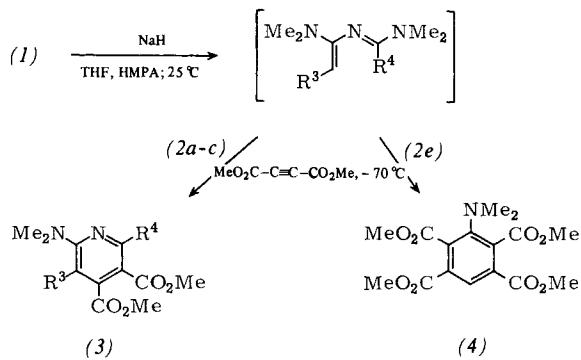


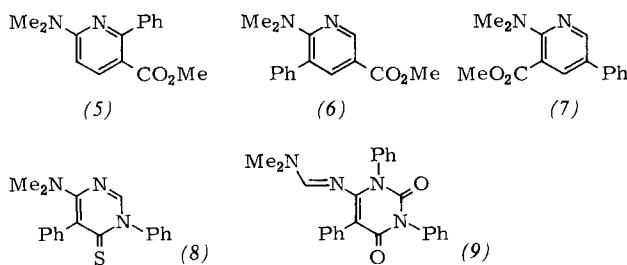
Natriumhydrid in Tetrahydrofuran (THF) oder – bei (1b, c) – in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) werden aus (1) die Azabutadiene (2) erzeugt, die sich durch ihre Umsetzungen zu erkennen geben; die Isolierung ist bis jetzt nicht gelungen. Setzt man den auf -70°C abgekühlten Lösungen von (2a–c) Acetylendicarbonsäureester zu, so erhält man die 6-(Dimethylamino)-3,4-pyridindicarbonsäureester (3) (siehe Tabelle 1).



(2a), R³ = R⁴ = H; (2b), R³ = Ph, R⁴ = H;

Aus (2e) und Acetylendicarbonsäureester entsteht überraschenderweise – über ein [2 + 2]-Cycloaddukt – der Aminobenzoltetracarbonsäureester (4).

Durch Umsetzung von (2c) mit Propiolsäuremethylester erhält man den Pyridincarbonsäureester (5) (Ausb. 12%, Fp=46–48 °C). Die entsprechende Reaktion von (2b) ergibt



neben dem 6-Dimethylamino-3-pyridincarbonsäureester (6) ([4 + 2]-Cycloaddition) das 2-(Dimethylamino)-Derivat (7) ([2 + 2]-Cycloaddition) (Ausb. 29 bzw. 14%, Fp = 66 °C bzw. Kp = 230 °C/0.01 mbar).

Die Reaktion von (2b) mit Phenylisothiocyanat führt zum erwarteten Pyrimidinthion (8) (Ausb. 36%, Fp = 203–204 °C), die mit Phenylisocyanat dagegen zum Aminouracilderivat (9) (Ausb. 30%, Fp = 254–255 °C). Eine aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums von (9) ($\delta = 2.49$, s, 6 H) ebenfalls zu diskutierende 1,3,5-Triazocindion-Struktur dürfte durch die saure Hydrolyse von (9) zur bekannten Triphenylbarbitursäure^[8] auszuschließen sein.

Eingegangen am 30. November 1979 [Z 409 b]

- [1] R. Gompper, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* 88, 389 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 321 (1976).
 - [2] R. Gompper, U. Heinemann, *Dtsch. Pat.-Anm.* P 2919891.2 (17. 5. 1979).
 - [3] R. Gompper, U. Heinemann, *Angew. Chem.* 92, 207 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, Nr. 3 (1980).
 - [4] J. C. Mulin, A. Reliquet, F. Reliquet, C. *TeaGokou*, C. R. Acad. Sci. C 286, 397 (1978).
 - [5] Versuche gemeinsam mit R. Sobotta (1978).
 - [6] W. Kantlehner in H. Böhme, H. G. Viehe: *Iminium Salts in Organic Chemistry*, Part 2. Wiley, New York 1979, S. 194.
 - [7] H. Neunhoeffer, B. Lehmann, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 1113.
 - [8] S. Senda, H. Fujimura, H. Izumi, *Jap. Pat.* 7907 ('65) (1965), Takeda Chem. Ind.; *Chem. Abstr.* 64, P 12694c (1966).

