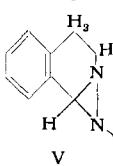
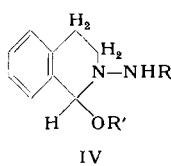
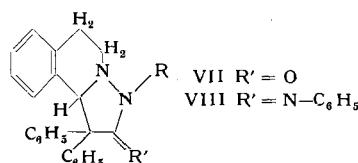
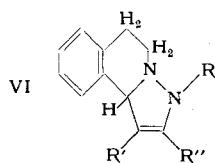


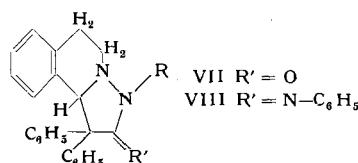
Weiterhin sind die Diaziridine V<sup>5</sup>) unter Säure-Katalyse zu 1,3-dipolaren Additionen befähigt.



Die Anlagerung der Azomethin-imine an Alkene liefert gute bis quantitative Ausbeuten an Pyrazolidinen, entsprechend III. Die gespannten Doppelbindungen des R' Dicyclopentadiens, Norbornadien, 3,6-Endomethylen-1,2,3,6-tetrahydro-phthalsäure-dimethylesters, 3,6-Endomethylen-1,2,3,6-tetrahydro-pyridazin-1,2-dicarbonsäure-diäthylesters, trans-Cyclooctens u. a. sind besonders wirksame Dipolarophile<sup>2)</sup>. Konjugierte Doppelbindungen wie die im Styrol, 1,2-Dihydronaphthalin, Acenaphthylene, Inden, 1,1-Diphenyl-äthylene, Cyclopentadien, Cycloheptatrien, Dimethylfulven u. a. sowie  $\alpha,\beta$ -unge-sättigte Carbonester, Ketone, Nitrile und Nitroverbindungen vereinigen sich so glatt zu kristallisierten Addukten, daß sich die Azomethin-imine zur Charakterisierung flüssiger Olefine anbieten. Wie für eine stereospezifische *cis*-Addition<sup>2)</sup> zu erwarten, liefern Malein- und Fumarester diastereomere Addukte. Merklich langsamer reagieren die isolierten Doppelbindungen des Cyclopentens, Cyclohexens, *cis*-Cyclooctens, Allylbenzols, Allylalkohols, 1-Heptens, Dihydropyrans und Vinylacetats.

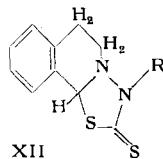
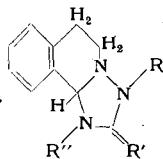
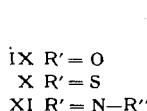


VII  $R' = O$



VIII  $R' = N-C_6H_5$

Additionen an die Acetylen-Bindung (Phenyl-acetylen, Propiolsäure-methylester, Phenyl-propiolsäure-äthylester, Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester) führen mit 70–100 % Ausb. zu  $\Delta^3$ -Pyrazolinen (VII). Diphenylketen und sein Phenylimin liefern hohe Ausbeuten an VII bzw. VIII.



Isocyanate, Senföle und Carbodiimide gehören zu den wirksamen Dipolarophilen und liefern hohe Ausbeuten an den 1,2,4-Triazolidonen-(3) (IX), den Triazolidin-thionen (X) bzw. den 3-Imino-1,2,4-triazolidinen (XI). Selbst mit Schwefelkohlenstoff treten die Azomethin-imine zu 1,3,4-Thiadiazol-thionen-(2) (XII) zusammen.

Ein eingegangen am 27. Mai 1960 [Z 921]

<sup>1)</sup> R. Huisgen, R. Fleischmann u. A. Eckell, Tetrahedron Letters, im Druck. — <sup>2)</sup> Vgl. R. Huisgen, Theoretische Chemie und Organische Synthese. Festschrift der Zehnjahresfeier des Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf 1960. — <sup>3)</sup> R. Huisgen u. A. Eckell, Tetrahedron Letters, im Druck. — <sup>4)</sup> E. Schmitz, Chem. Ber. 91, 1495 [1958]. — <sup>5)</sup> E. Schmitz, Angew. Chem. 71, 127 [1959].

