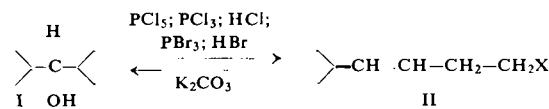


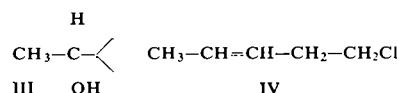
Läßt man I mit Phosphortribromid in Äther bzw. mit 60-proz. Bromwasserstoffsäure bei 0 °C reagieren, so entsteht sogleich ausschließlich das 1-Cyclopropyl-4-brom-buten-1 in 80 % Ausbeute.

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.

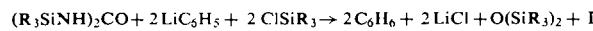
Bis-(trimethylsilyl)-carbodiimid

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

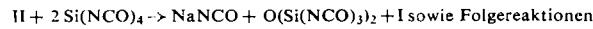
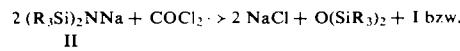
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der T. H. Aachen

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-