

Zwischen diesen Grenzen werden während der Fällung gleichzeitig nahezu stöchiometrische Mengen KMnO_4 - und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen zugegeben. Bei Unterschreiten des unteren Grenzpotentials wird nur KMnO_4 -Lösung zugespritzt, bei Überschreiten des oberen Grenzpotentials nur $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung^[6,7]. Mit diesem Verfahren ist es erstmals gelungen, bei pH 0, 1 und 2 Braunstein nahezu einheitlicher Partikelgröße herzustellen; die Niederschläge setzen sich schnell ab und sind leicht auszuwaschen. Teilchengröße, Oberflächenbeschaffenheit^[9], Schüttgewicht und elektrochemische Eigenschaften^[10] der Produkte hängen stark vom pH-Wert bei der Herstellung ab (Abb. 1 links und Mitte). Die Eigenschaften der bei pH 2 erhaltenen Probe sind mit der bei pH 1 erhaltenen nahezu identisch. Ungesteuerte Fällungen ergeben bei den gleichen pH-Werten schwer filtrier- und auswaschbare Niederschläge, die nach dem Trocknen als uneinheitliche Agglomerate anfallen (Abb. 1 rechts). Die gesteuert gefällten Präparate gehören strukturell zur $\delta\text{-MnO}_2$ -Gruppe^[8], die ungesteuert hergestellten sind überwiegend amorph.

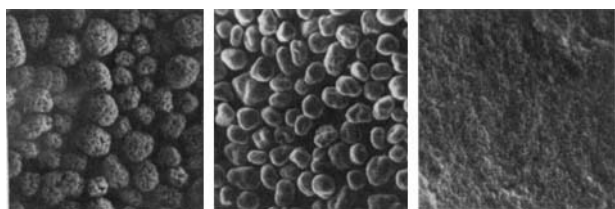


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Braunstein, der computergesteuert bei pH 0 und 1 (links bzw. Mitte) oder ungesteuert bei etwa pH 1 gefällt wurde (rechts). – Links: Vergrößerung: 110fach; Potentialgrenzen 1407/1432 mV; 87.1 Gew.-% aktives MnO_2 ; Teilchengröße 70 μm ; Schüttgewicht 0.72 g/cm³; BET-Oberfläche: 169 m²/g; Entladekapazität $q_{\text{max}} = 73.9 \text{ mA h/g}$. – Mitte: Vergrößerung 119fach; Potentialgrenzen 1347/1357 mV; 80.1 Gew.-% aktives MnO_2 ; Teilchengröße 45 μm ; Schüttgewicht 1.53 g/cm³; BET-Oberfläche: 0.4 m²/g; Entladekapazität $q_{\text{max}} = 81.3 \text{ mA h/g}$. – Rechts: Vergrößerung: 122fach; ohne Potentialsteuerung; 85.7 Gew.-% aktives MnO_2 ; Schüttgewicht 0.41 g/cm³; BET-Oberfläche: 108 m²/g; Entladekapazität $q_{\text{max}} = 11 \text{ mA h/g}$.

Bemerkenswert ist die Möglichkeit, durch gesteuerte Braunsteinfällung bei pH 0 einheitliche Partikel mit sehr großer Oberfläche (169 m²/g) und bei pH 1 und 2 solche mit sehr kleiner Oberfläche (0.4 m²/g) zu gewinnen. Letztergenannte erinnern im Habitus etwas an maritime Manganknollen.

Eingegangen am 22. Juli,
ergänzte Fassung am 19. August 1985 [Z 1397]

