

Die Alkyl-Ketten sollten dabei entsprechend Abb. 1b senkrecht zu den Titanat-Schichten stehen. Im Gegensatz zur Abbildung muß man aber annehmen, daß im gequollenen Zustand die Alkylammonium-Ionen und die Molekeln der Quellungsflüssigkeit jeweils Doppelschichten bilden. Bei Quellungsflüssigkeiten mit unverzweigten Alkylketten liegt die mittlere Zunahme des Schichtabstandes pro Kohlenstoff-Atom der beiden Alkyl-Ketten mit ca. 1,3₂ Å allerdings über dem theoretischen Wert von 1,26 Å pro Kohlenstoffatom.

Diese geringe Diskrepanz hängt vielleicht damit zusammen, daß nach 6 Wochen Eintauchzeit bei 60 °C mit den kürzerkettigen Alkylammonium-Ionen ein quantitativer Austausch noch nicht erzielt war. Dafür spräche vor allem, daß sich mit n-Butylammonium-Ionen in diesem Zeitraum selbst ein teilweiser Umtausch röntgenographisch noch nicht feststellen ließ. Wie Analysen zeigten, hatten bei Pulverpräparaten für die in Abb. 2 angegebenen Ionen 40 Tage bei 60 °C zum quantitativen Umtausch ausgereicht. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden aber der sicheren Deutung halber an Einkristallen vorgenommen, die bereits vor dem Eintauch ausgelesen worden waren. Es ist möglich, daß hierbei in einigen Fällen der Umtausch in diesem Zeitraum nicht vollständig war.

Stichproben mit jeweils mehreren Kristallen führten allerdings zu übereinstimmenden Werten. Die einzelnen n-Alkylammonium-dititanate erwiesen sich untereinander auch als identisch, gleichgültig, ob sie aus Na- oder K-Dititanat dargestellt wurden. Es ist daher wahrscheinlicher, daß die oben angegebene Diskrepanz in der mittleren Zunahme des Schichtabstandes pro C-Atom nur scheinbar und durch die Unsicherheit in der Berücksichtigung des van-der-Waals-Abstandes zwischen den beiden senkrecht übereinander stehenden Alkyl-Ketten der Doppelschichten bedingt ist.

Drehkristallaufnahmen zeigen, daß unabhängig vom Quellungszustand die Drehachse (= b-Achse) und die a-Achse unverändert bleiben. Dementsprechend behalten auch die (hk0)-Interferenzen ihre Lage bei. Die (hkl)-Inter-

ferenzen, die an der Natrium-Verbindung bis zu $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 1,3$ gut zu beobachten sind, verschwinden dagegen im gequollenen Zustand. An ihrer Stelle treten im Gefolge der (hk0)-Interferenzen zu größeren θ -Winkeln hin gleichmäßig abfallende Intensitäten auf, wie sie für zweidimensionale Kristallgitter charakteristisch sind. In den höheren Schichtlinien der Drehkristallaufnahmen fehlen dementsprechend scharfe Interferenzen. Die (00l)-Interferenzen werden bei der Quellung zu kleineren θ -Werten hin verschoben. Sie sind sehr scharf und treten mit vielen Ordnungen auf. Im ungequollenen Zustand treten die (00l)-Interferenzen meistens allerdings nur in zwei bis drei Ordnungen auf.

Die bei der Quellung maximal aufgenommene Flüssigkeitsmenge scheint für eine Verbindungsklasse mit gleichartigem Molekülbau, wie n-Alkanole, n-Alkylnitrile, unverzweigte Fettsäuren usw., gleich groß zu sein. Es entstehen also Schichteinschlußverbindungen definierter Zusammensetzung.

Auch die Trititanate sind zum Ionenaustausch und zur eindimensionalen innerkristallinen Quellung befähigt. Zum Unterschied von den Dititanaten können bei den Trititanaten auch kleine anorganische Kationen, wie Ni²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, teilweise ins Kristallinnere eingetauscht werden. Darüber wird in einer gesonderten Arbeit berichtet werden.

Fräulein Ingeborg Kantner und cand. chem. D. Biedenkapp danken wir für experimentelle Mitarbeit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben die Untersuchungen finanziell gefördert.

