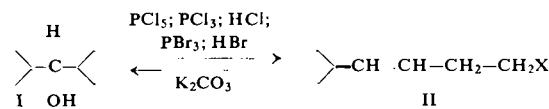


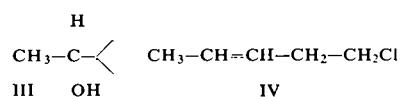
Läßt man I mit Phosphortribromid in Äther bzw. mit 60-proz. Bromwasserstoffsäure bei 0 °C reagieren, so entsteht sogleich ausschließlich das 1-Cyclopropyl-4-brom-buten-1 in 80 % Ausbeute.

1-Cyclopropyl-4-chlor-butene-1 liefert bei der Hydrolyse mit 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung (3 h, 80 °C) infolge Homoisomeresonanz [2] unter Rückbildung eines Dreiringes zu 35 % wieder I. Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem Chlorid II mit Natriumamylat gibt Cyclopropylbutadien (Kp 96 ° bis 97 °C), das mit Maleinsäureanhydrid leicht einen Dienaddukt (Fp 84–85 °C) bildet.



Aus Dicyclopropylketon entsteht mit Methylmagnesiumjodid Dicyclopropyl-methylcarbinol (Kp₁₅ 58 °C, Ausb. ~ 70 %). Über das Oxim des Dicyclopropylketons ist durch Reduktion mit Natrium und Alkohol leicht das Amin zugänglich.

Methyl-cyclopropyl-carbinol (III) gibt mit konz. HCl und ZnCl₂ bei 0 °C IV. Hydrolyse mit 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung (3 h; 80 °C) liefert infolge Homoisomeresonanz zu 10 % das Methylcyclopropylcarbinol neben Kohlenwasserstoff und nicht umgesetztem Chlorid zurück.



4-Brom-butene-1 liefert hingegen unter gleichen Reaktionsbedingungen nur Butadien neben nicht umgesetztem Bromid.

Eingegangen am 12. Dezember 1961 [Z 189]

[1] J. Hart u. O. Curtis, J. Amer. chem. Soc. 78, 112 (1956).

[2] Vgl. E. Vogel, Angew. Chem. 72, 4 (1960).

Zur Reaktion zwischen Halogensilanen und Silbercyanamid

Von Dr. E. A. V. Ebsworth und M. J. Mays

University Chemical Laboratory, Cambridge (England)

Reaktion zwischen Jodsilan und Silbercyanamid ergibt die Verbindung (SiH₃)₂CN₂, Fp = 74,8 ± 0,5 °C, Kp = 84,7 ± 0,5 °C. log p (Torr) = -1761/T + 7800 [1]. Im IR-Spektrum zwischen 4000 und 400 cm⁻¹ zeigen sich nur zwei starke Bänder bei 2260 und 795 cm⁻¹, die Gerüst-Valenzschwingungen entsprechen. Sie fehlen oder sind sehr schwach im Raman-Spektrum. Für ein Molekül vom Cyanamid-Typ, R₂N—C≡N, sollten alle vier Gerüst-Valenzschwingungen IR- und Ramanaktiv sein; tatsächlich werden sie im IR-[2] und Raman-Spektrum [3] vom Dimethylcyanamid beobachtet. Dagegen besitzt ein Molekül vom Carbodiimid-Typ, R—N=C=N—R, ein Symmetriezentrum, sofern das Molekülgerüst linear ist (wie es im Silyl-isothiocyanat der Fall ist [4]). In diesem Falle gilt das Alternativverbot, das heißt, IR-aktive Schwingungen sind im Raman-Spektrum verboten. Selbst wenn die Bindungswinkel nicht genau 180° betragen, besitzt die trans-Form noch immer ein Symmetriezentrum, während Schwingungen der cis-Form, die im IR-Spektrum stark sind, schwache Raman-Linien geben könnten. (Da das Protonenresonanzspektrum nur ein Maximum aufweist, ist es wenig wahrscheinlich, daß cis- und trans-Form nebeneinander vorliegen.) Ferner sollte das Molekül, wenn das Molekülgerüst fast linear ist, in einer Richtung ein sehr kleines Trägheitsmoment aufweisen. In diesem Falle sollten parallele und senkrechte Bänder charakteristische und unterschiedliche Konturen zeigen; in den senkrechten Bändern sollte eine Schwingungsfeinstruktur zu beobachten sein. Die in der Gasphase aufgenommenen IR-Bandenkonturen entsprechen der Erwartung, und eine Rotationsfeinstruktur mit Linienabständen von Größen-

