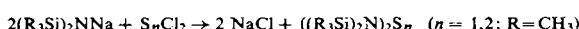
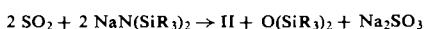


bes Öl,  $K_{p24}$  73 bis 74 °C; daneben war u. a. Tris-(trimethylsilyl)-amin,  $N[Si(CH_3)_3]$ , entstanden. Aus den Ansätzen mit  $S_2Cl_2$  ließ sich das Dischwerel(I)-tetrakis-(trimethylsilyl)-diamid,  $((CH_3)_3Si)_2\bar{N}-\bar{S}-\bar{S}-\bar{N}(Si(CH_3)_3)_2$ , gelbliches Öl,  $K_{p0,5}$  115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

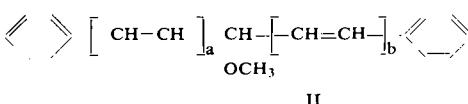
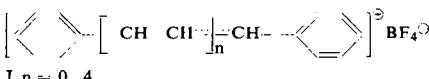
[2] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

## Über Polymethin-carbeniat-Salze

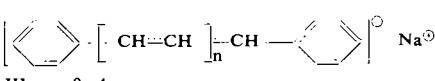
Von Doz. Dr. K. Hafner und Dr. K. Goliasch

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  $-60^\circ\text{C}$  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  $\mu$  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).

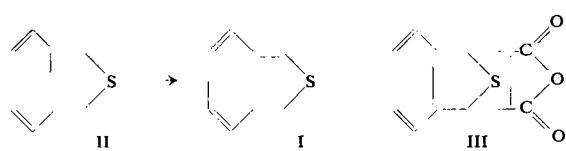
[5] K. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 473, 18 (1929).

## 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  $-30^\circ\text{C}$  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 ( $F_p 153-154^\circ\text{C}$  aus Benzol;  $\lambda_{\max}$  in Methanol: 205, 270, 280  $\mu$ ) 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  $3110 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $875 \text{ cm}^{-1}$  auf. Hauptmaxima im UV-Spektrum (in Methanol, Angaben in  $\mu$  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 Ngeschützte 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

Ultraviolet-Lampe erkennt man gelbgrüne Fluoreszenz- oder dunkle Absorptionsflecken auf grün fluoreszierendem Grund. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 2  $\gamma$ /Fleck. Da die Kieselgel-Schicht bei Verwendung von Chloroform-Aceton Gemischen eine Kapazität von über 1 mg/Fleck besitzt, können Verunreinigungen bis zu 0,2% sicher erkannt werden.

Die Ester von N-substituierten Aminosäuren, Di- und Tripeptiden wandern mit charakteristischen  $R_F$ -Werten in Chloroform-Aceton (9:1, 8:2) oder Cyclohexan-Essigester (1:1). Höhere Acyl-oligopeptidester sowie Acyl-di- und -tripeptidester mit polaren Gruppen in der Seitenkette (z. B. Histidin-Derivate) benötigen stärkere Elution mit Chloroform-Methanol (9:1). In diesen wasserfreien Medien verbleiben die am Carboxyl- oder Amino-Ende nicht geschützten Verbindungen beim Startpunkt. -- Als Fließmittel für Peptid-Derivate mit freien Carboxyl- oder Amino-Gruppen eignen sich die bei der Dünnenschicht-Chromatographie von Aminosäuren [2] verwendeten Lösungsmittel-Systeme.

Untersucht wurden Carbobenzoxy-, p-Nitrocarbobenzoxy-, Trifluoracetyl-, Trityl-, Tosyl- und Phthalyl-Derivate von Aminosäuren bis Pentapeptiden mit Glycin, Alanin, Leucin, Valin, Glutaminsäure, Tyrosin und Histidin sowie ihre Methyl-, Äthyl-, Benzyl- und Cyanmethylester.

Eingegangen am 28. Dezember 1961 [Z 193]

[1] H. Brockmann u. F. Volpers, Chem. Ber. 80, 77 (1947).

[2] M. Brenner u. A. Niederwieser, Experientia (Basel) 16, 378 (1960).

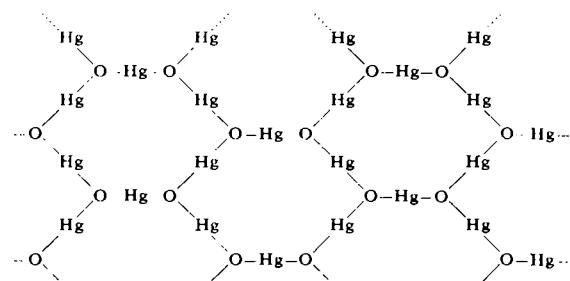
## Zur Konstitution von $HgSO_4 \cdot 2HgO$

Von Dr. G. Nagorsen, Dr. S. Lyng, Dr. Alarich Weiss und Prof. Dr. Armin Weiss [1]

Chemisches Institut der Universität Heidelberg und Eduard-Zintl-Institut der T. H. Darmstadt

Das bereits seit 1604 in der Literatur bekannte und medizinisch verwendete „turpethum minerale“  $HgSO_4 \cdot 2HgO$  erwies sich bei der röntgenographischen Strukturbestimmung als Quecksilberoxoniumsulfat. Die polymeren Oxonium-

Kationen  $(Hg_3O_2)^{2+}$  bilden zweidimensionale unendliche, leicht gewellte Schichten.



