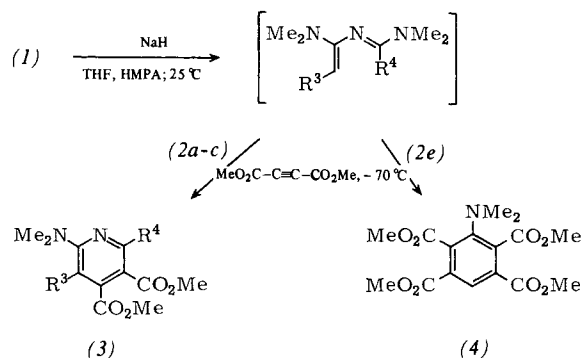


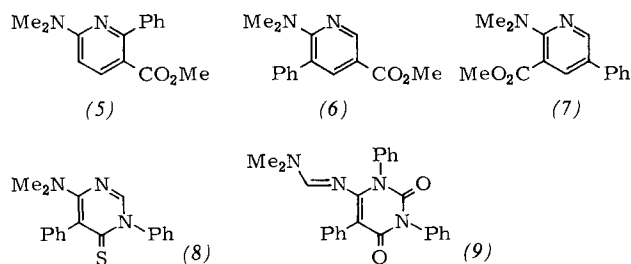
Natriumhydrid in Tetrahydrofuran (THF) oder – bei (1b, c) – in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) werden aus (1) die Azabutadiene (2) erzeugt, die sich durch ihre Umsetzungen zu erkennen geben; die Isolierung ist bis jetzt nicht gelungen. Setzt man den auf  $-70^{\circ}\text{C}$  abgekühlten Lösungen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



(2a),  $R^3 = R^4 = H$ ; (2b),  $R^3 = Ph$ ,  $R^4 = H$ ;  
(2c),  $R^3 = H$ ,  $R^4 = Ph$ ; (2e),  $R^3 = H$ ,  $R^4 = NMe_2$

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 <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von (9) (δ=2.49, s, 6 H) ebenfalls zu diskutierende 1,3,5-Triazocindion-Struktur dürfte durch die saure Hydrolyse von (9) zur bekannten Triphenylbarbitursäure<sup>[8]</sup> auszuschließen sein.

Eingegangen am 30. November 1979 [Z 409b]

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

Von *Andreas Heintz*, *Rüdiger N. Lichtenthaler* und *Klaus Schäfer*<sup>[\*]</sup>

*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  $\Delta Z_M$  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  $V$ .  $\Delta Z_M$  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.

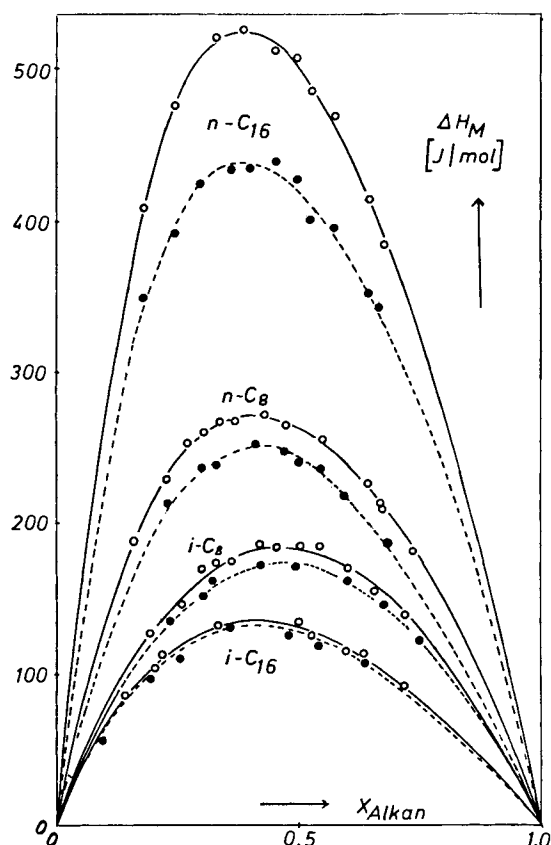


Abb. 1. Experimentelle molare Mischungsenthalpien  $\Delta H_M$  für Mischungen von Cyclohexan mit isomeren Alkanen in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_{\text{Alkan}}$  bei 298,15 K/1 bar (—○) und 313,15 K/1 bar (---●).