ordnungsmäßig 2 bis 3 cm⁻¹ ließ sich für die Si—H-Valenz- und die SiH₃-Deformationsschwingungen beobachten. Die Schwingungsspektren sprechen somit für die Carbodiimid-Struktur.

Eingegangen am 15. Dezember 1961 [Z 195]

[1] E. A. V. Ebsworth u. M. J. Mays, J. chem. Soc. (London) 1961, 4879; vgl. auch J. Pump u. U. Wannagat, Angew. Chem. 74, 117 (1962), nachstehend.

[2] M. Davies u. W. J. Jones, Trans Faraday Soc. 54, 1454 (1958).

[3] L. Kahovec u. K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem., Abt. B 37, 421 (1937).

[4] D. R. Jenkins, R. Kewley u. T. M. Sudgen, Proc. chem. Soc. (London) 1960, 220.

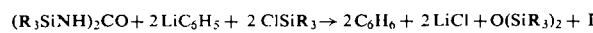
Bis-(trimethylsilyl)-carbodiimid

Von Dipl.-Chem. J. Pump und Prof. Dr. U. Wannagat [1, 2]

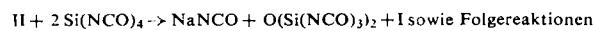
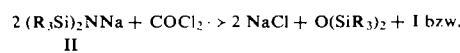
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

Es gelang uns, Bis-(trimethylsilyl)-carbodiimid (I), (CH₃)₃Si—N—C≡N—Si(CH₃)₃, Fp = -23 °C, Kp 164 °C, log p (Torr) = -2320/T + 8,198, Verdampfungswärme = 10,6 kcal/Mol, Trouton-Konst. = 24,3 cal/Mol·grad, n_D²⁰ = 1,4351, d₄²⁵ = 0,8211, auf folgenden Wegen mit Ausbeuten zwischen 60 und 90 % herzustellen (R = CH₃):

a) aus Bis-(trimethylsilyl)-harnstoff mit Lithiumphenyl und Trimethylchlorsilan nach



b) aus Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid (II) mit Phosgen, Kohlendioxid oder Siliciumtetra-N-cyanat nach



c) analog zu Ebsworth und Mays [3] aus Disilbercyanamid und Trimethylchlorsilan nach



Das IR-Spektrum spricht für die Carbodiimidstruktur, da die symm. NCN- und die asymm. SiNSi-Schwingungen, wie sie bei einem strukturisomeren Bis-(trimethylsilyl)-cyanamid, (R₃Si)₂N—C≡N, vorliegen sollten, nicht auftreten.

Eingegangen am 15. Dezember 1961 [Z 196]

[1] jetzt: Inst. f. Anorgan. Chemie der T.H. Graz.

[2] 14. Mitt. über Si—N-Verbindungen.

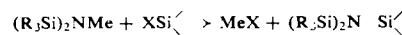
[3] E. A. V. Ebsworth u. M. J. Mays, Angew. Chem. 74, 117 (1962), vorstehend.

