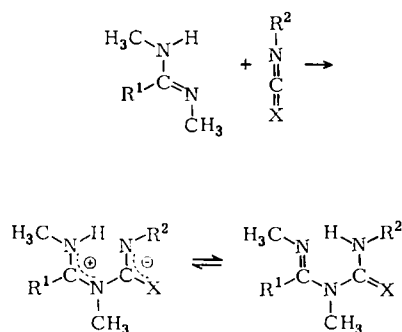


Heterokumulens und den Reaktionsbedingungen zu verschiedenen Produkten^[1]. Amidine mit Wasserstoff an N-1 bilden ein Dipolmolekül (1), das durch Protonenübergang die Carbamoyl- bzw. Thiocarbamoylamidine (2a) bzw. (2b) ergibt.

In (2a) liegen starke intramolekulare Wasserstoffbrücken vor – erkennbar an der bathochromen Verschiebung der NH-Banden bis um oder unter 3000 cm⁻¹ – in (2b) dagegen nicht. Der Grund hierfür wird in folgendem gesehen: In einem ungestörten System aus fünf sp²-hybridisierten Atomen kämen sich in dem für die intramolekulare Wasserstoffbrücke geeigneten Konformer Donor und Acceptor bis auf etwa 2.4 Å nahe. Dies bedingte eine extrem starke symmetrische Brücke, die aber unwahrscheinlich ist. Man muß daher eine erhebliche Aufweitung der betroffenen Winkel und als Folge ein Zusammenrücken der peripheren Substituenten annehmen. Der Existenzbereich dieses Konformers ist daher begrenzt durch die sterischen Ansprüche der peripheren Substituenten und durch die Größe der notwendigen Winkelaufweitung, die mit wachsender Polarität der N—H-Bindung und damit wachsender Bildungsenthalpie der Brücke abnimmt. In (2b) tritt durch das Schwefelatom, das größer als das Sauerstoffatom ist, bereits eine so starke sterische Hinderung auf, daß eines der anderen Konformere thermodynamisch günstiger wird.



(1a), X = O; (1b), X = S (2a), X = O; (2b), X = S

Experimentelle Befunde stützen diese Ansicht. Die systematische Vergrößerung der Substituenten R¹ in (2a) (H, CH₃, C₂H₅) ergibt zunächst eine Zunahme der bathochromen Verschiebung der NH-Banden, was mit einem Zusammenpressen der Brücke erklärt wird; für iso-C₃H₇ und tert.-C₄H₉ ist jedoch kein Hinweis mehr auf eine intramolekulare Wasserstoffbrücke vorhanden, so daß für (2a) mit Substituenten ab dieser Größe ein Umklappen in eine andere Konformation angenommen wird. Zunehmend stärker elektronenabziehende Substituenten R² (CH₃, C₆H₅, *p*-C₆H₄Cl, *p*-C₆H₄NO₂) ermöglichen über eine Vergrößerung des N—H-Bindungsmomentes eine Näherung von Donor und Acceptor. Dies läßt sich an der zunehmenden bathochromen Verschiebung der NH-Bande erkennen. Bei den Schwefelverbindungen (2b) genügt jedoch bereits C₆H₅ als R², um die Acidität der N—H-Bindung soweit zu steigern, daß es nicht mehr zum Protonenübergang (1) → (2) kommt, sondern stattdessen zu Austauschreaktionen.

[Landesgruppe Hamburg der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft, am 16. Februar 1971] [VB 292]

[1] G. Schwenker u. R. Kolb, Tetrahedron 25, 5437, 5549 (1969).

Genauere Bestimmung von zwischenmolekularen Potentialen

Von Bernhard Schramm^[*]

Zur statistischen Berechnung makroskopischer Eigenschaften der Materie ist die Kenntnis des zwischenmolekularen Potentials notwendig. Aussagen über den Potentialverlauf kann man z. B. aus der Temperaturabhängigkeit der Virialkoeffizienten oder der Transportphänomene von Gasen sowie aus Messungen des Streuquerschnittes mit Hilfe von Molekularstrahlen erhalten.

