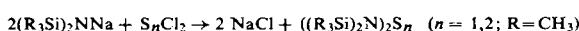
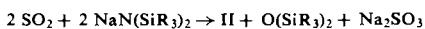


bes Öl, K_{p24} 73 bis 74 °C; daneben war u. a. Tris-(trimethylsilyl)-amin, $N[Si(CH_3)_3]$, entstanden. Aus den Ansätzen mit S_2Cl_2 ließ sich das Dischwerel(I)-tetrakis-(trimethylsilyl)-diamid, $((CH_3)_3Si)_2\bar{N}-\bar{S}-\bar{S}-\bar{N}(Si(CH_3)_3)_2$, gelbliches Öl, $K_{p0,5}$ 115 bis 116 °C,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

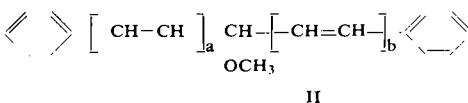
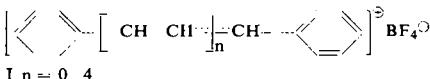
[2] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

Über Polymethin-carbeniat-Salze

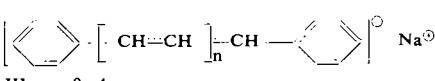
Von Doz. Dr. K. Hafner und Dr. K. Goliasch

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. Jutt u. H. Amschler, Angew. Chem. 73, 806 (1961).

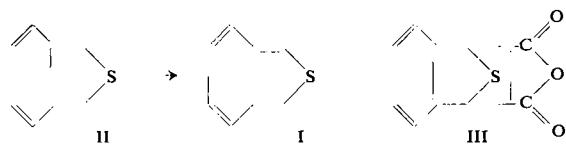
[5] K. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 473, 18 (1929).

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 ($F_p 153-154^\circ\text{C}$ 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 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