Silyl-substituierte Schwefelamide und -imide

Von Prof. Dr. U. Wannagat [1] und Dipl.-Chem. H. Kuckertz

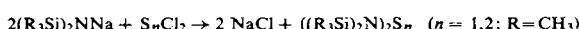
Institut für Anorganische Chemie der T. H. Graz

Während silyl-substituierte Alkaliameide (I) mit Halogensilan-Derivaten nahezu quantitativ nach



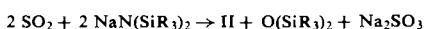
reagieren [2], spielen sich bei der Umsetzung von I mit Schwefelhalogeniden verwickelte Reaktionsfolgen ab. Aus den Reaktionsprodukten des SCl₂ konnten bisher isoliert werden: Schwefel(II) - tetrakis-(trimethylsilyl) - diamid, ((CH₃)₃Si)₂N—S—N(Si(CH₃)₃)₂, Fp 65 °C, Kp₁₅ 142 bis 143 °C, farblose Nadeln (aus Methanol); Schwefel(IV)-bis-(trimethylsilylimid) (II), (CH₃)₃Si—N—S=—N—Si(CH₃)₃, gel-

bes Öl, K_{p24} 73 bis 74 °C; daneben war u. a. Tris-(trimethylsilyl)-amin, $N[Si(CH_3)_3]$, entstanden. Aus den Ansätzen mit S_2Cl_2 ließ sich das Dischwerel(I)-tetrakis-(trimethylsilyl)-diamid, $((CH_3)_3Si)_2\bar{N}-\bar{S}-\bar{S}-\bar{N}(Si(CH_3)_3)_2$, gelbliches Öl, $K_{p0,5}$ 115 bis 116 °C, abtrennen. Die erwarteten Reaktionen



spielen jedoch nur eine untergeordnete Rolle (10 %).

II entstand ferner bei der stöchiometrisch verlaufenden Umsetzung von SO_2 mit I, aber auch hier nur in geringer Ausbeute. Neben der Reaktion



laufen eine verstärkte Bildung von Hexamethyldisiloxan und die Reduktion des SO_2 zu Sulfid einher.

Eingegangen am 15. Dezember 1961 [Z 197]

[1] 15. Mitt. über Si-N-Verbindungen.

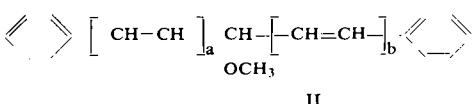
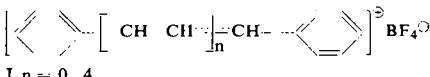
[2] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

Über Polymethin-carbeniat-Salze

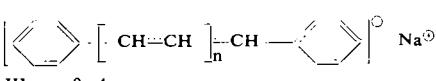
Von Doz. Dr. K. Hafner und Dr. K. Goliasch

Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Kürzlich berichteten wir über Polymethin-carbonium-Salze des Typs I [1]. Die entspr. bisher z. T. unbekannten, tieffarbigen Polymethin-carbeniat-Salze III wurden durch Spaltung der aus den sek. Alkoholen [1] durch Umsetzung mit Methanol zugänglichen Polyenäther II mit metallischem Natrium dargestellt.



Die Polyenäther sind sauerstoff- und lichtempfindlich, ihre thermische Stabilität nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab, die der Polymethin-carbeniat-Salze zu.



Die Salze können bei Zimmertemperatur in Stickstoff-Atmosphäre dargestellt werden, sind jedoch längere Zeit nur bei -60°C haltbar. Gegenüber Sauerstoff, Kohlendioxyd und Luftfeuchtigkeit sind sie außerordentlich empfindlich [4].

n	Farbe der Festsubstanz	Farbe in Lösung	$\lambda_{\max} [\mu]$ in Äther; 20 °C
0 [5]	gelborange	orange	501
1 [3]	rot	weinrot	535
2	violettrot	rot	568
3	blau, grün-glänzend	blau	600
4	blauschwarz	tiefblau	635

Tabelle 1. Farbe und langwelliges Absorptionsmaximum der Carbeniat-Salze III

Die Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich (Tabelle 1) werden bei Verlängerung der Kette um eine C=C-Bindung um durchschnittlich 33 μ bathochrom verschoben (empirische Regel: $\lambda_{\max} = 501 + 33 \cdot n$; n = Anzahl der C-C-Doppelbindungen). Die Hydrolyse der Salze führt zu den ihnen zugrunde liegenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die ihrerseits mit Alkalimetallen unter Rückbildung der Carbeniat-Salze III reagieren.