Als Beispiele unserer Untersuchungen sind in Abbildung 1 die experimentell ermittelten molaren Mischungsenthalpien  $\Delta H_M$  für die Mischungen von Cyclohexan (*c-C<sub>6</sub>*) mit *n*-Octan (*n-C<sub>8</sub>*), 2,2,4-Trimethylpentan (*i-C<sub>8</sub>*), *n*-Hexadecan (*n-C<sub>16</sub>*) sowie 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan (*i-C<sub>16</sub>*) dargestellt.

[\*] Prof. Dr. K. Schäfer, Dr. A. Heintz, Prof. Dr. R. N. Lichtenthaler  
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<sup>[1]</sup>. Abbildung 2 zeigt Meßergebnisse der äquimolaren Mischungsentropie  $\Delta S_M$  für mehrere isomere Alkane + *c*-C<sub>6</sub> als Funktion der Zahl der Kohlenstoffatome *n*. Diese Daten wurden aus Messungen des Dampfdruckes der Mischungen mit einer kürzlich beschriebenen Dampfdruckapparatur erhalten<sup>[2]</sup>, aus denen zunächst  $\Delta G_M$  ermittelt wurde. Mit den kalorimetrisch bestimmten  $\Delta H_M$ -Werten ließ sich dann die Mischungsentropie  $\Delta S_M$  berechnen.

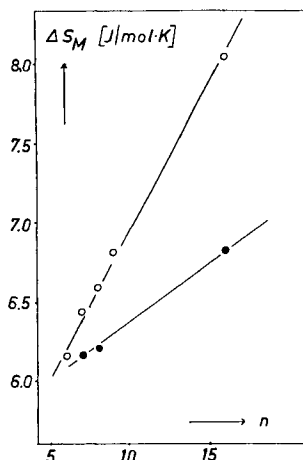


Abb. 2. Experimentelle äquimolare Mischungsentropien  $\Delta S_M$  für Mischungen von Cyclohexan mit isomeren Alkanen bei 298,15 K als Funktion der Zahl der Kohlenstoffatome *n*. ○ Meßpunkte für *n*-Alkane, ● Meßpunkte für verzweigte Alkane (*i*-C<sub>7</sub> = 2,2-Dimethylpentan; *i*-C<sub>8</sub>, *i*-C<sub>16</sub> siehe Text).

Es fällt auf, daß  $\Delta H_M$  und  $\Delta S_M$  für die *n*-Alkan/*c*-C<sub>6</sub>-Systeme erheblich höher sind als  $\Delta H_M$  und  $\Delta S_M$  für die Systeme mit verzweigten Isomeren. Aus Abbildung 1 geht auch hervor, daß  $\Delta H_M$  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 molekularphysikalisch 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.<sup>[3]</sup>. 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  $\eta_{ij}$  gleicher und verschiedener Moleküle der Mischung enthält. Es gilt:

$$X_{12} = (\eta_{11} + \eta_{22} - 2\eta_{12}) \quad (2)$$

Die Anpassung des theoretischen Ausdrucks für  $\Delta H_M$  an die experimentellen Daten führt zu stark unterschiedlichen  $X_{12}$ -Werten für die Mischungen der Isomere mit *c*-C<sub>6</sub>; 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  $\Delta H_M$  bei den *n*-Alkan/*c*-C<sub>6</sub>-Mischungen nicht mit einem konstanten  $X_{12}$ -Wert beschrieben, 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<sub>3</sub>-, CH<sub>2</sub>- und CH-Gruppenbeiträ-

gen erklären, da die Unterschiede in der Wechselwirkungsenergie gering sind<sup>[4]</sup>. 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<sup>[5]</sup>.