Eingegangen am 17. Februar 1960 [A 35]

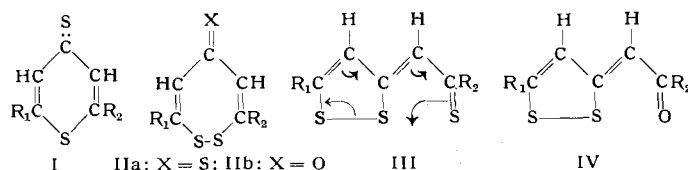
Zuschriften

Thio-thiophene und Sauerstoff-Isologe

Von Prof. Dr. H. BEHRINGER, cand. chem. H. REIMANN und cand. chem. M. RUFF

Organisch-chemisches Institut der Universität München

Bei der Schwefelung eines 1.3.5-Triketons mit Diphosphorpentasulfid entsteht neben dem Thiathionpyron I eine um ein Atom Schwefel reichere Verbindung. Man hat diesen „Trisulfiden“ die Konstitution IIa zugeschrieben¹⁾. Neuerdings haben S. Bezzi, M. Mammi und C. Garbuglio²⁾ auf Grund röntgenographischer Untersuchungen die Struktur III und die Bezeichnung „Thio-thiophene“ vorgeschlagen:



III beschreibt ein neuartiges aromatisches System, welches aus einer „nobond-resonance“ zwischen je zweien der drei S-Atome beruht (Meribicyclo-Mesomerie). Von F. Arndt vorgeschlagene kernmagnetische Resonanzmessungen von H. G. Herz, G. Traverso und F. Walter³⁾ an den aus den Trisulfiden IIa bzw. III (R₁, R₂ = CH₃ bzw. H) mit konz. Schwefelsäure erhältlichen, früher nach IIb formulierten, „Disulfiden“ sind nur mit einer unsymmetrischen Molekül-Struktur wie IV vereinbar. Damit wird die Meribicyclo-Formel III gestützt. Bei IV soll keine der Formel III entsprechende Meribicyclo-Mesomerie vorliegen.

Wir konnten chemisch die unsymmetrische Struktur IV für die Disulfide bestätigen. Wir hatten das zum Trisulfid IIa bzw. III (R₁, R₂ = CH₃) gehörige O-Isologe IIb bzw. IV der Entschwefelung mit frisch hergestelltem Raney-Nickel in Benzol unterworfen. Eine Wiederholung des Versuchs und die Übertragung auf ein Disulfid mit ungleichen Substituenten (IIb bzw. IV, R₁ = C₆H₅, R₂ = CH₃) hat jetzt ergeben, daß die dabei entstehenden gesättig-

ten Ketone n-Pentyl-methylketon bzw. 8-Phenylbutyl-methylketon sind (Differenzierung gegen Di-n-propylketon bzw. 3-Phenyläthyl-n-propylketon und Caprophenon).

Aus dem methyl-phenyl-substituierten Trisulfid III (R₁ = C₆H₅, R₂ = CH₃) könnte noch ein isomeres Disulfid mit einer ebenfalls unsymmetrischen Struktur entstehen (in IV R₁ und R₂ vertauscht). Für dessen Existenz ergaben sich jedoch bisher keine Anhaltspunkte.

Eingegangen am 8. April 1960 [Z 919]

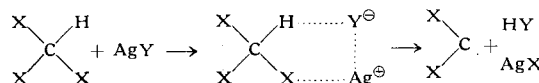
¹⁾ F. Arndt, P. Nachtwey u. J. Pusch, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1633 [1925]; Dissertation C. Martius, Breslau 1932, erst 1948 teilweise veröffentlicht von F. Arndt u. C. Martius in Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul 13, 70; C. 1950 II 767. G. Traverso, Chem. Ber. 91, 1224 [1958]; siehe dort ältere Literatur. — ²⁾ Nature [London] 182, 247 [1958]. — ³⁾ Liebigs Ann. Chem. 625, 43 [1959]; hier auch Vorschläge für eine neue Nomenklatur.

Neue Methode zur Darstellung von Carbenen

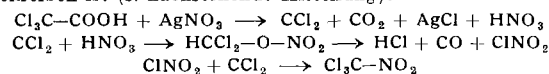
Von Dipl.-Ing. F. BADEA und Prof. Dr. C. D. NENITZESCU

Chemisches Institut der Akademie der R. V. R., Bukarest

Aus Chloroform oder Bromoform oder auch Trichloressigsäure lassen sich — durch den elektrophilen Angriff eines Silber-Ions auf ein Halogenatom eingeleitet — Dihalogencarbene erhalten.

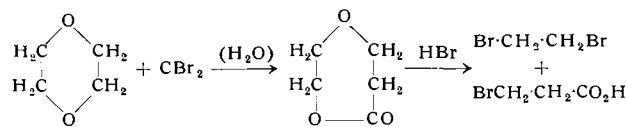


Das Carben wurde durch Abfangen mit Cyclohexen nachgewiesen. Trichloressigsäure ergab mit konz. wässriger Silbernitrat-Lösung, in Gegenwart von Cyclohexen, Dichlor-norcaran (gaschromatographisch in etwa 10-proz. Ausb. nachgewiesen). Hauptprodukt der Reaktion ist aber Chlorpikrin dessen Entstehung der großen Tendenz der Carbene, sich an Sauerstoff anzulagern, zuzuschreiben ist (s. nachstehende Mitteilung):



Das nach diesem Schema zu erwartende Kohlenoxyd konnte nachgewiesen werden.

