

konzentriertes wässriges Ammoniak zusammengebracht. Nach ca. 10 Sekunden trat eine äußerst heftige Reaktion ein, die den Kolben zertrümmerte. Durch die Scherben wurde ein Arbeiter verletzt, und mehrere Scheiben gingen in Trümmer. Glücklicherweise geschah der Unfall im Freien, so daß kein größerer Schaden angerichtet wurde und keine Vergiftungserscheinungen durch Einatmen von Dimethylsulfat auftraten. Versuche mit kleineren Mengen ergaben, daß reines Dimethylsulfat und konzentriertes wässriges Ammoniak äußerst heftig miteinander reagieren [1].

Bei der Vernichtung von Dimethylsulfat mit Ammoniak sollte dieses also stets verdünnt und nur in kleinen Portionen zugesetzt werden.

Eingegangen am 12. Februar 1963 [Z 447]

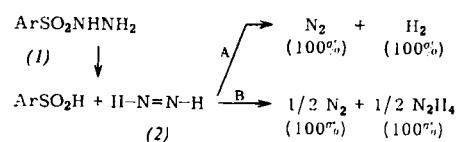
[1] Vgl. P. Claesson u. C. F. Lundvall, Ber. dtsch. chem. Ges. 13, 1700 (1880).

Zerfall des Diimins

Von Prof. Dr. S. Hünig, Dr. H. R. Müller [1]
und Dipl.-Chem. W. Thier [2]

Institut für Organische Chemie der Universität München
und Chemisches Institut der Universität Würzburg

Diimin (2) [3] zerfällt nach Raschig [4] bei der thermischen Spaltung von (1) mit starkem Alkali in die Elemente.



Wir fanden, daß die Spaltung von (1) in siedendem Glykolomonomethyläther vom Überschuß an Alkali abhängt (Tabelle 1). Nur im stark basischen Medium wird das Raschig'sche Schema erfüllt. Mit sinkender Alkalikonzentration

Tabelle 1. Ausbeuten an N₂, H₂ und N₂H₄ bei der Spaltung von 5,00 mMol Benzolsulphydrazid in 50 cm³ Glykolomonomethyläther bei wechselnder KOH-Konzentration ($t \sim 125^\circ\text{C}$)

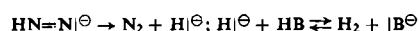
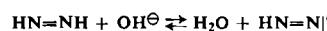
KOH Mol/l	% N ₂	% H ₂	% N ₂ H ₄	Weg A:B
2,50	98 ± 2	97 ± 2	2 ± 2	48,5:1
0,63	91	83	16	5,2:1
0,32	77	54	46	1,3:1
0,17	65	29	73	0,4:1

nimmt die entstehende Gesamtgasmenge und damit proportional die Bildung von Wasserstoff ab. Gleichzeitig entsteht entspr. Hydrazin. Ursache ist die wachsende Beteiligung des Weges B, da im gleichen Maß die Hydrierung zugesetzten Olefins zunimmt.

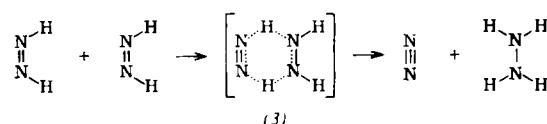
Tabelle 2. Reaktion von 5,48 mMol Styrol und 5,00 mMol Benzolsulphydrazid in 16,5 cm³ Glykolomonomethyläther bei wechselnder KOH-Konzentration ($t \sim 126^\circ\text{C}$)

KOH Mol/l	2,00	1,00	0,25	0,125
Hydrierungsausbeute (Äthylbenzol)	77 ± 2	80	91	100

% N₂ und % N₂H₄ der Tabelle 1 geben also direkt das Verhältnis der Geschwindigkeit an, mit der Diimin nach A bzw. B weiterreagiert. Damit wird wahrscheinlich, daß der Weg A nach



verläuft, während die erstmals nachgewiesene Disproportionierung nach Weg B als Hydrierung einer Azodoppelbindung [4] zu verstehen ist. Als Übergangszustand ist (3) anzunehmen, zumal aus Benzolsulphydrazid erzeugtes Diimin zugesetztes Tolan laut IR-Analyse mindestens zu 95 % stereospezifisch zu cis-Stilben hydriert.



Die Konsequenzen dieser Selbsthydrierung werden z. Zt überprüft.

Eingegangen am 13. Februar 1963 [Z 449]

[1] H. R. Müller, Dissertation, Würzburg 1962.

[2] W. Thier, Diplomarbeit, München 1963.

[3] S. Hünig et al., Tetrahedron Letters 11, 353 (1961); E. J. Corey et al., ibid. 11, 347 (1961); E. E. van Tamelen et al., J. Amer. chem. Soc. 83, 3725 (1961); F. Aylward u. M. Sawistowska, Chem. and Ind. 1961, 404, 433.

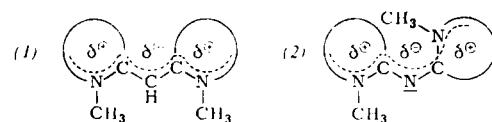
[4] F. Raschig, Angew. Chem. 23, 972 (1910).

Untersuchung von Cyanin-Farbstoffen durch PMR-Spektroskopie

Von Dr. H. J. Friedrich

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Cyaninfarbstoffe des Typs (1) können in cis-trans-isomeren Formen auftreten und liegen meist aus sterischen Gründen bei Normalbedingungen in einer bestimmten Konfiguration vor [1].



Zur Bestimmung dieser Konfiguration und zur Untersuchung der cis-trans-Isomerie ist die Protonenresonanz der $\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppen besonders gut geeignet [2]. Symmetrische Methincyanine mit ebener Struktur und all-trans-Konfiguration [1], z. B. N,N'-Dimethyl-pseudoisocyanin oder N,N'-Dimethyl-dibenzoxazol-monomethincyanin geben ein einziges $\text{N}-\text{CH}_3$ -Protonenresonanzsignal. Bei den formal symmetrischen, aus sterischen Gründen jedoch unebenen Derivaten, z. B. bei mesosubstituierten N,N'-Dimethyl-dibenzothiazol-monomethincyaninen, beobachtet man zwei verschiedene $\text{N}-\text{CH}_3$ -Signale. Ebenso geben die formal symmetrischen ebenen Cyanine mit mono-cis-Konfiguration [1], z. B. N,N'-Dimethyl-dipyrido-monomethincyanin, zwei verschiedene $\text{N}-\text{CH}_3$ -Resonanzsignale.

Die PMR-Spektren zeigen, daß die bisher untersuchten Azacyanine (aus bisher nicht bekannten Gründen) alle in der mono-cis-Form (2) vorliegen, z. B. die N,N'-Dimethyl-monoazacyanine mit Pyridin-, Chinolin- und Benzthiazolringen. Dieses überraschende Ergebnis kann durch UV- und IR-spektroskopische Befunde noch weiter unterstützt werden.

Die Meßergebnisse bringen außer der sterischen Feinstrukturauflärung der Cyanine vor allem auch neue wichtige Grundlagen für die theoretische Behandlung dieser Farbstoffe. Die Untersuchungen werden daher auf breiter Grundlage fortgeführt.

Eingegangen am 15. Februar 1963 [Z 454]

[1] G. Scheibe, H. J. Friedrich u. G. Hohlneicher, Angew. Chem. 73, 383 (1961).

[2] Die Untersuchungen wurden mit einem Varian-A 60-NMR-Spektrometer durchgeführt.