Einfluß der Isomerie von Alkanen auf die thermodynamischen Eigenschaften von Cyclohexan/Alkan-Mischungen

Von *Andreas Heintz, Rüdiger N. Lichtenhaler und Klaus Schäfer^[1]*

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Die unterschiedlichen chemischen Strukturen isomerer Kohlenwasserstoffe bedingen auch ein unterschiedliches thermodynamisches Verhalten sowohl der reinen Isomere als auch ihrer Mischungen mit anderen Verbindungen. Wegen der technischen Bedeutung solcher Mischungen bei der Stofftrennung ist vor allem die Kenntnis der Exzeßgrößen ΔZ_M wichtig. Bei binären Mischungen gilt:

$$\Delta Z_M = Z_M - x_1 \cdot Z_1 - x_2 \cdot Z_2 \quad (1)$$

Die Zustandsgröße Z kann z. B. sein: die Enthalpie H , die Entropie S , die freie Enthalpie G oder das Volumen V . ΔZ_M ist die Differenz von Z der Mischung (Index M) und den Anteilen der reinen Komponenten 1 und 2; x_1 und x_2 sind die Molenbrüche.

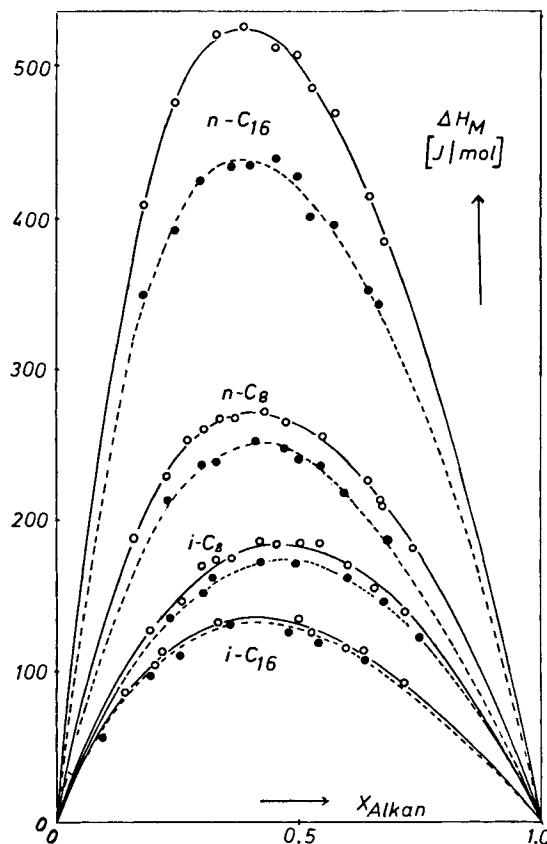


Abb. 1. Experimentelle molare Mischungsenthalpien ΔH_M für Mischungen von Cyclohexan mit isomeren Alkanen in Abhängigkeit vom Molenbruch x_{Alkan} bei 298.15 K/1 bar (— ◊) und 313.15 K/1 bar (--- ●).

Als Beispiele unserer Untersuchungen sind in Abbildung 1 die experimentell ermittelten molaren Mischungsenthalpien ΔH_M für die Mischungen von Cyclohexan (*c*-C₆) mit *n*-Octan (*n*-C₈), 2,2,4-Trimethylpentan (*i*-C₈), *n*-Hexadecan (*n*-C₁₆) sowie 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan (*i*-C₁₆) dargestellt.

[*] Prof. Dr. K. Schäfer, Dr. A. Heintz, Prof. Dr. R. N. Lichtenhaller
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 253, D-6900 Heidelberg 1

Die Daten wurden mit einem isotherm arbeitenden Strömungskalorimeter erhalten, dessen Aufbau und Funktion schon früher beschrieben wurde^[1]. Abbildung 2 zeigt Meßergebnisse der äquimolaren Mischungsentropie ΔS_M für mehrere isomere Alkane + $c\text{-C}_6$ als Funktion der Zahl der Kohlenstoffatome n . Diese Daten wurden aus Messungen des Dampfdruckes der Mischungen mit einer kürzlich beschriebenen Dampfdruckapparatur erhalten^[2], aus denen zunächst ΔG_M ermittelt wurde. Mit den kalorimetrisch bestimmten ΔH_M -Werten ließ sich dann die Mischungsentropie ΔS_M berechnen.