## Trimethylammonium-methyliid als Methylen-Donator

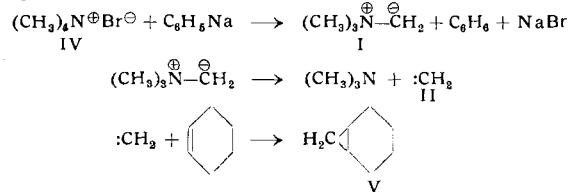
Von Priv.-Doz. Dr. V. FRANZEN und Prof. Dr. G. WITTIG

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg und Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Unabhängig voneinander haben uns unsere Untersuchungen über Ylide<sup>1)</sup> einerseits und Carbene<sup>2)</sup> andererseits zu der Frage geführt, ob Trimethylammonium-methyliid (I) unter geeigneten Bedingungen in Trimethylamin und Methylen (II) zerfallen kann. Wir bringen hier den experimentellen Nachweis für diesen Zerfall.

Eine gesättigte ätherische Lösung von Phenyllithium-Phenyl-natrium 1:10 (III) wurde langsam unter Stickstoff bei 0 bis 10 °C zu einer stark turbinierten Suspension von Tetramethylammoniumbromid (IV) in viel Cyclohexen getropft. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat fraktioniert destilliert. Anschließend an das Cyclohexen siedete eine Fraktion, die nach Analyse, Brechungsindex, Gaschromatogramm und IR-Spektrum mit Norcaran (V) identisch war. Die Ausbeuten liegen zwischen 5 und 18 %, sie sind schwankend und hängen wohl vom Dispersionsgrad von IV ab<sup>3)</sup>.

Die Bildung des Norcarans läßt sich durch die Annahme erklären, daß I in Trimethylamin und Methylen zerfällt. Methylen reagiert in bekannter Weise<sup>4)</sup> mit Cyclohexen zu Norcaran. Polymethylen entsteht bei der Umsetzung nur in verschwindender Menge.



Wird die Umsetzung von IV mit Phenyllithium anstatt mit III vorgenommen, so läßt sich kein Norcaran isolieren. LiBr wirkt auf I offenbar viel stärker stabilisierend als NaBr. Analog beobachteten G. Wittig und R. Polster<sup>1)</sup>, daß der Komplex von I mit LiBr erst beim Erhitzen in Glykoldimethyläther Polymethylen liefert, während bei der Einwirkung von III auf IV sofort Polymethylen entsteht.

Trimethylammonium-methyliid kann Methylen auch auf Triphenylphosphin übertragen. Läßt man III mit einer Suspension von Tetramethylammoniumchlorid in einer ätherischen Lösung von Triphenylphosphin reagieren, so bildet sich neben anderen Reaktionsprodukten Triphenylphosphin-methylen. Seine Bildung wurde durch Umsetzung mit Benzophenon zu 1,1-Diphenyläthylen nachgewiesen.

Ein eingegangen am 30. Mai 1960 [Z 922]

<sup>1)</sup> G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 599, 1 [1956]. — <sup>2)</sup> V. Franzén, Chem. Ber. 93, 557 [1960]. — <sup>3)</sup> Wie Prof. Dr. C. Nenitzescu uns mitteilte, hat er die gleiche Reaktion beobachtet. — <sup>4)</sup> W. v. E. Doering, R. Butterly, R. Laughlin u. N. Chaudhuri, J. Amer. chem. Soc. 78, 3224 [1956].

## Versammlungsberichte

### Silicate mit ein- und zweiwertigen Kationen

Das vom Institut für anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin zusammen mit der Chemischen Gesellschaft in der DDR vom 7. bis 9. April 1960 in Berlin veranstaltete Symposium über Silicate mit ein- und zweiwertigen Kationen befaßte sich mit Eigenschaften, Reaktionen und Strukturen möglichst definierter Silicate.

E. Thilo (Berlin) berichtete einleitend über die „Problematik der Silicat-Chemie“. Sie ergibt sich aus der bei Silicaten bisher meist noch immer nicht möglichen Verknüpfung physikalischer und chemischer Eigenschaften mit ihrer Konstitution.

F. W. Loher (Düsseldorf) beschäftigte sich mit dem wichtigsten Zementmineral, dem sog. Alit, der nach der Zusammensetzung und dem Kristallbau sehr nahe verwandt mit dem im reinen Zustand herstellbaren Tricalciumsilicat,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , ist. Der Alit des Zements unterscheidet sich von  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  durch seinen Gehalt an Al und Mg. Es wurde nachgewiesen, daß die Al-Atome nicht an Stelle von Si-Atomen im  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ -Gitter enthalten, sondern als

Tricalcium-Aluminat gelöst sind. Die von A. Bereczky (Veszprem) untersuchte Reaktionskinetik bei der Bildung von  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  zeigte den Einfluß der Oberflächengröße der Ausgangskomponenten auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Untersucht wurde die katalytische Wirkung von Salzzusätzen, insbes. der von Alkali-Halogeniden, die die Bildung von  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  bei einer um 100 bis 200 °C niedrigeren Temperatur ermöglichen.

