

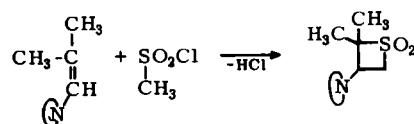
dagegen fragmentieren bei der Pyrolyse in *ortho*-Hydroxydiphenyläther (5) und Isobutylen, bei der Säurespaltung je nach den Bedingungen ebenfalls zu (5) oder zu (6) und im Massenspektrometer in die Radikalkomponenten (7) und (8). Gänzlich anders verläuft die Photolyse von *para*-Chinoliderivaten. So 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

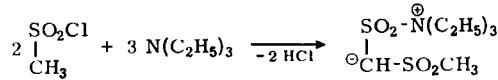
Über die Bildung von Sulfenen aus aliphatischen Sulfonylchloriden und Trialkylaminen

Von K. Rieth [*]

S,S-Dioxyde 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*-dioxiden 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-buten ist aus ¹H-NMR-Spektren ersichtlich.

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

Tertiäre Oxide mit Rutilstruktur: Systeme mit WO_2 , MoO_2 , VO_2 und TiO_2

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

Die Dioxide VO_2 , MoO_2 und WO_2 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 ($\text{Mo}–\text{Mo} = 2,50 \text{ \AA}$). Für direkte Metall-Metall-Bindungen spricht, daß diese Dioxide nur einen niedrigen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) zeigen. Es wurde nun untersucht, ob

- die monokline Struktur bei Mischkristallbildung der Dioxide untereinander oder mit TiO_2 erhalten bleibt,
- in den Mischkristallen noch M–M-Bindungen auftreten,
- ein Elektronenübergang (Valenzwechsel) zwischen den Kationen stattfindet.

Im System MoO_2 – WO_2 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.

TiO_2 bildet mit WO_2 eine tetragonale Rutil-Phase ($\text{Ti}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_2$) mit $1 > x > 0,42$, in der nach dem magnetischen Verhalten die W-Atome aber noch überwiegend in Paaren vorliegen.

Im System VO_2 – WO_2 dagegen ist für die tetragonale Rutil-Phase ($\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_2$) $x = 0,95$ bis etwa 0,33; bei $x < 0,33$ geht die Struktur kontinuierlich in die WO_2 -Struktur über. Die Zusammensetzung ($\text{V}_{0,67}\text{W}_{0,33}\text{O}_2$ (= V_2WO_6)) hat Trirutil-Struktur mit V^{III} und V^{VI} ; zugleich erreicht die Leitfähigkeit ein Minimum. Diese Verbindung ist ebenso wie die Trirutile Cr_2WO_6 , $(\text{VCr})\text{WO}_6$, Fe_2TeO_6 und Cr_2TeO_6 antiferromagnetisch. Mit dem Übergang Trirutil-Rutil, der durch Einbau von VO_2 oder TiO_2 in ($\text{V}_{0,67}\text{W}_{0,33}\text{O}_2$) erreicht wird, nimmt der Paramagnetismus stark zu, weil die magnetisch wirksamen M^{3+} -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



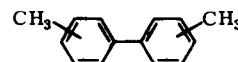
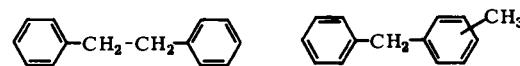
in galvanischen Elementen wurde mit geeigneten Elektrolyten an vielen Elementkombinationen untersucht. Die EMK ist unabhängig von der Konzentration und bis zu einem gewissen Maße auch von der Art des Elektrolyten; sie hängt nur ab vom Löslichkeitsprodukt des entstehenden schwerlöslichen Salzes. EMK-Messungen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