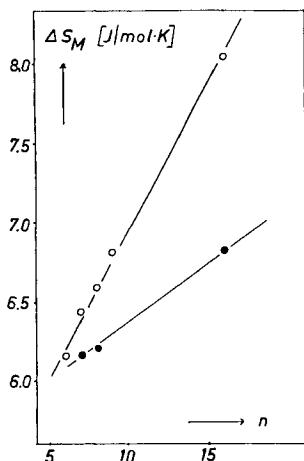


Abb. 2. Experimentelle äquimolare Mischungsentropien ΔS_M für Mischungen von Cyclohexan mit isomeren Alkanen bei 298.15 K als Funktion der Zahl der Kohlenstoffatome n . ○ Meßpunkte für n -Alkane, ● Meßpunkte für verzweigte Alkane ($i\text{-C}_7=2,2\text{-Dimethylpentan}$; $i\text{-C}_8$, $i\text{-C}_{16}$ siehe Text).

Es fällt auf, daß ΔH_M und ΔS_M für die n -Alkan/ $c\text{-C}_6$ -Systeme erheblich höher sind als ΔH_M und ΔS_M für die Systeme mit verzweigten Isomeren. Aus Abbildung 1 geht auch hervor, daß ΔH_M bei den Mischungen mit n -Alkanen mit der Temperatur deutlich abnimmt, was bei den verzweigten Isomeren kaum der Fall ist. Dieses unterschiedliche Verhalten theoretisch erfassen zu können, ist molekularephysikalisch interessant, aber auch für die Praxis wichtig, um die Exzeßgrößen über größere Temperatur- und Druckbereiche voraussagen zu können.

Eine geeignete Theorie für Mischungen von Molekülen unterschiedlicher Größe stammt von Flory et al.^[3]. Diese Theorie benutzt experimentelle Zustandsgrößen der reinen Komponenten und benötigt zur Berechnung der Exzeßgrößen nur einen einzigen anpaßbaren Parameter X_{12} , der die Differenz der segmentalen zwischenmolekularen Wechselwirkungsparameter η_{ij} gleicher und verschiedener Moleküle der Mischung enthält. Es gilt:

$$X_{12} = (\eta_{111} + \eta_{222} - 2\eta_{12}) \quad (2)$$

Die Anpassung des theoretischen Ausdrucks für ΔH_M an die experimentellen Daten führt zu stark unterschiedlichen X_{12} -Werten für die Mischungen der Isomeren mit $c\text{-C}_6$; z. B. ist $X_{12}(i\text{-C}_{16} + c\text{-C}_6) = 5.1 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ und $X_{12}(n\text{-C}_{16} + c\text{-C}_6) = 16.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ bei 298.15 K. Ferner läßt sich die Temperaturabhängigkeit von ΔH_M bei den n -Alkan/ $c\text{-C}_6$ -Mischungen nicht mit einem konstanten X_{12} -Wert beschreiben, sondern es werden bei höherer Temperatur niedrigere X_{12} -Werte benötigt; z. B. ist $X_{12}(n\text{-C}_{16} + c\text{-C}_6) = 16.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ bei 298.15 K und $14.1 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$ bei 313.15 K. Dies steht im Widerspruch zur einfachen Flory-Theorie, wonach X_{12} als molekularer Parameter konstant sein sollte. Auch die großen Unterschiede von X_{12} der Isomerenpaare lassen sich nicht durch die unterschiedliche Anzahl von CH_3 -, CH_2 - und CH -Gruppenbeiträgen erklären, da die Unterschiede in der Wechselwirkungsenergie gering sind^[4].

Meßergebnisse der depolarisierten Rayleigh-Lichtstreuung zeigten, daß in den reinen n -Alkanen Nahordnungsstrukturen existieren, wahrscheinlich sterisch begünstigte partielle Parallelorientierungen von Molekülkettensegmenten, die auch energetisch stabilisiert sind^[5].