- [1] O. Glemser, *Angew. Chem.* 73 (1961) 785.
- [2] D. H. Buss, W. Diembeck, O. Glemser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 81.
- [3] J. Bauer, D. H. Buss, O. Glemser, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89 (1985) 1070.
- [4] J. Bauer, D. H. Buss, O. Glemser, *J. Electrochem. Soc.*, im Druck.
- [5] A. Guyard, *Chem. News* 8 (1863) 292.
- [6] Ausführliche Beschreibung: G. Schaumberg, *Diplomarbeit*, Göttingen 1984.
- [7] Fällung der Präparate in einem 4-L-Rundkolben aus salpetersaurer Vorlage; pH-Messung mit Ingold-pH-Einstabmeßkette HA-605. Potentialmessung an Elektrographit (Sigri), Referenz Ag/AgCl über Luggin-Kapillare. Computergesteuerte Zugabe der Lösungen mittels Dosierpumpen der Firma CFG; Computer: Rockwell AIM 65. Verwendete Lösungen (p.A.-Chemikalien): 0.6 M $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, 0.4 M KMnO_4 -Lösung, 1 M KOH, 1 M HNO_3 . Aufarbeitung der Produkte durch mehrmaliges Aufschlännen mit destilliertem Wasser und anschließende Trocknung bei 50°C und 15 Torr.

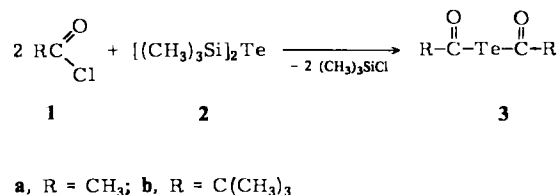
- [8] Die Debye-Scherrer-Diagramme der Proben sind identisch mit denen, die W. Buser, P. Graf und W. Feitknecht (*Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 2322) von Proben erhielten, die aus Fällungen von KMnO_4 - mit essigsauren MnCl_2 -Lösungen stammten.
- [9] Der VARTA AG (Forschungs- und Entwicklungszentrum), Kelkheim, danken wir für die BET-Messungen.
- [10] Ermittlung der elektrochemischen Ladekapazität: Eine aus 3 g Testsubstanz, 1.5 g Graphit, 3.5 g Ni-Pulver und 1 mL Wasser hergestellte Paste wurde in ein 11 cm langes Röhrchen aus Nickeldrahtgewebe gepreßt. Diese Testelektrode wurde in zylindrischen Plexiglaszellen mit einem Cd-Sinterblech als Gegenelektrode unter Verwendung von 30proz. KOH-Lösung als Elektrolyt galvanostatisch cyclisiert. Entladeschema: Vollladung der Zelle mit 25 mA Ladestrom, anschließend Entladung mit 25 mA Gegenstrom bis zu einer Zellspannung von 0.8 V (vs. Cd/Cd(OH)₂ in 30proz. KOH-Lösung).

Neuartige Reaktionen von Acylhalogeniden mit Bis(trimethylsilyl)tellurid: C,Te- und C,C-Verknüpfungen**

Von Tevfik Severengiz, Wolf-Walther du Mont*,
Dieter Lenoir* und Heike Voss

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Telluroester mit C=Te-Gruppen sollten sowohl als 1,2-Dipole wie auch als weiche Liganden interessant sein; dennoch ist über sie sehr wenig bekannt. Einzig Verbindungen mit sehr sperrigen Substituenten vom Typ $t\text{BuC(=Te)OR}$ sind nachgewiesen worden, wobei die *tert*-Butylgruppe für die Stabilität entscheidend ist^[1]. Auf der Suche nach Tellurreagentien^[2] und Olefinsynthesen^[3] fanden wir, daß Bis(trimethylsilyl)tellurid 2 mit einfachen Ketonen nicht^[4], mit Acylhalogeniden dagegen spontan reagiert.



Diacyltellurid 3a wird in praktisch quantitativer Rohausbeute erhalten, wenn Acetylchlorid 1a bei -30°C mit 2 im Unterschuß umgesetzt wird; auf die gleiche Weise reagiert Pivaloylchlorid mit 2 bei -10 bis -20°C zu 3b^[5,6]. In den IR-Spektren von 3 erscheint jeweils das charakteristische Bandenpaar für $\nu(\text{C=O})$; die Massenspektren zeigen Peaks der Molekülen (korrekte Isotopenverteilung) sowie der durch Abspaltung von CO und Acylgruppen entstehenden Fragmente. Anders als Dialkyl- sind die Diacyltelluride 3 äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich; unter den Hydrolyseprodukten finden sich die entsprechenden Diacylditelluride (MS-Nachweis)^[7].