H. E. Schwiete und H. G. Kurczyk (Aachen) untersuchten tobermorit-ähnliche Phasen durch eine Methode, die sie als DDK-Methode (Dynamische Differential-Kalorimetrie) bezeichnen. Aus Elektronenbeugungsaufnahmen an Einkristallen von Tobermorit kommen sie zu dem Strukturvorschlag, den H. D. Megaw (Cambridge) aus röntgenographischen Daten errechnet hatte. Danach enthält der von ihnen untersuchte, hydrothermal hergestellte und plattenförmig kristallisierte Tobermorit — ebenso wie kalkreiche, aus  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  hergestellte tobermorit-ähnliche Phasen — aus Dreierketten aufgebauten Silicat-Anionen. Der variable Kalkgehalt der verschiedenen tobermorit-ähnlichen Phasen ist in den Tobermorit-

Kristallen eingebaut. Die kristalline Ordnung aller dieser verschiedenen zusammengesetzten Tobermorit-Phasen ist auch in den Fällen nur sehr unvollkommen, in denen äußerlich gut ausgebildete Kristalle vorliegen.

*L. E. Copeland und S. Brunauer* (Skokie, Illinois) fanden, daß die Hydratation der Zementbestandteile  $\text{Ca}_2\text{SiO}_5$  und  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  bei Raumtemperatur beide Silicate in Tobermorit-Phasen der Zusammensetzung  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  überführt. Der dabei auftretende Tobermorit kann in verschiedenen Formen auftreten (Nadeln, Leisten, Folien). — Die Eigenschaften kalkreicher Tobermorit-Phasen, die erstens aus  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  in nadligen Kristallen und zweitens aus wässriger Lösung in sehr dünnen Folien entstanden sind, verglich *H. Funk* (Berlin). Beide unterscheiden sich — trotz teilweise gleicher Zusammensetzung — in der Kristallform, im Infrarot-Spektrum, in chemischen Eigenschaften und geringfügig auch im Röntgendiagramm.

Das Umwandlungsverhalten von  $\beta$ - in  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  in verschiedenen Gasatmosphären untersuchten *F. Wolf* und *J. Hille* (Wolfen), die in einem Temperaturbereich, in dem nach dem *Boudouard*-Gleichgewicht elementarer Kohlenstoff abgeschieden wird, eine Stabilisierung der  $\beta$ -Form des  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  feststellen. Es wird daraus auf eine stabilisierende Wirkung von elementarem Kohlenstoff geschlossen.

Das Phasendiagramm des Systems  $\text{CaSiO}_3\text{-MnSiO}_3$  haben *L. Dent Glasser* und *F. P. Glasser* (Aberdeen) besonders im Mn-reichen Teil in Hinsicht auf den Existenzbereich der Rhodonit-Phase untersucht. Während  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  in jedem Verhältnis in  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  lösbar ist, löst sich  $\text{MgSiO}_3$  nur bis zu 92 % in  $\text{MnSiO}_3$ .

Mit Infrarot-Reflexions-Spektren untersuchte *W. A. Florinskaja* (Moskau) Kristallisierungsvorgänge in Gläsern, wobei im System  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  auch Verbindungen festgestellt wurden, die aus dem Zustandsdiagramm dieses Systems bisher nicht bekannt sind. Die Kristallisation der Gläser hängt von ihrer thermischen Vergangenheit ab. Bei der Phasenanalyse der auftretenden Verbindung wird angegeben, daß die Resultate aus den IR-Spektren und aus der Röntgenanalyse miteinander übereinstimmen.

Die Hydratation von  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  kann nach *H. Funk* (Berlin) auf zwei Wegen ablaufen: 1. Über Ionen in der Lösungsphase, wobei  $\beta$ - und  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  bei 100 bis 200 °C in gleicher Weise reagieren und  $\text{Ca}(\text{OH})(\text{HOSiO}_3)$  liefern, 2. durch Hydratation von festem, kristallisiertem  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , wobei H- und OH-Ionen in die Silicatkristalle aufgenommen werden. Dabei entsteht unter langsamer, kontinuierlicher Veränderung der optischen Eigenschaften und des Röntgendiagramms und unter Erhöhung der Masse die nadelförmig kristallisierte, kalkreiche Tobermorit-Phase.