Beim Mischen mit einem globulären Molekül wie *c*-C<sub>6</sub> werden diese Ordnungsstrukturen entsprechend dem Mischungsverhältnis zerstört, womit ein endothermer Beitrag zu  $\Delta H_M$  verbunden ist. Daher ist  $\Delta H_M$  bei den *n*-Alkanen deutlich größer als bei den verzweigten Isomeren, die praktisch keine Ordnungsstrukturen haben. So erklären sich auch die höheren  $\Delta S_M$ -Werte bei den *n*-Alkan/*c*-C<sub>6</sub>-Mischungen, da die Entropie des reinen *n*-Alkans wegen der Ordnungsstruktur kleiner ist als beim entsprechenden verzweigten Isomer.

Durch Übertragung einer Theorie der Rotationsumwandlung einfacher Moleküle<sup>[6]</sup> auf Kettensegmente lassen sich Ausdrücke für einen orientierungsabhängigen Anteil der segmentalen Wechselwirkungsenergien ableiten, so daß in Gl. (2) zu  $\eta(n\text{-Alkan})$  noch ein effektiv temperaturabhängiger Anteil hinzukommt. Es gilt dann<sup>[11]</sup>:

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

$X'_{12}$  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*-C<sub>6</sub>-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*-Alkans liegt. Tatsächlich sind im festen Zustand bei Alkanen schon Umwandlungserscheinungen beobachtet worden<sup>[7]</sup>.

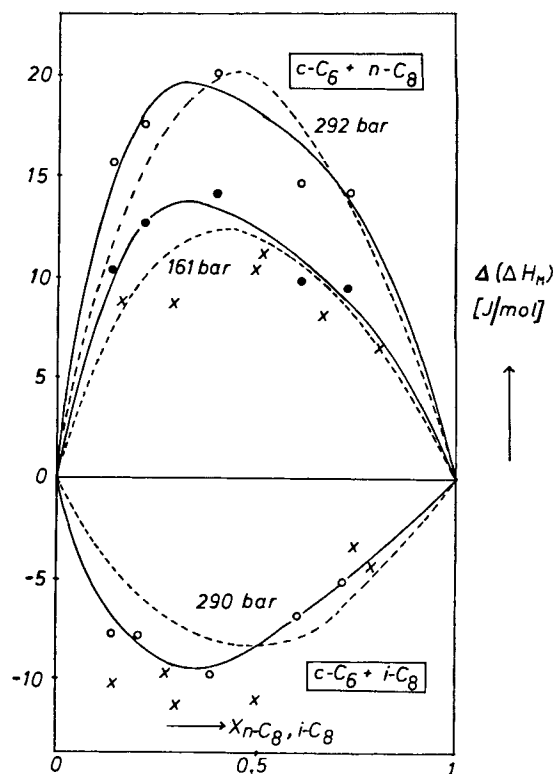


Abb. 3. Druckabhängigkeit der Mischungsenthalpie  $\Delta(\Delta H_M)$  für *n*-C<sub>8</sub> + Cyclohexan und *i*-C<sub>8</sub> + Cyclohexan bei 298,15 K. (—) Kalorimetrische Daten, × indirekte, aus  $\Delta V_M$  gewonnene Daten, — — — mit angepaßten  $X_{12}$ -Werten berechnete Kurven.