Bei Umsetzung von Bromoform mit Silbernitrat in wässrigem Dioxan (gleichgültig ob in Gegenwart oder Abwesenheit von Cyclohexen) entsteht als Hauptprodukt (ca. 35% Ausb.) ein γ -Oxa- ϵ -lacton, dessen Konstitution durch Umwandlung in β -Brompropionsäure und Äthylen-bromid mit konz. Bromwasserstoff festgestellt wurde.



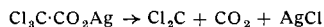
Eingegangen am 11. April 1960 [Z 914]

Dichlorcarben beim thermischen Zerfall von Silber-trichloracetat

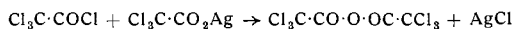
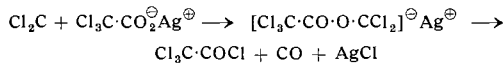
Von Dipl.-Ing. VIORICA IOAN, Dipl.-Ing. F. BADEA, Dr. ECATERINA CIORANESCU und Prof. Dr. C. D. NENITZESCU

Chemisches Institut der Akademie der R. V. R., Bukarest

Auf Grund der in der vorstehenden Zuschrift beschriebenen Beobachtung wäre die Entstehung von Dichlorcarben beim thermischen Zerfall von Silber-trichloracetat (I) nicht ausgeschlossen:



Wie schon seit 1881 bekannt¹⁾ verpufft I bei gelindem Erwärmen unter Bildung von Trichloressigsäure-anhydrid. Das steht ungezwungen mit dem intermediären Auftreten von Dichlorcarben in Einklang. Die elektrophilen Eigenschaften des Carbens lassen eine Reaktion mit dem Trichloracetat-Anion vermuten; das aus dem Reaktionsprodukt unter Abspaltung von Kohlenoxyd sich bildende Säurechlorid setzt sich dann mit dem Silbersalz zum Säureanhydrid um:



Das durch dieses Schema erforderte Verhältnis $\text{CO}_2:\text{CO} \approx 1:1$ konnte durch Gasanalyse bestätigt werden. Um das intermediäre Auftreten von Dichlorcarben nachzuweisen, wurde der Zerfall des Silbertrichloracetats (bei etwa 70 °C) in Gegenwart von überschüssigem Cyclohexen (in welchem es löslich ist) vorgenommen. Im Reaktionsprodukt wurde Dichlor-norcaran in ca. 10-proz. Ausbeute gaschromatographisch identifiziert. Das Hauptprodukt der Reaktion war wiederum Trichloressigsäure-anhydrid. Dies zeigt, daß die Tendenz des Carbens zur Anlagerung an das Sauerstoff-Atom größer ist als an Olefin-Doppelbindungen.

In recht erheblichen Mengen entsteht als Nebenprodukt der Reaktion ein Aldehyd, 1-Formyleyclopenten, aus Cyclohexen durch Autoxydation zum Cyclohexen-hydroperoxyd und Umlagerung des letzteren²⁾ unter der Einwirkung von Säure. Die hohe Ausbeute an Formyl-cyclopenten (in Vergleich zu unter ähnlichen Bedingungen angesetzten Blindversuchen) lassen ein Eingreifen des Carbens in den Reaktionsverlauf, etwa durch Entzug eines Wasserstoff-Atoms aus dem Cyclohexen, vermuten.

Eingegangen am 11. April 1960 [Z 915]

¹⁾ H. Beckurts u. R. Otto, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 588 [1881].

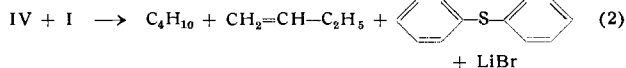
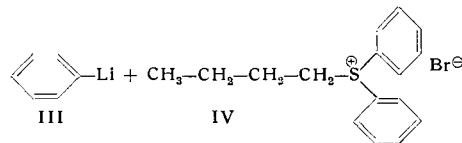
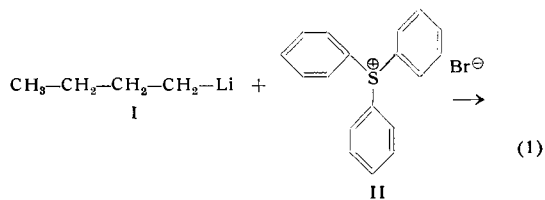
²⁾ M. S. Kharasch u. J. G. Burt, J. org. Chemistry 16, 150 [1951].