Magnesium-silicathydrate wurden von *W. Noll* (Leverkusen) bei der hydrothermalen Behandlung in der Form des Chrysotilas bestes hergestellt, dessen kleinste kristalline Einheiten aus zusammengerollten Schichten bestehen, die als feinste Fasern in Erscheinung treten. Dasselbe röllchenförmige Bauprinzip läßt sich elektronenoptisch bei Nickel- und Kobaltchrysotil nachweisen. Für die Ausbildung von Silicaten mit gerollten Schichten, die von *W. Noll* als Solenosilicate zusammengefaßt werden, erweist sich der Ionenradius und die Koordinationszahl des Kations als ausschlaggebend.

*J. Wiegmann* und *C. H. Horle* (Berlin) beschrieben die Herstellung magnesium-reicher, wasserhaltiger Silicate, die bis zu 2  $\text{MgO/SiO}_2$  enthalten. Aus den Röntgendifferenzen, den IR-Spektren und dem Verlauf der DTA-Kurven scheint hervorzugehen, daß die Mg-reichen Silicathydrate als Monosilicate vorliegen.

Die Möglichkeit, aus den in wässriger Lösung auftretenden Ionenarten Aussagen über die Konstitution des als Bodenkörper verwendeten Silicates machen zu können, untersuchten *E. Thilo* und *G. Krüger* (Berlin). Das kristallisierte Bariumsilicathydrat der Zusammensetzung  $\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ist homogen in Wasser löslich; das Löslichkeitsprodukt wird durch die Beziehung  $L = [\text{Ba}^{2+}]\cdot[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]$  nicht erfüllt, wenn entsprechende Ionen der Lösung zugesetzt werden. Dagegen ist das Produkt aus  $[\text{Ba}^{2+}]\cdot[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$  konstant und der Bodenkörper demnach möglicherweise als  $[\text{HOBa}]\cdot[\text{H}_3\text{SiO}_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu formulieren, was durch Röntgenstrukturbestimmung geprüft wird.

Der zweite Teil des Symposiums beschäftigte sich mit Problemen der Kristallographie und Kristallchemie. Er wurde eingeleitet mit einem Vortrag von *N. Below* (Moskau) über die Strukturen einiger Silicate, die von seinem Arbeitskreis untersucht worden sind. Danach enthält das tetragonale Mineral Narsarsukit  $\text{Na}_2(\text{Ti},\text{Fe})(\text{O},\text{OH})\cdot[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  Ringe aus vier  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern, die derart über gemeinsame Sauerstoffatome mit darüber und darunter liegenden Ringen verknüpft sind, daß ein-dimensional unendliche Tetraederverbände der Zusammensetzung  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^\infty$  entstehen. Die von *Ito* (1934) für den Epididymit  $\text{NaBeHSi}_3\text{O}_8$  angegebene Struktur ist nach *Below* zugunsten einer Struktur mit

Dreierdoppelketten aufzugeben, die jedoch von denen verschieden sind, die im Xonotlit vorkommen. Für den Lovozerit  $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  werden  $[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_6]$ -Ringe angegeben, welche im Gegensatz zu den z. B. im Diopitas  $\text{Cu}_6[\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  gefundenen ebenen Sechsringen Sesselform besitzen. *Th. Hahn* (Frankfurt/M.) hat die von *Jeffery* (1950) ermittelte Kristallstruktur des Tricalciumsilikates  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  mittels dreidimensionaler Fourier-Synthesen verfeinert. Dabei ergaben sich ungewöhnlich starke Deformationen der  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder und erhebliche Abweichungen der Bindungslängen und -winkel von den normalen Werten. Da dem Vortragenden keine Einkristalle hinreichender Qualität zur Verfügung standen, ließ sich bisher nicht mit Sicherheit feststellen, ob diese Deformationen in vollem Umfang reell und damit der Grund für die Erhöhungseigenschaften dieses wichtigen Klinkerbestandteils sind.

Dreierringe hat *W. Hilmer* (Berlin) im Strontiummetagermanat  $\text{Sr}_3[\text{Ge}_3\text{O}_9]$  gefunden, von dem es wenigstens drei verschiedene Formen gibt, welche sich durch die gegenseitige Anordnung der Strontium-Atome und der  $[\text{Ge}_3\text{O}_9]$ -Ringe unterscheiden.

