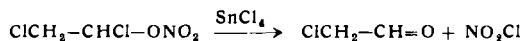


Mit starken Lewis-Säuren, wie  $\text{SnCl}_4$ , setzen sich solche Verbindungen unter Abspaltung von  $\text{NO}_2\text{X}$  glatt und quantitativ zu 2-Chloraldehyden um, z. B.:



Der einheitliche Reaktionsverlauf läßt sich mit einer vom 1-Halogen-Atom induzierten Schwächung der O-N-Bindung in der Gruppierung C-O-N erklären. Diese macht sich auch in einer beträchtlichen Frequenzverschiebung der asymmetrischen  $\text{NO}_2$ -Schwingung im IR bemerkbar<sup>3)</sup>.

Olefine mit zwei Halogen-Atomen am gleichen Kohlenstoff (X=F, Cl) reagieren ebenfalls mit I. Die entstehenden 1,1-Dihalogen-2-chlor-1-nitrate zerfallen sofort in die 2-Chlor-säurehalogenide und  $\text{NO}_2\text{X}$ . Die Zerfallstemperatur ist abhängig vom Halogenid (Chloride -10 bis 0 °C; Fluoride -80 bis -70 °C). Daneben werden  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClF}$  und  $\text{NO}_2$  beobachtet. Die besten Ausbeuten an Säurehalogeniden (90-100 %) erhält man aus hochchlorierten Olefinen.

Eingegangen am 26. Mai 1961 [Z 96]

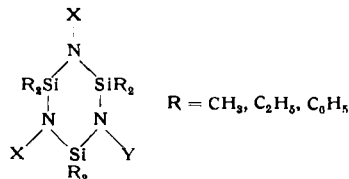
<sup>1)</sup> Reaktionen des Chlornitrats, I. Mittlg. — Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet. — <sup>2)</sup> M. Schmeisser, W. Fink u. K. Brändle, Angew. Chem. 69, 780 [1957]. Vgl. G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Enke, Stuttgart 1960, I. Bd., S. 298. — <sup>3)</sup> Veröffentlichung in Vorbereitung.

## N-Silyl-substituierte Cyclotri- und Cyclotetrasilazane

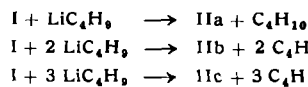
Von Dr. WALTER FINK

Monsanto Research S. A., Zürich

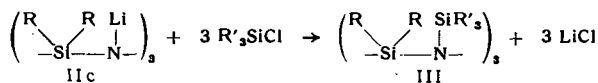
Cyclotrisilazane (I) ergeben mit Butyl-lithium in n-Hexan nahezu quantitativ (95-98 % Ausb.) Lithium-cyclosilazane (IIa bis c).



- I: X = Y = H  
IIa: X = H, Y = Li; IIb: Y = H, X = Li; IIc: X = Y = Li  
III: X = Y =  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  bzw.  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  oder:  
X =  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  bzw.  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ , Y = H



Im Gegensatz zu Li-hexamethyldisilazan<sup>1)</sup> sind IIa bis c empfindlich gegen Sauerstoff und nicht destillierbar. Ihre Stabilität ist jedoch selbst bei hohem Gehalt an Lithium weitaus größer als die von Lithium-Verbindungen organischer Amine. Sie können als trockene, weiße Pulver isoliert und unter Stickstoff aufbewahrt werden. Aus II und der berechneten Menge Organo-chlorsilan entstehen im Autoklaven bei 130 bis 200 °C N-silyl-substituierte Cyclotrisilazane (III), z. B.:



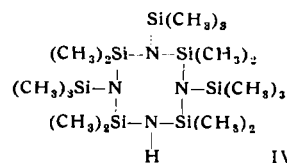
Verbindungen vom Typ III können in Ausbeuten von 40-80 % (bezogen auf II) aus dem Reaktionsansatz herausdestilliert werden; Beispiele gibt Tabelle 1.

Verbindung III	Kp [°C] /p [Torr]	Fp [°C]	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
IIIa R = CH <sub>3</sub> ; X = Y = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	333/723	-43	1,4823
IIIb R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; X = Y = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	359-362/720	-35	1,4868
IIIc R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; X = Y = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	422 ± 2/718	110 bis 120	
IIId R = CH <sub>3</sub> ; X = $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ; Y = H	261/730	-74	1,4422
IIIe R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; X = $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ; Y = H	333/720	-65	1,4751
IIIf R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ; X = Y = $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$	470-480/720	90 bis 100	

Tabelle 1. N-Silyl-cyclotrisilazane

Die vollkommen silyl-substituierten Verbindungen sind stabil gegen Wasser und nucleophile Agentien; sie entsprechen in ihrer Stabilität den dreifach silyl-substituierten Aminen, sind jedoch gegenüber Säuren etwas stabiler<sup>2)</sup>.