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Ordnungsstrukturen wurde  $\Delta H_M$  mehrerer Alkan/*c*-C<sub>6</sub>-Mischungen bei hohem Druck in einem modifizierten Strömungskalorimeter ermittelt. Über dieses Gerät wurde kürzlich berichtet<sup>[8]</sup>. In Abbildung 3 ist

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

für *n*-C<sub>8</sub> + *c*-C<sub>6</sub> und *i*-C<sub>8</sub> + *c*-C<sub>6</sub> dargestellt. Neben direkten kalorimetrischen Meßpunkten sind auch indirekt erhaltene Punkte angegeben, die aus Messungen des Exzeßvolumens  $\Delta V_M$  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<sup>[9]</sup>. Die gestrichelten Kurven in Abbildung 3 sind mit angepaßten  $X_{12}$ -Werten berechnet worden. Dabei bleibt  $X_{12}$  bei *i*-C<sub>8</sub> druckkonstant (7.2 J·cm<sup>-3</sup>), während für die *n*-C<sub>8</sub>-Mischung  $X_{12}$  von 9.7 J·cm<sup>-3</sup> bei 1 bar auf 10.7 J·cm<sup>-3</sup> 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 <sup>[6]</sup> 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 Hinderungen 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 molekularphysikalisches 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. Lichtenthaler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 921 (1977).
- [2] D. Meixner, R. N. Lichtenthaler, 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. Tancrede, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 70, 1465 (1974).
- [5] P. Tancrede, 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. Lichtenthaler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 853 (1979).
- [9] A. Heintz, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 155 (1979).

## (AsPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>NCl<sub>10</sub>], ein $\mu$ -Nitridokomplex mit Wolfram(v) und Wolfram(vi)

Von Frank Weller, Wolfgang Liebelt und Kurt Dehnicke<sup>[\*]</sup>

Zweikernige  $\mu$ -Nitridokomplexe von Übergangsmetallen waren bisher nur vom Ruthenium(IV)<sup>[1,2]</sup> und vom Osmium(IV)<sup>[1,3]</sup> bekannt. Wir fanden bei Versuchen zur Darstellung des schon früher beschriebenen AsPh<sub>4</sub>[WNCI<sub>3</sub>]<sup>[4]</sup> in Acetonitril, daß in einer langsamen Nebenreaktion dunkelbraune Einkristalle der Zusammensetzung (AsPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[W<sub>2</sub>NCl<sub>10</sub>] (1) entstehen. Wie aus Elementaranalyse, IR-Spektrum und Kristallstrukturbestimmung<sup>[5]</sup> hervorgeht, ist (1) der erste zweikernige  $\mu$ -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 P2<sub>1</sub>/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<sup>-1</sup> beobachtet werden. Ein Vergleich mit den WN-Bindungslängen des te-

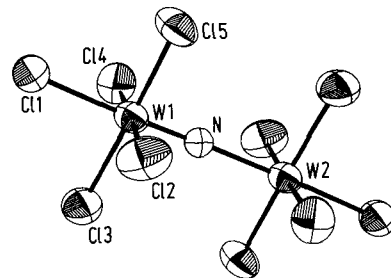


Abb. 1. Struktur des [W<sub>2</sub>NCl<sub>10</sub>]<sup>2-</sup>-Ions mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (bei 21 °C; 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

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 [WNCI<sub>3</sub>·POCl<sub>3</sub>]<sub>4</sub>·2 POCl<sub>3</sub><sup>[6]</sup> (2) zeigt, daß auch die lange WN-Bindung in (1) von einer d<sub>π</sub>p<sub>π</sub>-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<sub>xz</sub> und d<sub>yz</sub> für die Bindungsverstärkung. Als Folge der sterisch anspruchsvollen WN-Mehrfachbindungen 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)<sup>[6]</sup>, was einer Jahn-Teller-Stabilisierung für Wolfram(v) entspricht. Ein analoger W...W-Abstand von 372.8 pm wurde im Komplex (HNMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[W<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>8</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]·2 H<sub>2</sub>O gefunden, in dem ebenfalls Wolfram(v) und Wolfram(vi) über lineare WOW-Brücken verknüpft sind<sup>[7]</sup>.

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 P2<sub>1</sub>/n, a = 1063, b = 1230, c = 2013 pm, β = 97°, Z = 2. Einkristalldiffraktometer CAD 4 (Enraf-Nonius, Delft). MoK<sub>α</sub>-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. Launay, 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