In den Maschen der weiträumigen Kationen-Netze liegen die Sulfat-Ionen. Die Atomabstände Hg-O entsprechen mit 2,03 Å sehr gut dem theoretisch für homöopolare Bindung errechneten Wert (2,09 Å). Die Valenzwinkel O-Hg-O scheinen für die verschiedenen Quecksilber-Atome unterschiedlich zu sein. Nach den bisherigen Ergebnissen beträgt er an dem einen ca. 180°, an den beiden anderen etwa 170°.

### Kristallographische Daten:

Trigon-Raumgruppe  $P\bar{3}_1\bar{2}\bar{1}$  ( $D_3^4$ )

$a = 7,03 \text{ \AA}, c = 9,98 \text{ \AA}$

$d_m = 8,41 \text{ g/cm}^3, d_x = 8,52 \text{ g/cm}^3, Z = 3$

### Atomlagen:

6 Hg in 6c mit  $x = 0,307, y = 0,807, z = -0,019$ ;

3 Hg in 3a mit  $x = 0,693$ ;

6 O in 6c mit  $x = 0,474, y = 0,141, z = 0,000$  (= Oxonium-Sauerstoff)

3 S in 3a mit  $x = 0,220$ ;

6 O in 6c mit  $x = 0,824, y = 0,977, z = 0,078$  } (= Sulfat-

6 O in 6c mit  $x = 0,724, y = 0,597, z = 0,094$  } Sauerstoff)

Die Parameter sind als vorläufig zu betrachten. Sie sollen mit verfeinerten Intensitätsmessungen unter Berücksichtigung der starken Absorption verbessert werden.

Die Verbindung  $HgSO_4 \cdot 2HgO$  erwies sich als isotyp mit dem Sulfat ( $a = 7,12 \text{ \AA}, c = 10,05 \text{ \AA}$ ).

Eingegangen am 8. Januar 1962 [Z 199]

[1] 16. Mitteilung über die Chemie des Quecksilbers. 15. Mittgl.: A. Weiss u. E. Michel, Z. Naturforsch. 15b, 680 (1960).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Chemikertreffen in Wien

Die vom Verein Österreichischer Chemiker und der Gesellschaft Deutscher Chemiker veranstaltete Tagung fand vom 12. bis 14. Oktober 1961 statt.

#### Aus den Vorträgen:

##### Photometrische Nebeneinanderbestimmung von Nicotin und Pyridin

E. Asmus, Berlin-Charlottenburg

Setzt man Pyridin bzw. Nicotin mit einem Mischreagens aus Kaliumcyanid, Chloramin und Barbitursäure um, so entstehen Polymethinfarbstoffe, deren Absorptionsbanden um ca. 80 m $\mu$  auseinanderliegen. Durch Studium der maximal erreichbaren Extinktionsmodulwerte und der Farbausbildungszeit in Abhängigkeit vom pH-Wert, der Temperatur, den Konzentrationsverhältnissen usw. gelingt ein Einblick in den Reaktionsmechanismus der Farbbildung. Ist Pyridin die Ausgangssubstanz, so entsteht durch Kondensation von

Glutacondialdehyd mit zwei Barbitursäuremolekülen ein symmetrischer Polymethin-Farbstoff; der sich vom Nicotin ableitende Farbstoff scheint nur eine Barbitursäure-Molekel zu seiner Bildung zu benötigen.

Man kann nicht nur sehr kleine Mengen Pyridin oder Nicotin photometrisch nachweisen, sondern auch beide Basen nebeneinander optisch bestimmen. Dabei wird das Pyridin durch Messung bei der Wellenlänge der Hg-Linie 578, das Nicotin durch Messung mit der Cd-Linie 509 m $\mu$  erfaßt. Mit einem Fehler, der 3 % des Meßwertes nicht übersteigt, lassen sich Gemische analysieren, deren Zusammensetzung zwischen 1 % Pyridin neben 99 % Nicotin und 90 % Pyridin neben 10 % Nicotin liegt. Die im ersten Falle benötigten absolutmengen zur Durchführung der Bestimmung betragen 1  $\mu$ g Pyridin neben 99  $\mu$ g Nicotin, im zweiten 1  $\mu$ g Nicotin neben 9  $\mu$ g Pyridin.

Die Nebeneinanderbestimmung von Nicotin und Pyridin ist von Bedeutung bei der Ermittlung des Nicotingehaltes im Tabakrauch. Die hohe Empfindlichkeit der Methode erlaubt es, die in einem einzigen Zigarettenzug enthaltene Nicotin-