*I. A. Gard* und *H. F. W. Taylor* (Aberdeen) bestimmten die Kristallstruktur des Foshagits  $\text{Ca}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_3\text{O}_9]$ . Die von ihnen gefundene trikline Struktur enthält Dreiereinfachketten, wie sie erstmals im  $\beta$ -Wollastonit gefunden wurden. Eine von *Below* und *Mamedow* vorgeschlagene Struktur mit Dreierdoppelketten, welche den im Xonotlit gefundenen ähnlich sind, konnte nicht bestätigt werden. Elektronenbeugungsdiagramme zeigen kontinuierliche Fehlordnungssinterferenzen, deren Intensitätsmaxima auf zwei verschiedene Packungsfolgen hinweisen, die nebeneinander im gleichen Kristall vorkommen können. *H. F. W. Taylor* (Aberdeen) untersuchte röntgenographisch die thermische Zersetzung von Tremolit  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$  in Diopsid  $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ , Klinoenstatit  $\text{Mg}[\text{SiO}_4]$  und  $\text{SiO}_2$ . Diese Umwandlung von Zweierdoppelketten in Zweiereinfachketten geht, wie bereits *Thilo* (1939) zeigte, orientiert vor sich. Es wird angenommen, daß die Sauerstoff-Atome bei der Umwandlung nur geringfügigen Verschiebungen unterliegen, während die Silicium- und Erdalkaliatome z. T. erheblich verschoben sind. *E. J. McIver* und *H. D. Megaw* (Cambridge) untersuchten die Kristallstruktur und die thermische Zersetzung des Bultfonteinit,  $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Einkristalle dieses pseudomonoklinen Silikates, welchen isolierte  $[\text{SiO}_4]$ -Gruppen enthalten, wandeln sich bei 400 °C irreversibel in solche einer monoklinen Hochtemperaturform gleicher Zusammensetzung um. Diese Umwandlung besteht im wesentlichen aus einer Umordnung der Wasserstoffbrücken-Bindungen. Bei weiterem Erhitzen entsteht aus dem Kristall ein Einkristall wahrscheinlich des Cuspidins  $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]$  (F, OH)<sub>2</sub>, der sich bei 1000 °C orientiert in  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  umwandelt; nach dem Erhitzen auf 1200 °C zerfallen die Kristalle in ein Pulver von  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ .

Von *F. Liebau* (Berlin) wurden die Strukturen von  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (I),  $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (II) und  $\text{Ag}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (III) bestimmt und die von *Zemann* (1955) gefundene Struktur des Petalits  $\text{LiAl}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  (IV) weiter verfeinert. Diese vier Silicate, von den II und III isotyp sind, enthalten stark gefaltete  $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -Schichten, die aus Zweierketten aufgebaut gedacht werden können. Die Strukturen von I, II und IV (vielleicht auch III) besitzen starke Pseudosymmetrie. *Liebau* hat auch das Problem des Si—O—Si-Valenzwinkels in kristallisierten Silikaten behandelt. In den Schichtsilikaten I, II und IV befinden sich einige der zwei Si-Atome gleichzeitig angehörende Brücken-Sauerstoffatome nur nahezu in speziellen Lagen der Pseudosymmetrie. Durch diese Abweichungen von der höheren Symmetrie werden die betreffenden Si—O—Si-Winkel von 180 ° auf etwa 160 ° erniedrigt. Auch die in der Literatur für einige Silicate angegebenen gestreckten Si—O—Si-Bindungen betreffen solche Sauerstoffatome, welche in speziellen Punktlagen liegen. Aus den Erfahrungen bei I, II, IV und Hemimorphit  $\text{Zn}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Barclay und Cox, 1960) wird daher gefolgt, daß zumindest unter normalen energetischen Bedingungen keine gestreckten Si—O—Si-Bindungen auftreten. [VB 319]

## Stärke-Tagung

Vom 20. bis 22. April 1960 fand im Roemer-Haus der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e.V. in Detmold eine Stärke-Tagung statt, an der zahlreiche ausländische Wissenschaftler und Techniker teilnahmen.

Aus den Vorträgen:

*O. Hövels*, Erlangen: *Ausgewählte Beispiele aus der Physiologie des Kohlenhydratstoffwechsels und seiner Pathologie im Kindesalter*.

Als Beispiele für sog. Enzymopathien wurden zwei Formen der Glykogenspeicher-Krankheit beschrieben. Bei der einen Form fehlt die Amylo-1,6-glucosidase, welche die am Beginn der Seitenketten von verzweigten Kohlenhydraten stehenden 1,6-glucosidi-