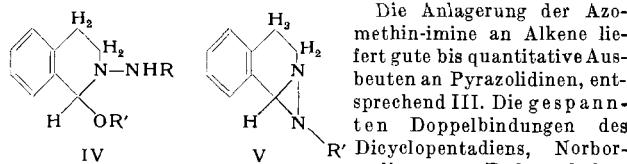
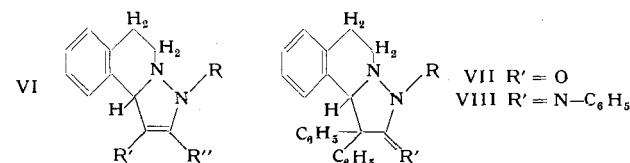


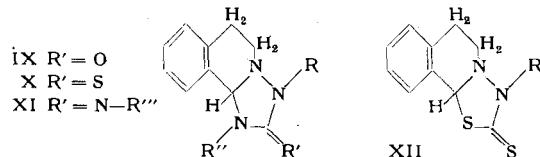
Weiterhin sind die Diaziridine V<sup>5</sup>) unter Säure-Katalyse zu 1,3-dipolaren Additionen befähigt.



1.2.3.6-tetrahydro-phthalsäure-dimethylesters, 3,6-Endomethylen-hadiens, 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-Dihydro-naphthalin, Acenaphthylen, Inden, 1.1-Diphenyl-äthylen, Cyclopentadien, Cycloheptatrien, Dimethylfulven u. a. sowie  $\alpha,\beta$ -unge-sättigte Carbonester, Ketone, Nitrile und Nitroverbindungen ver-einigen 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 lang-samer reagieren die isolierten Doppelbindungen des Cyclopen-tens, Cyclohexens, *cis*-Cyclooctens, Allylbenzols, Allylalkohols, 1-Heptens, Dihydronyrans und Vinylacetats.



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



Isocyanate, 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]

<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].

## **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 herstellbarer 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

## **Trimethylammonium-methylid als Methylen-Donator**

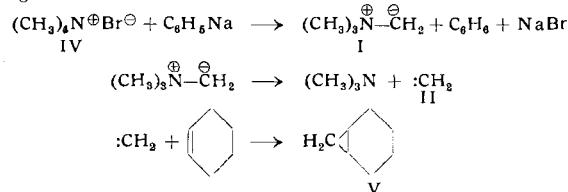
*Von Priv.-Doz. Dr. V. FRANZEN  
und Prof. Dr. G. WITTING*

*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 Tetramethyl-ammo-niumbromid (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 Nor-caran (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 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]

<sup>1)</sup> G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 599, 1 [1956]. — <sup>2)</sup> V. Franzen, 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].