Beim Mischen mit einem globulären Molekül wie $c\text{-C}_6$ werden diese Ordnungsstrukturen entsprechend dem Mischungsverhältnis zerstört, womit ein endothermer Beitrag zu ΔH_M verbunden ist. Daher ist ΔH_M bei den n -Alkanen deutlich größer als bei den verzweigten Isomeren, die praktisch keine solche Ordnungsstrukturen haben. So erklären sich auch die höheren ΔS_M -Werte bei den n -Alkan/ $c\text{-C}_6$ -Mischungen, da die Entropie des reinen n -Alkan wegen der Ordnungsstruktur kleiner ist als beim entsprechenden verzweigten Isomer.

Durch Übertragung einer Theorie der Rotationsumwandlung einfacher Moleküle^[6] auf Kettensegmente lassen sich Ausdrücke für einen orientierungsabhängigen Anteil der segmentalen Wechselwirkungsenergien ableiten, so daß in Gl. (2) zu η (n -Alkan) noch ein effektiv temperaturabhängiger Anteil hinzukommt. Es gilt dann^[11]:

$$X_{12} = X'_{12} \cdot T / (T - T_0) \quad (T > T_0) \quad (3)$$

X'_{12} ist der Wert für X_{12} , wenn T gegen unendlich geht; der zweite Faktor in Gl. (3) ist temperaturabhängig und erfaßt den „Orientierungsbeitrag“ zu X_{12} . T_0 hat formal die Bedeutung einer Umwandlungstemperatur für die Orientierung der Kettensegmente. T_0 und X'_{12} in Gl. (3) lassen sich aus der Temperaturabhängigkeit von X_{12} bestimmen. X'_{12} hat für n -Alkan/ $c\text{-C}_6$ -Mischungen einen ungefähr konstanten Wert von $3.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$, während T_0 etwa 10–30 K unterhalb des Schmelzpunktes des jeweiligen n -Alkan liegt. Tatsächlich sind im festen Zustand bei Alkanen schon Umwandlungsscheinungen beobachtet worden^[7].

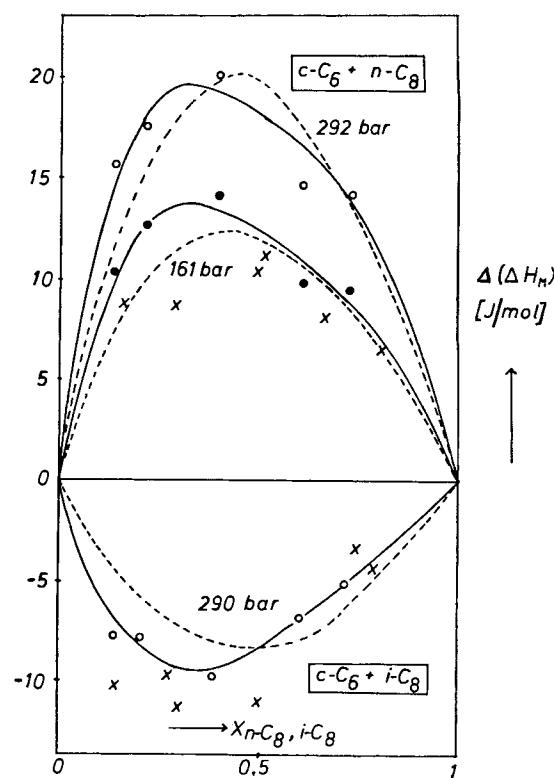


Abb. 3. Druckabhängigkeit der Mischungsenthalpie $\Delta(\Delta H_M)$ für $n\text{-C}_8$ + Cyclohexan und $i\text{-C}_8$ + Cyclohexan bei 298.15 K. (— · —) Kalorimetrische Daten, × indirekte, aus ΔV_M gewonnene Daten, - - - mit angepaßten X_{12} -Werten berechnete Kurven.