Wir wollen annehmen, daß die potentielle Energie zwischen zwei Teilchen nur von ihrem gegenseitigen Abstand *r* abhängt. Sie muß aus einem weitreichenden Anziehungsteil (der für die Kondensation von Gasen verantwortlich ist) und einem weniger weit reichenden Abstoßungsteil (der den Abstand im Kristallgitter bestimmt) zusammengesetzt sein. Deren Überlagerung führt zu einem Potentialminimum, dessen Koordinaten wir mit *r*_{min} und *ε* bezeichnen. Das bekannteste Potential, das nur diese beiden freien Parameter enthält, ist das Lennard-Jones-Potential mit der Formel:

$$\varphi(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^6 \right]$$

Es gestattet bei geeigneter Wahl von *r*_{min} und *ε* die Berechnung des zweiten Virialkoeffizienten und der Transportgrößen von Gasen über weite Temperaturbereiche. Bei genaueren Messungen zeigen sich allerdings Abweichungen, die außerhalb der Fehlergrenze der Messungen liegen. Außerdem muß man zur Berechnung der Virialkoeffizienten einen anderen Satz von Potentialparametern wählen als zur Berechnung der Transportgrößen.

Diese Mängel lassen sich verringern, indem man einen dritten Parameter, etwa den Abstoßungsexponenten, frei wählbar läßt. Man gelangt so zu den *n*-6-Potentialen mit der Gleichung:

$$\varphi(r) = \epsilon / n - 6 \left[6 \left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^n - n \left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^6 \right]$$

Eine Vergrößerung des Exponenten *n* macht den Potentialverlauf insgesamt steiler und die Potentialmulde damit schmaler, doch reicht diese Variationsmöglichkeit des Potentialverlaufs zur richtigen Wiedergabe des Virialkoeffizienten und der Viskosität in einem großen Temperaturbereich nicht aus. Dazu muß man mindestens noch die Möglichkeit haben, die weitreichenden Anziehungskräfte und die Abstoßungskräfte getrennt zu verändern.

Tabelle. Potentialparameter und Potential für Argon.

Potentialparameter <i>r</i> _{min} (Å)	Potential <i>ε</i> /k[a](°K)	Potential
3.84	119	Lennard-Jones-12-6-Potential
3.77	148	11-6/24-6-Potential
3.67	153	Klein und Hanley, 11-6-8-Potential [1]
3.757	147.7	Barker und Pompe [2]
3.81	138	Dymond und Alder [3]

[a] *k* = Boltzmann-Konstante.

[*] Dr. B. Schramm
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld

Eine solche Möglichkeit ist gegeben, wenn man das zwischenmolekulare Potential für Abstände $r \leq r_{\min}$ (links vom Potentialminimum) durch ein anderes n-6-Potential beschreibt, als für Abstände $r \geq r_{\min}$. So lassen sich z. B. die vorhandenen Daten für den Virialkoeffizienten und die Viskosität von Argon mit einem 11-6/24-6-Potential (d. h. $\varphi(r) = 11\text{-}6\text{-Potential}$ für $r \leq r_{\min}$, $\varphi(r) = 24\text{-}6\text{-Potential}$ für $r \geq r_{\min}$) im Rahmen der Fehlergrenzen beschreiben. Die Tabelle zeigt die gefundenen Potentialparameter im Vergleich mit den in den letzten Jahren für Argon von anderen Autoren diskutierten Werten. Es erscheint danach sicher, daß das zwischenmolekulare Potential von Argon eine

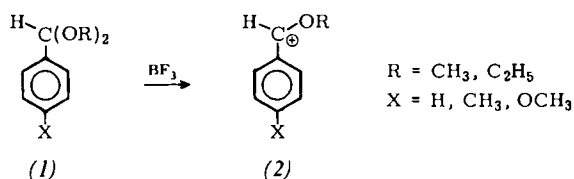
tiefer Mulde und einen steileren Verlauf des Anziehungsteils hat als das 12-6-Potential. Aus Molekularstrahlmessungen ermittelt man r_{\min} zu $3.7 \pm 0.2 \text{ \AA}$ und ϵ/k zu $147 \pm 3^\circ \text{K}^{[4]}$.

[Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft, am 12. Januar 1971 in Heidelberg] [VB 293]

- [1] M. Klein u. H. J. M. Hanley, J. Chem. Phys. 53, 4722 (1970).
- [2] J. A. Barker u. A. Pompe, Austral. J. Chem. 21, 1683 (1968).
- [3] J. H. Dymond u. B. J. Alder, J. Chem. Phys. 51, 309 (1969).
- [4] M. Cavallini, G. Gallinaro, L. Meneghetti, G. Scoles u. U. Valbusa, Chem. Phys. Lett. 7, 303 (1970).

