Cr₂TeO₆ antiferromagnetisch. Mit dem Übergang Trirutil-Rutil, der durch Einbau von VO₂ oder TiO₂ in (V_{0,67}W_{0,33})O₂ erreicht wird, nimmt der Paramagnetismus stark zu, weil die magnetisch wirksamen M³⁺-Ionen sich nicht mehr auf benachbarten Plätzen befinden.

[*] Prof. Dr. W. Rüdorff und Dipl.-Chem. H. Kornelson
Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

Galvanische Elemente Metall-Nichtmetall

Von J. P. Soulier, D. Bouquet und J. Gauthier (Vortr.) [*]

Die Reaktion
Metall + Nichtmetall → Salz ΔH < 0

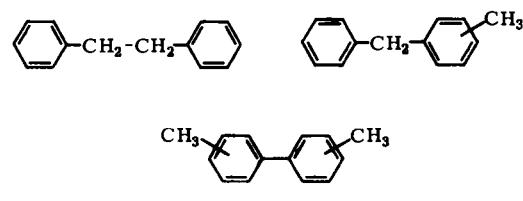
in galvanischen Elementen wurde mit geeigneten Elektrolyten an vielen Elementkombinationen untersucht. Die EMK ist unabhängig von der Konzentration und bis zu einem gewissen Maße auch von der Art des Elektrolyten; sie hängt nur ab vom Löslichkeitsprodukt des entstehenden schwerlöslichen Salzes. EMK-Messungen ermöglichen so die genaue Bestimmung von Löslichkeitsprodukten.

[*] J. P. Soulier, D. Bouquet und Prof. Dr. J. Gauthier
Faculté des Sciences, Chimie Propédeutique
F-69 Villeurbanne, 43 Boulevard de l'Hippodrome
(Frankreich)

Organische Synthesen im Plasma von Hochspannungsentladungen

Von H. Suhr [*]

Werden Dämpfe organischer Verbindungen bei Drucken von einigen Torr durch das Plasma kalter Entladungen geleitet, so finden verschiedenartige Vorgänge statt. Die primär entstehenden Molekülionen können rekombinieren, in kleinere Bruchstücke zerfallen oder mit neutralen Nachbarmolekülen chemische Umsetzungen eingehen. Bei Spannungen von 25–30 V/cm und Drucken von 1–10 Torr überwiegt die Reaktion mit Neutralmolekülen. Das Verhalten einer größeren Anzahl verschiedenartiger Substanzen mit Molekulargewichten von 50 bis 150 wurde in der Glimmentladung untersucht: bei den meisten Verbindungen entstehen Produktgemische, in denen Dimerisierungsprodukte (gebildet aus Molekülionen und Neutralmolekülen) vorherrschen. Aus dem Mengenverhältnis der Isomeren, z.B. bei Toluol,



[*] Priv.-Doz. Dr. H. Suhr
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

lassen sich Aussagen über die Lebensdauer der Molekülionen und ihr reaktives Verhalten gewinnen. Werden Dämpfe verschiedener Verbindungen gleichzeitig durch das Entladungsrohr geleitet, so geben die Produktverhältnisse Auskunft über die Selektivität der Molekülionen.

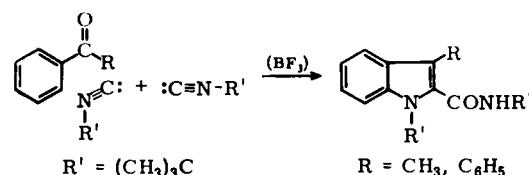
Eine neue Synthese von Indolderivaten

Von B. Zeeh^[*]

Ketone werden durch Lewissäuren wie BF_3 aktiviert (die Polarität der Carbonylgruppe wird stark erhöht) und können mit nucleophilen Partnern reagieren.

Ist das Nucleophil ein Isocyanid, so wird eine Reihe überraschender Reaktionen gefunden, bei denen sich jeweils zwei Moleküle Isocyanid mit einem Molekül Keton umsetzen. Bei Vorhandensein eines aromatischen Ringes werden Indolderivate gebildet.

Aus aromatischen Ketonen wie Acetophenon oder Benzophenon und tert.-Butyl-isocyanid entstehen 2-Indolcarbonsäure-tert.-butylamide:



Wenn sich der aromatische Substituent in der Isocyanid-Komponente befindet (z.B. Phenylisocyanid), bilden sich hingegen mit aliphatischen Ketonen 2-Indolenin-carbonsäure-anilide^[1]. [VB 128]

[*] Dr. B. Zeeh
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

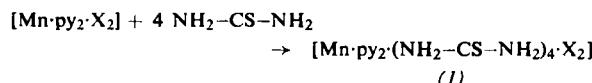
[1] B. Zeeh, Angew. Chem. 79, 415 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 453 (1967); Chem. Ber. 101, im Druck.