Cyclotetrasilazane lassen sich analog in N-silyl-substituierte Cyclotetrasilazane (IV) überführen. Ein Beispiel ist die Verbindung IV (Kp<sub>718</sub> 325-328 °C, Fp -55 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4582).



Eingegangen am 18. Mai 1961 [Z 95]

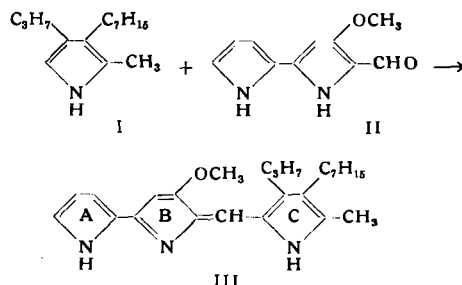
<sup>1)</sup> U. Wannagat u. H. Niederprüm, Angew. Chem. 71, 75 [1959]. — <sup>2)</sup> W. Fink, Veröffentlichung in Vorbereitung.

## Der Prodigiosin-ähnliche Pilzfarbstoff aus Streptomyces longisporus ruber

Von Prof. Dr. H. H. WASSERMAN, L. L. WILLIAMS  
und J. J. KEGGI

Department of Chemistry, Yale University, New Haven, Conn., USA

Wir haben für die Struktur des Pigmentes aus *Streptomyces longisporus ruber* die Struktur III vorgeschlagen<sup>1)</sup>. Grund für diese Zuordnung war die Synthese des natürlichen Pigmentes aus der C<sub>10</sub>-Vorstufe II<sup>2)</sup> und aus einem durch Abbau aus natürlichem Pigment erhaltenen C<sub>15</sub>-Pyrrol, dem die Struktur I zugeschrieben<sup>3)</sup> und welches uns für die Kondensation I + II → III zur Verfügung gestellt wurde.



Wir haben inzwischen das wahre Methyl-heptyl-propyl-pyrrol I auf eindeutigen Wege hergestellt. Kondensation mit der C<sub>10</sub>-Vorstufe II liefert ein neues Prodigiosin-Analoges, das sich von dem natürlichen Pigment sowohl im IR- als auch im NMR-Spektrum in charakteristischer Weise unterscheidet<sup>4)</sup>. C<sub>25</sub>-Pigment-perchlorat (III): Dunkelrote Kristalle, Fp 165-168 °C; C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>·HClO<sub>4</sub>. Ber.: C 60,78; H 7,34; N 8,51; Cl 7,18. Gef.: C 61,08; H 7,39; N 8,06; Cl 7,17. Wir müssen daher darauf hinweisen, daß die Art der Substituenten am Ring C des natürlichen C<sub>25</sub>-Pigmentes noch aufzuklären bleibt.

Eingegangen am 26. Mai 1961 [Z 94]

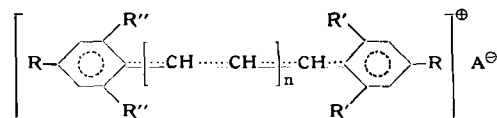
<sup>1)</sup> H. H. Wasserman, J. Keggi, F. Bohlmann u. W. Lüders, Angew. Chem. 72, 779 [1960]; in den Formeln I und IV fehlt dort die OCH<sub>3</sub>-Gruppe. — <sup>2)</sup> H. H. Wasserman, J. E. McKeon, L. Smith u. P. Forgiione, J. Amer. chem. Soc. 82, 506 [1960]. — <sup>3)</sup> Persönl. Mitt. von F. Bohlmann. — <sup>4)</sup> Aus Mangel an natürlichem C<sub>15</sub>-Pyrrol konnten wir dieses nicht direkt mit dem synthetischen I vergleichen.

## Synthese von Phenoläther-polymethin-Salzen

Von Doz. Dr. G. ZINNER und LM.-Chem. R. UHLIG

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie  
der Universität Marburg/L.

Bei unseren Untersuchungen über die Farbstoffe der Kreis- und der Baudouin-Reaktion haben wir einige Polymethinfarbstoffe mit begrenzenden Phenoläther-Gruppen hergestellt<sup>1)</sup>. Die Umsetzung von Phloroglucin-trimethyläther mit Malon-aldehydacetal, Glycid-aldehydacetal oder β-Hydroxy-acroleinacetal in Methanol-HCl und Methanol-HClO<sub>4</sub> gab I (n = 1) in Form beständiger, dunkel-violetter Salze. Das Lösungsspektrum in Methanol zeigt λ<sub>max</sub>



- I: R, R', R'' = CH<sub>3</sub>O III: R, R', R'' = H  
II: R, R' = CH<sub>3</sub>O; R'' = H IV: R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N; R', R'' = H