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Ordnungsstrukturen wurde ΔH_M mehrerer Alkan/c-C₆-Mischungen bei hohem Druck in einem modifizierten Strömungskalorimeter ermittelt. Über dieses Gerät wurde kürzlich berichtet^[8]. In Abbildung 3 ist

$$\Delta(\Delta H_M) = \Delta H_M(\text{Hochdruck}) - \Delta H_M(1 \text{ bar})$$

für n-C₈ + c-C₆ und i-C₈ + c-C₆ dargestellt. Neben direkten kalorimetrischen Meßpunkten sind auch indirekt erhaltene Punkte angegeben, die aus Messungen des Exzeßvolumens ΔV_M und seiner Temperaturabhängigkeit nach der folgenden thermodynamischen Identitätsgleichung gewonnen wurden:

$$\Delta(\Delta H_M) = (\Delta V_M - T \cdot [\Delta(\Delta V_M)/\Delta T]) \cdot \Delta p \quad (4)$$

Die Exzeßvolumina wurden aus Dichtemessungen der Mischungen und der reinen Komponenten nach einer bewährten neuen Methode ermittelt^[9]. Die gestrichelten Kurven in Abbildung 3 sind mit angepaßten X_{12} -Werten berechnet worden. Dabei bleibt X_{12} bei i-C₈ druckkonstant (7.2 J·cm⁻³), während für die n-C₈-Mischung X_{12} von 9.7 J·cm⁻³ bei 1 bar auf 10.7 J·cm⁻³ bei 290 bar ansteigt. Nach Gl. (3) bedeutet ein Anwachsen von X_{12} eine Zunahme von T_0 mit dem Druck. Dies ist zu erwarten, da T_0 nach^[6] proportional zur Energie ist, die zur Umwandlung aufzubringen ist. Diese Energie ist um so höher, je höher der Druck (also die Dichte) ist, da die sterischen und energetischen Hindernisse für die Umwandlung bei hoher Dichte größer sind.

Die erweiterte Flory-Theorie ermöglicht also eine konsistente Beschreibung der Exzeßgrößen für Mischungen isomerer Alkane mit Cyclohexan. Es ergibt sich dadurch nicht nur ein genaueres molekulärphysikalisches Bild der untersuchten Systeme, sondern die Exzeßgrößen lassen sich auch für andere Temperatur- und Druckbereiche voraussagen.

Eingegangen am 6. Dezember 1979 [Z 412]

- [1] A. Heintz, R. N. Lichtenhaller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 921 (1977).
- [2] D. Meixner, R. N. Lichtenhaller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 567 (1979).
- [3] P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij, J. Am. Chem. Soc. 86, 3507 (1964).
- [4] V. Te Lam, P. Picker, D. Patterson, P. Tancrède, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 70, 1465 (1974).
- [5] P. Tancrède, P. Bothorel, P. de St. Romain, D. Patterson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 73, 15, 20 (1977).
- [6] K. Schäfer, Z. Phys. Chem. B 44, 127 (1939).
- [7] H. L. Finke, M. E. Gross, G. Waddington, H. M. Huffman, J. Am. Chem. Soc. 76, 333 (1954).
- [8] A. Heintz, R. N. Lichtenhaller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 853 (1979).
- [9] A. Heintz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 155 (1979).

(AsPh₄)₂[W₂NCl₁₀], ein μ -Nitridokomplex mit Wolfram(v) und Wolfram(vi)

Von Frank Weller, Wolfgang Liebelt und Kurt Dehnicke^[*]

Zweikernige μ -Nitridokomplexe von Übergangsmetallen waren bisher nur vom Ruthenium(iv)^[1,2] und vom Osmium(iv)^[3] bekannt. Wir fanden bei Versuchen zur Darstellung des schon früher beschriebenen AsPh₄[WNCl₄]^[4] in Acetonitril, daß in einer langsamem Nebenreaktion dunkelbraune Einkristalle der Zusammensetzung (AsPh₄)₂[W₂NCl₁₀] (1) entstehen. Wie aus Elementaranalyse, IR-Spektrum und Kristallstrukturbestimmung^[5] hervorgeht, ist (1) der erste zweikernige μ -Nitridokomplex des Wolf-

rams, der sogar zwei Wolframatome in verschiedenen Oxidationsstufen enthält.