RUNDSCHAU

Stabile Arylalkoxycarbonium-Ionen konnten M. Rabino-vitz und D. Bruck direkt beobachten. Beim Behandeln einer Lösung der Acetale vom Typ (1) in CDCl_3 bei Raumtemperatur mit BF_3 bildet sich eine beständige, tieffarbige, klare Lösung. Die ionische Natur des gelösten Produktes (2) wurde NMR-spektroskopisch bewiesen.



Die Ladungsdelokalisation trägt beträchtlich zur Stabilisierung des Carbonium-Ions bei. / Tetrahedron Lett. 1971, 245 / -Kr.

[Rd 345]

Über das Ferrat(VI)-Ion als neues selektives Oxidationsmittel berichten R. J. Audette, J. W. Quail und P. J. Smith. K_2FeO_4 oxidiert primäre Alkohole und Amine sowie sekundäre Alkohole bei Raumtemperatur schnell zu Aldehyden bzw. Ketonen. Doppel- und Dreifachbindungen, Aldehydgruppen, tertiäre Alkohol- und Amin-Funktionen werden nicht angegriffen. Die Reaktion muß in wasserhaltigem, stark basischem Milieu durchgeführt werden. Die Ausbeuten sind mäßig bis gut; Nebenprodukte treten nicht auf. Die Bildung der Aldehyde aus den primären Aminen wurde über intermediär erzeugte Imine und deren Hydrolyse erklärt. / Tetrahedron Lett. 1971, 279 / -Kr.

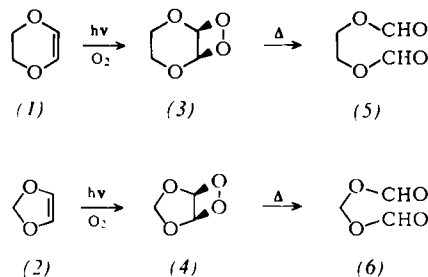
[Rd 342]

Silylammonium-Verbindungen erhielten R. E. Highsmith, J. R. Bergerud und A. G. MacDiarmid. Während bei Behandlung von Silylaminen mit Protonensäuren gewöhnlich die Si-N-Bindung gespalten wird, gelingt mit $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ und $\text{HCo}(\text{CO})_4$ unterhalb 0°C die Protonierung der Aminogruppe. $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ wurde dabei zu $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{H})\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+ [\text{Co}(\text{PF}_3)_4]^-$ (1) bzw. dem Tetracarbonylcobaltat (2) umgesetzt. Diese Verbindung konnte auch aus $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ erhalten werden. (1) sublimiert bei ca. 80°C im Vakuum.

(2) zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur unter Dunkelfärbung. / Chem. Commun. 1971, 48 / -Ee.

[Rd 346]

Die Bildung stabiler bicyclischer Dioxetane bei der Addition von Singulett-Sauerstoff an 2,3-Dihydro-1,4-dioxin (1) und 1,3-Dioxol (2) beobachtete A. P. Schaap. (1) und (2) werden photooxidativ (bei -78°C in Gegenwart eines Sensibilisators) zu Äthylendiformiat (5) bzw. Methylendiformiat (6) aufgespalten. Hierbei lassen sich NMR-spektroskopisch als Zwischenstufen die bicyclischen Di-



oxetane (3) bzw. (4) nachweisen, die bei Raumtemperatur relativ beständig sind. Ihre thermische Zersetzung bei 60°C führt quantitativ zu (5) bzw. (6). In Gegenwart eines fluoreszierenden Kohlenwasserstoffs wie 9,10-Dibromanthracen ist die Zersetzung von Chemilumineszenz begleitet. / 161. ACS Nat. Meeting, Abstracts of Papers, ORGN 109, 1971 / -Ma.

[Rd 349]

Die Schwingungsspektren (IR und Raman) von Oxalylbromid registrierten J. R. During, S. E. Hannum und F. G. Baglin in allen Aggregatzuständen. Während $(\text{COBr})_2$ im festen Zustand nur in der trans-Form vorliegt, treten in den Spektren der Flüssigkeit weitere Banden auf, die sich der cis-Form zuschreiben lassen. Der Unterschied der freien Enthalpien von cis- und trans-Form beträgt $2.9 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$; die trans-Form ist die stabilere. Bei Raumtemperatur liegen $10 \pm 5\%$ cis-Form vor. Für die Parameter der Potentialfunktion, die die Drehung um die C-C-Bindung beschreibt, werden Abschätzungen angegeben. / J. Chem. Phys. 54, 2367 (1971) / -Hz.

[Rd 357]