RUNDSCHAU

Aus Säure-Base-Titrationen an Quarzpulvern sowie Pulvern amorphen Kieselgels (Vitreosil) und Flintglasses (Teilchengrößen: 20–10, 10–4, 4–2 und 2 μm ; Titration in „ionisiertem“ Wasser mit 0,1 N NaOH und HCl bei 20–22 °C innerhalb 10–15 min) zogen S. S. Jørgensen und A. T. Jensen folgende Schlüsse: Beim Quarz (ca. 2,6 saure Gruppen pro 100 \AA^2) und beim Kieselgel sind die Säure-Base-Eigenschaften praktisch ganz durch die äußere Oberfläche bedingt, d.h. die Protolysekapazität (= Äquivalente verbrauchter Säure oder Base pro 100 g Pulver in einem definierten pH-Bereich) nimmt linear mit der spezifischen Oberfläche zu. Die Titrationskurven ($\text{pH} = 3$ –11) sind S-förmig und können in drei Bereiche gegliedert werden ($\text{pH} = 3$ –5, 5–9, 9–11); die flacheren Endbereiche haben die größeren Protolyse- (also Puffer-)kapazitäten und zeigen Hysterese-Effekte. Durch Waschen des Quarzes mit HCl (Entfernen der ca. 0,03 % Fe) wird die Protolysekapazität im sauren Bereich kleiner, im alkalischen größer; durch Waschen mit HF (Entfernen der begrenzt kristallinen Oberfläche) nimmt die Protolysekapazität insgesamt ab. In 1 N NaCl-Lösung ist die alkalische Protolysekapazität größer als in reinem H_2O , und der Pufferbereich liegt bei kleinerem pH-Wert. Zeit- und Hysterese-Effekt sind durch eine der momentanen und reversiblen Acidität überlagerte „latente“ Acidität (Inlösungsgehen von Kieselsäure) bedingt. Flintglas hat eine ganz oberhalb pH = 4,5 liegende und ca. zehnfach größere Gesamt-Protolysekapazität, die aber nicht von der spezifischen Oberfläche abhängt; hier müssen also „innere“ protolytisch aktive Oberflächen existieren. / J. physic. Chem. 71, 745 (1967) / –Jg. [Rd 785]

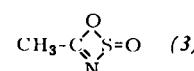
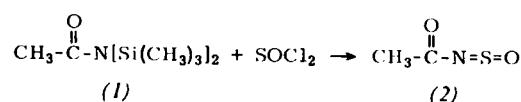
Der mittlere Bindungsabstand Arsen-Stickstoff, 1,867 Å, stimmt mit dem berechneten von 1,87 Å gut überein. / Z. anorg. allg. Chem. 350, 9 (1967) / –Sch. [Rd 762]

Neuartige Mangan(II)-Komplexe mit der Koordinationszahl 8 erhielten K. C. Dash und D. V. R. Rao bei der Umsetzung von Dihalogeno-bis-pyridinmangan(II)-Komplexen mit Thiocarbonat in Methanol. (1a): $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{Fp} = 177^\circ\text{C}$, weiße



Plättchen, die in Alkohol, Nitrobenzol und Aceton löslich sind. Die Verbindung ist in Aceton ein schwacher Elektrolyt, in fester Form paramagnetisch ($\chi = 17770$, $\mu_{\text{eff}} = 6,6$ B.M.). (1b): $\text{X} = \text{Br}$, $\text{Fp} = 167^\circ\text{C}$, weiße Plättchen mit den gleichen Eigenschaften wie (1a) ($\chi = 15655$, $\mu_{\text{eff}} = 6,1$ B.M.). / Z. anorg. allg. Chem. 350, 207 (1967) / –Sch. [Rd 765]

N-Thionylacetamid (2), dessen versuchte Darstellung aus Acetamid und SOCl_2 oder durch „Umthionylierung“ bislang nur Acetonitril und SO_2 ergab, wurde von O. J. Scherer und R. Schmitt durch Umsetzung von *N*-(Bistrimethylsilyl)-acetamid (1) mit SOCl_2 in 70 % Ausbeute erhalten. (2), der erste Vertreter einer neuen Verbindungsklasse von Thionylcarbonsäureamiden, ist eine gelbe Flüssigkeit ($\text{Kp} = 36$ bis $37^\circ\text{C}/11$ Torr), unlöslich in Petroläther, gut löslich in Äther, CCl_4 , CHCl_3 und CH_2Cl_2 , die explosionsartig mit H_2O und Alkoholen reagiert. Eine mögliche Vierring-Struktur (3)



wurde aufgrund der IR-Bande bei 1740 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) ausgeschlossen. / Z. Naturforsch. 22b, 224 (1967) / –DK. [Rd 760]

As₄(NCH₃)₆ hat Adamantanstruktur. Die von H. Nöth et al. angenommene Struktur dieser von ihnen synthetisierten Verbindung wurde von J. Weiss und W. Eisenhuth durch eine Weissenberg-Aufnahme, 3d-Patterson-Synthese und 3d-Fourier-Synthesen bestätigt. Der R-Wert wird mit 0,153 angegeben. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C_{2h}^5-P2_{1/n}$ mit den Gitterkonstanten $a = 7,523 \text{ \AA}$, $b = 16,696 \text{ \AA}$, $c = 11,907 \text{ \AA}$, $\beta = 93,1^\circ$ und vier Molekülen in der Elementarzelle. Die vier Arsenatome bilden ein Tetraeder (mittlerer Abstand = $3,271 \pm 0,007 \text{ \AA}$; Kantenlänge des Tetraeders), die sechs Stickstoffatome ein Oktaeder (Kantenlänge $4,110 \pm 0,01 \text{ \AA}$). Beide sind vollkommen regelmäßig, wohingegen die sechs Kohlenstoffatome der CH_3 -Gruppen die Ecken eines stark verzerrten Oktaeders besetzen.