Im Anion von (1) (Abb. 1) ist die WNW-Brücke linear. Die zentrosymmetrische Raumgruppe P2₁/n lässt keine sichere Entscheidung über eine symmetrische oder eine asymmetrische Lage des N-Atoms zwischen den W-Atomen zu, da erstere durch eine Fehlordnung im Kristall vorgetäuscht sein kann. Unter dieser Annahme ergibt die Verfeinerungsrechnung die beiden WN-Abstände 165.7 und 207.2 pm. Damit ist auch das IR-Spektrum in Einklang, in dem zwei WN-Valenzschwingungen bei 1015 und 944 cm⁻¹ beobachtet werden. Ein Vergleich mit den WN-Bindungslängen des te-

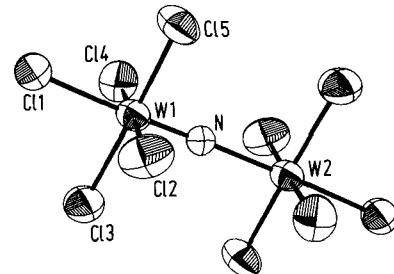


Abb. 1. Struktur des [W₂NCl₁₀]²⁻-Ions mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (bei 21 °C: 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Atomabstände [pm]	Bindungswinkel [°]		
W1 – N	165.7(71)	Cl2 – W – Cl1	87.6(2)
W2 – N	207.2(72)	Cl3 – W – Cl1	85.8(2)
W – Cl1	242.6(6)	Cl4 – W – Cl1	90.2(2)
W – Cl2	233.3(6)	Cl4 – W – Cl2	177.2(3)
W – Cl3	228.0(6)	Cl4 – W – Cl3	94.2(2)
W – Cl4	230.5(8)	Cl5 – W – Cl1	89.5(2)
W – Cl5	232.5(6)	Cl5 – W – Cl2	87.4(2)
		Cl5 – W – Cl3	173.1(3)
		Cl5 – W – Cl4	90.8(3)
		N – W – Cl1	176.7(18)
		N – W – Cl2	95.2(18)
		N – W – Cl3	92.5(17)
		N – W – Cl4	87.0(18)
		N – W – Cl5	92.5(17)

trameren, über gestreckte W≡N...W-Brücken verknüpften [WNCl₃·POCl₃]₄·2 POCl₃^[6] (2) zeigt, daß auch die lange WN-Bindung in (1) von einer d_πp_π-Überlappung profitiert. Indirekt äußert sich dieser Mehrfachbindungsanteil auch in der eclipsed-Position der vier äquatorialen Cl-Atome: Die W-Atome benutzen die beiden zueinander senkrechten d-Orbitale d_{xx} und d_{yz} für die Bindungsverstärkung. Als Folge der sterisch anspruchsvollen WN-Mehrzahlbindungen sind die äquatorialen Cl-Atome zugleich etwas entlang der WNW-Achse nach außen versetzt (im Mittel 7 pm). Der W...W-Abstand in (1) ist mit 372.9 pm deutlich kürzer als in (2) (386.0 pm)^[6], was einer Jahn-Teller-Stabilisierung für Wolfram(v) entspricht. Ein analoger W...W-Abstand von 372.8 pm wurde im Komplex (HNMe₃)₂[W₄O₈Cl₈(OH₂)₄]·2 H₂O gefunden, in dem ebenfalls Wolfram(v) und Wolfram(vi) über lineare WOW-Brücken verknüpft sind^[7].

Eingegangen am 6. August 1979 [Z 415]

- [1] W. P. Griffith, Coord. Chem. Rev. 8, 369 (1972); zit. Lit.
- [2] M. Ciechanowicz, A. C. Skapski, J. Chem. Soc. A 1971, 1792; R. J. D. Gee, H. M. Powell, ibid. A 1971, 1795.
- [3] K. W. Given, L. H. Pignolet, Inorg. Chem. 16, 2982 (1977).
- [4] K. Dehnicke, W. Kolitsch, Z. Naturforsch. B 32, 1485 (1977).
- [5] Kristalldaten: Monoklin, Raumgruppe P2₁/n, a = 1063, b = 1230, c = 2013 pm, β = 97°, Z = 2. Einkristalldiffraktometer CAD 4 (Enraf-Nonius, Delft), MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator, ω-Scan, θ = 3–22°, 1461 beobachtete unabhängige Reflexe, Patterson-Methoden, R = 4.9%.
- [6] W. Musterle, J. Strähle, W. Liebelt, K. Dehnicke, Z. Naturforsch. B 34, 942 (1979).
- [7] Y. Yeannin, J.-P. Launnay, J. Livage, A. Nel, Inorg. Chem. 17, 377 (1978).

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Dr. W. Liebelt, Dr. F. Weller
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1