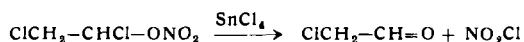


Mit starken Lewis-Säuren, wie  $\text{SnCl}_4$ , setzen sich solche Verbindungen unter Abspaltung von  $\text{NO}_2\text{X}$  glatt und quantitativ zu 2-Chloraldehyden um, z. B.:



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 ( $\text{X=F, Cl}$ ) 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]

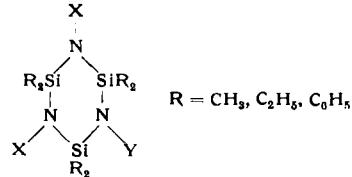
<sup>1)</sup> Reaktionen des Chlorinatrats, 1. Mittig. – Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet. – <sup>2)</sup> M. Schmeisser, W. Fink u. K. Brändle, Angew. Chem. 69, 780 [1957]. Vgl. G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Enke, Stuttgart 1960, I. Bd., S. 298. – <sup>3)</sup>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

### N-Silyl-substituierte Cyclotri- und Cyclotetrasilazane

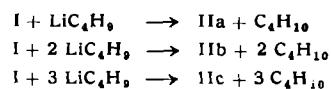
Von Dr. WALTER FINK

Monsanto Research S. A., Zürich

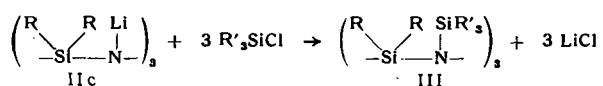
Cyclotrisilazane (I) ergeben mit Butyl-lithium in n-Hexan nahezu quantitativ (95–98% Ausb.) Lithium-cyclosilazane (IIa bis c).



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-hexamethyl-disilazan<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 Organochlorsilan entstehen im Autoklaven bei 130 bis 200 °C N-silyl-substituierte Cyclotrisilazane (III), z. B.:



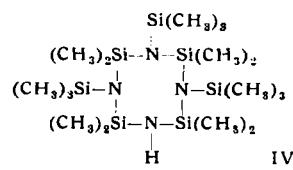
Verbindungen vom Typ III können in Ausbeuten von 40–80% (bezogen auf II) aus dem Reaktionsansatz herausdestilliert werden; Beispiele gibt Tabelle 1.

Verbindung III	Kp[°C] /p[Torr]	Fp[°C]	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
IIIa R = $\text{CH}_3$ ; X = Y = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	333/723	-43	1,4823
IIIb R = $\text{C}_2\text{H}_5$ ; X = Y = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	359–362/720	-35	1,4868
IIIc R = $\text{C}_6\text{H}_5$ ; X = Y = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	422 ± 2/718	110 bis 120	
IIId R = $\text{CH}_3$ ; X = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ; Y = H	261/730	-74	1,4422
IIIf R = $\text{C}_2\text{H}_5$ ; X = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ; Y = H	333/720	-65	1,4751
IIIg R = $\text{C}_6\text{H}_5$ ; 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 ( $K_{p,18}$  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. 77, 75 [1959]. –

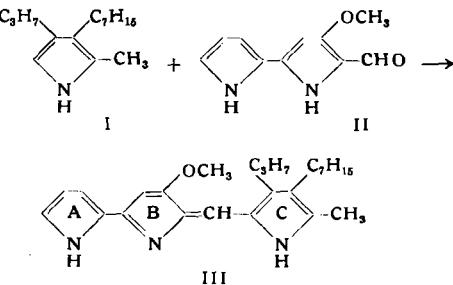
<sup>2)</sup> W. Fink, Veröffentlichung in Vorbereitung.

### 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  $\text{C}_{10}$ -Vorstufe II<sup>2)</sup> und aus einem durch Abbau aus natürlichem Pigment erhaltenen  $\text{C}_{16}$ -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 eindeutigem Wege hergestellt. Kondensation mit der  $\text{C}_{10}$ -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>.  $\text{C}_{25}$ -Pigment-perchlorat (III): Dunkelrote Kristalle, Fp 165–168 °C;  $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{N}_5\text{ClO}_4$ . 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  $\text{C}_{25}$ -Pigments noch aufzuklären bleibt.

Eingegangen am 26. Mai 1961 [Z 94]

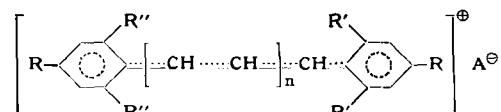
<sup>1)</sup> H. H. Wasserman, J. Keggi, F. Bohlmann u. W. Lüders, Angew. Chem. 72, 779 [1960]; in den Formeln I und IV fehlt dort die  $\text{OCH}_3$ -Gruppe. – <sup>2)</sup> H. H. Wasserman, J. E. McKeon, L. Smith u. P. Forgie, J. Amer. chem. Soc. 82, 506 [1960]. – <sup>3)</sup> Persönl. Mitt. von F. Bohlmann. – <sup>4)</sup> Aus Mangel an natürlichem  $\text{C}_{16}$ -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-aldehydacetale, Glycid-aldehydacetale oder  $\beta$ -Hydroxy-acroleinacetal in Methanol-HCl und Methanol- $\text{HClO}_4$  gab I (n = 1) in Form beständiger, dunkelvioletter Salze. Das Lösungsspektrum in Methanol zeigt  $\lambda_{\text{max}}$



I: R, R', R'' =  $\text{CH}_3\text{O}$   
II: R, R' =  $\text{CH}_3\text{O}$ ; R'' = H  
III: R, R', R'' = H  
IV: R =  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ; R', R'' = H