

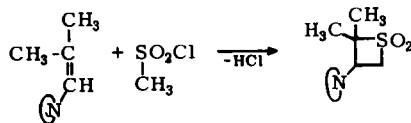
dagegen fragmentieren bei der Pyrolyse in *ortho*-Hydroxydiphenyläther (5) und Isobutylen, bei der Säurespaltung je nach den Bedingungen ebenfalls zu (5) oder zu (6) und im Massenspektrometer in die Radikalkomponenten (7) und (8). Gänzlich anders verläuft die Photolyse von *para*-Chinolderivaten. So 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-enderivate der wahrscheinlichen Struktur (13) liefert.

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

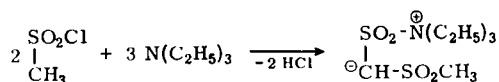
## Über die Bildung von Sulfoxiden aus aliphatischen Sulfonylchloriden und Trialkylaminen

Von K. Rieth<sup>[\*]</sup>

S,S-Dioxide 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  $-40^{\circ}\text{C}$ .



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  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ersichtlich.

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

## Ternäre Oxide mit Rutilstruktur: Systeme mit $\text{WO}_2$ , $\text{MoO}_2$ , $\text{VO}_2$ und $\text{TiO}_2$

Von W. Rüdorff (Vortr.) und H. Kornelson<sup>[\*]</sup>

Die Dioxide  $\text{VO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  und  $\text{WO}_2$  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 ( $\text{Mo-Mo} = 2,50 \text{ \AA}$ ). 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  $\text{TiO}_2$  erhalten bleibt,
- in den Mischkristallen noch M-M-Bindungen auftreten,
- ein Elektronenübergang (Valenzwechsel) zwischen den Kationen stattfindet.

Im System  $\text{MoO}_2\text{-WO}_2$  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.

$\text{TiO}_2$  bildet mit  $\text{WO}_2$  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  $\text{VO}_2\text{-WO}_2$  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  $\text{WO}_2$ -Struktur über. Die Zusammensetzung  $(\text{V}_{0,67}\text{W}_{0,33})\text{O}_2 (= \text{V}_2\text{WO}_6)$  hat Trirutil-Struktur mit VIII und W<sup>VI</sup>; zugleich erreicht die Leitfähigkeit ein Minimum. Diese Verbindung ist ebenso wie die Trirutile  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$ ,  $(\text{VCr})\text{WO}_6$ ,  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$  und  $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$  antiferromagnetisch. Mit dem Übergang Trirutil-Rutil, der durch Einbau von  $\text{VO}_2$  oder  $\text{TiO}_2$  in  $(\text{V}_{0,67}\text{W}_{0,33})\text{O}_2$  erreicht wird, nimmt der Paramagnetismus stark zu, weil die magnetisch wirksamen  $\text{M}^{3+}$ -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.)<sup>[\*]</sup>

Die Reaktion



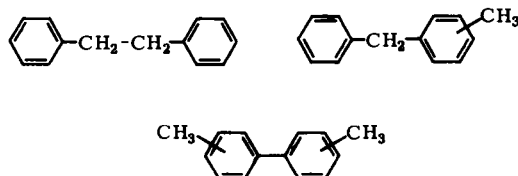
in galvanischen Elementen wurde mit geeigneten Elektrolyten an vielen Elementkombinationen untersucht. Die EMK ist unabhängig von der Konzentration und bis zu einem gewissen Maße auch von der Art des Elektrolyten; sie hängt nur ab vom Löslichkeitsprodukt des entstehenden schwerlöslichen Salzes. EMK-Messungen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

Werden Dämpfe organischer Verbindungen bei Drucken von einigen Torr durch das Plasma kalter Entladungen geleitet, so finden verschiedenartige Vorgänge statt. Die primär entstehenden Molekülonen 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 Neutralkmolekülen. 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 Molekülonen und Neutralkmolekülen) vorherrschen. Aus dem Mengenverhältnis der Isomeren, z.B. bei Toluol,



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