Anionenaustausch zwischen Triphenyl-sulfoniumbromid und lithiorganischen Verbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. V. FRANZEN und Dipl.-Chem. CH. MERTZ

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Institut für Chemie, Heidelberg

Versetzt man eine ätherische Lösung von Butyl-lithium (I) mit Triphenyl-sulfoniumbromid (II), so beobachtet man innerhalb einer Minute das Auftreten einer rotbraunen Farbe. Nach dem Carbonisieren läßt sich neben Valeriansäure in etwa 50-proz. Ausbeute Benzoesäure isolieren. Als weitere Reaktionsprodukte können Diphenylsulfid und Buten-(1) nachgewiesen werden. Da die nach dem Carbonisieren isolierte Benzoesäure sich nur aus Phenyl-lithium (III) gebildet haben kann, muß zwischen I und II ein Anionenaustausch stattgefunden haben (Reaktion 1).



Das aus dem Anionenaustausch resultierende Diphenyl-butyl-sulfoniumbromid (IV) wird von I und III nach Art der Hofmann-Eliminierung zu Buten-(1) und Diphenylsulfid abgebaut (Reaktion 2). Das reaktivere Butyl-lithium reagiert bevorzugt mit dem Sulfoniumsalz IV; Phenyl-lithium bleibt zurück.

Der Anionenaustausch zwischen II und einer lithium-organischen Verbindung verläuft ganz allgemein. *n*-Octyl-lithium reagiert mit II zu Octen-(1), Phenyl-lithium und Diphenylsulfid. Methyl-lithium setzt sich mit II zu Polymethylen, Diphenylsulfid und Benzol um. Hier wird das intermediär entstehende Diphenyl-methyl-sulfoniumbromid überwiegend durch das gebildete Phenyl-lithium abgebaut; Methyl-lithium bleibt zurück. Auch Phenyl-lithium reagiert mit II unter Anionenaustausch, wie Versuche mit radioaktivem Phenyl-lithium gezeigt haben.

Mit dem Anionenaustausch konkurrieren zwei weitere Reaktionen. Bei der einen entsteht eine Zwischenstufe mit vierbindigem Schwefel, die andere Reaktion verläuft über Dehydrobenzol.

Mit Tetraphenyl-phosphoniumbromid reagiert Methyl-lithium, wenn auch sehr viel langsamer, analog unter Anionenaustausch zu Triphenyl-phosphinmethylen.

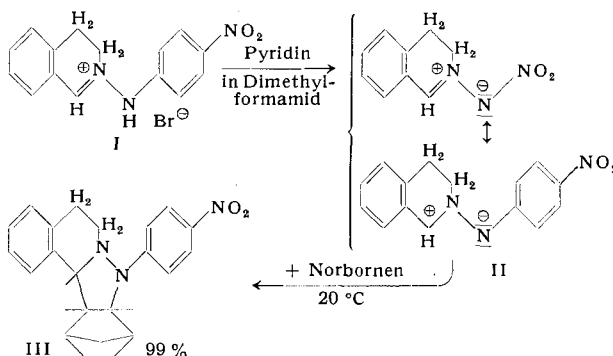
Eingegangen am 18. Mai 1960 [Z 920]

1.3-Dipolare Additionen der Azomethin-imine

Von Prof. Dr. R. HUISGEN, Dr. R. GRASHEY, cand. chem. P. LAUR und H. LEITERMANN

Institut für Organische Chemie der Universität München

Kristallisierte Azomethin-imine, eine neue Klasse zwitterionischer Verbindungen, erhält man aus aromatischen Diazocyaniden und Diazoalkanen¹⁾. Unter 1.3-dipolarer Addition²⁾ bilden sie mit Alkenen, Alkinen, Phenyl-isocyanat oder Phenylsenfol 5-gliedrige Heterocyclen³⁾. — Das in Anlehnung an *E. Schmitz*⁴⁾ bequem zugängliche 2-[*p*-Nitro-anilino]-3.4-dihydroisochinolinium-bromid (I) überführten wir mit tert. Basen in das rote Azomethin-imin II, das sich bei Raumtemperatur glatt an die Doppelbindung des Norbornens zu III addiert:



Mit der Darstellung von mehr als 100 kristallisierten Addukten haben wir den Gültigkeitsbereich dieser überraschend einfachen Synthese fünfgliedriger Heterocyclen abgedeckt. Statt I können die analogen 3.4-Dihydroisochinolinium-salze mit einer 2.4-Dinitro-anilino-, o-Nitro-anilino-, p-Chlor-anilino-, Anilino- oder Ureido-Gruppe⁴⁾ in 2-Stellung eingesetzt werden. Auch 1-Alkoxy-1.2.3.4-tetrahydroisochinoline⁴⁾ (IV) sind geeignet, da sie mit Azomethin-iminen (II) im thermischen Gleichgewicht stehen.