Bemerkenswert ist die Reaktion von 3a mit 2: Beim Mischen der beiden Tellurverbindungen (-20°C, ohne Lösungsmittel) tritt rasch eine intensiv blaue Farbe auf, und zugleich beginnt die Abscheidung von Tellur. Ein sofort aufgenommenes Massenspektrum zeigt den vollständigen Verbrauch von 3a (keine Signalgruppe um m/z 216^[6]); da-

[*] Prof. Dr. W.-W. du Mont, Dr. T. Severengiz, Priv.-Doz. Dr. D. Lenoir, H. Voss
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9-11, D-2900 Oldenburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

$$\begin{array}{c}
 \text{[(CH}_3\text{)}_3\text{Si)}_2\text{Te} + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{Te}-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \longrightarrow \\
 \textbf{2} \qquad \qquad \qquad \textbf{3a}
 \end{array}$$

$$2 \left[\begin{array}{c} \text{Te} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OSi(CH}_3\text{)}_3 \end{array} \right] \xrightarrow{-2\text{Te}}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_3\text{C} \qquad \qquad \text{CH}_3 \\
 \backslash \qquad \qquad / \\
 \text{(CH}_3\text{)}_3\text{SiO}-\text{C}=\text{C}-\text{OSi(CH}_3\text{)}_3 \\
 \textbf{(Z)-5}
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \text{H}_3\text{C} \qquad \qquad \text{OSi(CH}_3\text{)}_3 \\
 \backslash \qquad \qquad / \\
 \text{(CH}_3\text{)}_3\text{SiO}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\
 \textbf{(E)-5}
 \end{array}$$

Der spontane Zerfall des von sperrigen Substituenten freien Esters **4** bei Raumtemperatur unter Bildung einer C=C-Bindung und Abscheidung von elementarem Chalkogen ist in der Carbonylchemie ohne Vorbild. Formal ähnelt diese Reaktion der photochemischen Entschwefelung von Thioestern $RC(=S)OR^{(13,14)}$

3a: Zu 3.58 g (45.6 mmol) **1a** gibt man bei -30°C unter Argon tropfenweise 2.26 g (8.3 mmol) **2**. Danach wird die braune Suspension noch 30 min bei -30°C gerührt, und dann werden bei 0°C Chlortrimethylsilan und überschüssiges Acetylchlorid unter vermindertem Druck entfernt. Es bleiben 1.3 g (74%) **3a** als gelborange Flüssigkeit zurück [6]. - Entsprechend erhält man aus 3.2 g (26.5 mmol) **1b** bei -10 bis -20°C mit 1.5 g (5.5 mmol) **2** 1.4 g (85%) **3b** als türkisfarbene Flüssigkeit [6].

- [1] A. G. M. Barrett, D. H. R. Barton, R. W. Read, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 645.
- [2] L. Lange, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* 286 (1985) C 1.
- [3] D. Lenoir, D. Malwitz, B. Meyer, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2965; D. Lenoir, *Synthesis* 1977, 553.
- [4] K. Steliou, M. Mrani, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3104: Verbindungen des Typs $(R,M)_2S$ ($M = Si, Sn$) reagieren mit Ketonen zu Thioketonen.
- [5] Synthese eines Telluorophthalsäureanhydrids: J. Bergmann, L. Engman, *Org. Prep. Proced. Int.* 10 (1978) 289.

- Das saure Totalhydrolysat von Epidermin enthielt dreizehn Proteinamino-säuren, zwei Lanthionine und ein 3-Methyl-lanthionin. Die *meso*- bzw. (2*S*,3*S*,6*R*)-Konfiguration

[*] Prof. Dr. G. Jung, Dr. H. Allgaier
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen
Priv.-Doz. Dr. R. G. Werner
Abteilung Biotechnische Verfahren der Dr. Karl Thomae GmbH
D-7950 Biberach
Prof. Dr. H. Zähner, Dr. U. Schneider
Institut für Biologie, Mikrobiologie 1 der Universität
Auf der Morgenstelle 28, D-7400 Tübingen