Eingegangen am 27. Dezember 1961 [Z 191]

[1] K. Hafner u. H. Pelster, Angew. Chem. 73, 342 (1961).

[2] St. v. Konstanecki u. V. Lampe, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 4019 (1906).

[3] E. Bergmann u. T. Ukai, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 54 (1933).

[4] Anm. b. d. Korr.: Über Polymethin-carbeniat-Salze mit quasiaromatischen Anionen an Stelle der Phenylreste in III berichteten inzwischen auch Ch. Jutz u. H. Amschler, Angew. Chem. 73, 806 (1961).

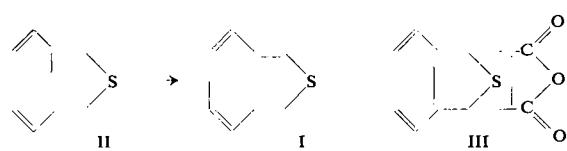
[5] K. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 473, 18 (1929).

Synthese von Isothionaphthen [1]

Von Prof. Dr. Roland Mayer, cand.-chem. H. Kleinert, Dipl.-Chem. Swetla Richter und Dr. K. Gewald

Institut für Organische Chemie der T. U. Dresden

Wir haben das unsubstituierte Isothionaphthen (I) aus dem bekannten II durch katalytische Dampfphasendehydrierung an Pd-Kohle bei 330 °C unter völligem Ausschluß von Sauerstoff in 65-proz. Ausbeute dargestellt.



I ist eine in farblosen Blättchen kristallisierende, durch Vakuumsublimation zu reinigende und dann bei 50 bis 51 °C schmelzende, intensiv nach Naphthalin riechende Verbindung, die unter Stickstoff bei -30°C nur einige Tage haltbar ist.

In Gegenwart eines Stabilisators ist I in Lösung beständig. Für I sind Additionsreaktionen am 5-Ring charakteristisch: So wird Maleinsäureanhydrid zu III (F_p 153 - 154 °C aus Benzol; λ_{\max} in Methanol: 205, 270, 280 μ) addiert, aus dem durch Natriumhydroxyd-Schmelze Naphthalin-2,3-dicarbonsäure entsteht. Die Verbrennungswärme ließ sich infolge der Zersetzungswärme von I nicht bestimmen. Im IR-Spektrum von I fallen typische Banden bei 3110 cm^{-1} und bei 875 cm^{-1} auf. Hauptmaxima im UV-Spektrum (in Methanol, Angaben in μ und $\log \epsilon$): 215 (4,84), 290 (3,97), 303 (4,06).

Eingegangen am 28. Dezember 1961 [Z 192]

[1] 7. Mitteil. über Schwefel-Heterocyclen; 6. Mitteil.: R. Mayer u. H. Russ, Chem. Ber. 95, im Druck (1962).

Dünnschicht-Chromatographie von Peptid-Zwischenprodukten

Von Dr. P. Schellenberg

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der T. H. Stuttgart

Mit Morin (3,5,7,2',4'-Pentahydroxy-flavon) [1] können N-geschützte Aminosäure- und Peptid-Derivate auf Kieselgeldünnschicht-Chromatogrammen schnell, bequem und zuverlässig nachgewiesen werden. Die getrockneten Chromatogramme werden mit einer 0,05-proz. Lösung von Morin in Methanol besprüht und 2 min auf 100 °C erhitzt. Unter der