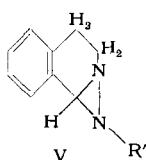
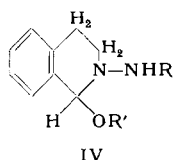
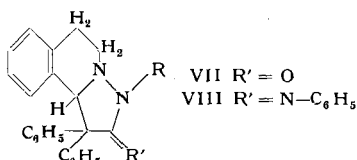
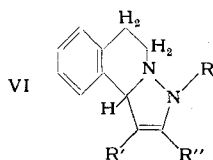


Weiterhin sind die Diaziridine V⁵⁾ unter Säure-Katalyse zu 1.3-dipolaren Additionen befähigt.

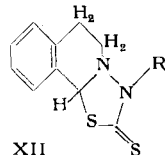
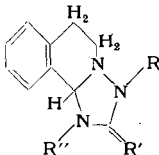
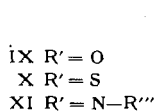


Die Anlagerung der Azomethin-imine an Alkene liefert gute bis quantitative Ausbeuten an Pyrazolidinen, entsprechend III. Die gespannten Doppelbindungen des Dicyclopentadiens, Norbornadiens, 3,6-Endomethylen-

1.2.3.6-tetrahydro-phthalsäure-dimethylesters, 3,6-Endomethylen-1.2.3.6-tetrahydro-pyridazin-1.2-dicarbonensäure-diäthylesters, trans-Cyclooctens u. a. sind besonders wirksame Dipolarophile²⁾. Konjugierte Doppelbindungen wie die im Styrol, 1,2-Dihydronaphthalin, Acenaphthylen, Inden, 1,1-Diphenyl-äthylen, Cyclopentadien, Cycloheptatrien, Dimethylfulven u. a. sowie α,β -ungesättigte 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-Addition²⁾ zu erwarten, liefern Malein- und Fumarester diastereomere Addukte. Merkwürdig langsam reagieren die isolierten Doppelbindungen des Cyclopentens, Cyclohexens, cis-Cyclooctens, Allylbenzols, Allylalkohols, 1-Heptens, Dihydropyran und Vinylacetats.



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



Isoocyanate, Senföle und Carbodiimide gehören zu den wirksamsten 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.

Eingegangen am 27. Mai 1960 [Z 921]

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

Trimethylammonium-methyld als Methylen-Donator

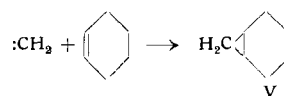
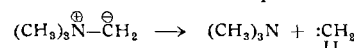
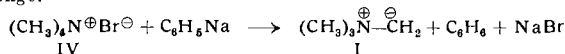
Von Priv.-Doz. Dr. V. FRANZEN
und Prof. Dr. G. WITTIG

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

Unabhängig voneinander haben uns unsere Untersuchungen über Ylide¹⁾ einerseits und Carbene²⁾ andererseits zu der Frage geführt, ob Trimethylammonium-methyld (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 Tetramethyl-ammoniumbromid (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 ab³⁾.

Die Bildung des Norcarans läßt sich durch die Annahme erklären, daß I in Trimethylamin und Methylen zerfällt. Methylen reagiert in bekannter Weise⁴⁾ 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. Polster¹⁾, 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-methyld kann Methylen auch auf Triphenylphosphin übertragen. Läßt man III mit einer Suspension von Tetramethyl-ammoniumchlorid 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.

Eingegangen am 30. Mai 1960 [Z 922]

¹⁾ G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 599, 1 [1956]. — ²⁾ V. Franzen, Chem. Ber. 93, 557 [1960]. — ³⁾ Wie Prof. Dr. C. Nenitzescu uns mitteilte, hat er die gleiche Reaktion beobachtet. — ⁴⁾ W. v. E. Doering, R. Buttery, 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. Locher (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, Ca₃SiO₅, ist. Der Alit des Zements unterscheidet sich von Ca₃SiO₅ durch seinen Gehalt an Al und Mg. Es wurde nachgewiesen, daß die Al-Atome nicht an Stelle von Si-Atomen im Ca₃SiO₅-Gitter enthalten, sondern als

Tricalcium-Aluminat gelöst sind. Die von A. Bereczky (Veszprem) untersuchte Reaktionskinetik bei der Bildung von Ca₃SiO₅ 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 Ca₃SiO₅ bei einer um 100 bis 200 °C niedrigeren Temperatur ermöglichen.

H. E. Schwiete und H. G. Kurozyk (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 Ca₃SiO₅ hergestellte tobermorit-ähnliche Phasen — aus Dreierketten aufgebaute Silicat-Anionen. Der variable Kalkgehalt der verschiedenen tobermorit-ähnlichen Phasen ist in den Tobermorit-