

stoff ab, so daß in summa ein Monobromderivat der Verbindung (187) entsteht. Die Aminogruppe verhält sich normal, d. h. sie bildet Salze (z. B. ein Hydrochlorid und ein Hydrobromid) und läßt sich acylieren (z. B. acetylieren und benzylieren). Die Behandlung mit Phenylisothiocyanat liefert das Phenylthioharnstoff-Derivat. Die Verbindung (187) scheint auch in einer Imino-Form zu existieren, denn mit Isoamylnitrit erhält man eine kristalline Nitroso-Verbindung, die sich in Säuren

und in Alkali löst. Oxydiert man (187) mit H_2O_2 oder mit Kaliumpermanganat, so werden zwei Moleküle des Amins über die Aminogruppen zu einer Azoverbindung verknüpft [11].

Mit Diacetylathan reagiert Aminoguanidin gleichfalls unter Bildung eines achteckigen Ringes; es entsteht das 3-Amino-5,8-dimethyl-1,2,4-triazacycloocta-2,4,8-trien (188).

Eingegangen am 25. September 1962 [A 292]

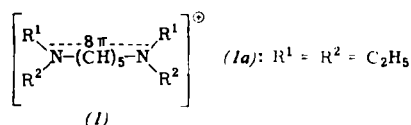
ZUSCHRIFTEN

Lichtabsorption und relative Elektronendichten von Carbocyanin-Farbstoffen

Von Dr. S. Dähne und Dr. J. Ranft [*]

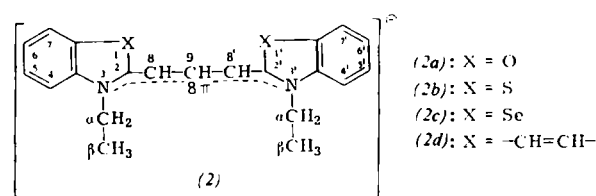
Institut für Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
Physikalisches Institut der Universität Leipzig

Die relativen Elektronendichten an den α -Methylenprotonen von einfachen Pentamethin-Farbstoffen (1)



R^1, R^2 = Alkylgruppen, die auch zu einem Pyrrolidyl- oder Piperidylring geschlossen sein können.

nehmen mit zunehmender Rotverschiebung der langwelligsten Elektronenanregungsbanden ab [1]. Dieser Zusammenhang kann durch die Protonenresonanzspektren der Carbocyanin-Farbstoffe (2), die wesentlich größere Unterschiede



in der Lichtabsorption aufweisen, weitgehend bestätigt werden. Die bei 100 MHz [2] ermittelten chemischen Verschiebungen, die ein Maß für die relativen Elektronendichten am Kernort darstellen, sind in Abhängigkeit von der Lage der langwelligsten Elektronenanregungsbande der Farbstoffe in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I. Chemische Verschiebungen τ in Abhängigkeit von der Lage der langwelligsten Elektronenanregungsbande (λ_{\max}) von Carbocyanin-Farbstoffen.

Farbstoff	λ_{\max} [nm] in Äthanol	τ [ppm] [a] der 3,3'- α -Methylenprotonen	τ [ppm] [a] der 8,8'-Methinprotonen	τ [ppm] [a] des 9-Methinprotons
(1a)	415,5	6,53	4,23	2,39
(3) [b]	445,5	6,36	3,90	2,63
(2a)	485,0	5,71	3,88	1,70
(2b)	559,0	5,41	3,36	2,21
(2c)	570,0	5,64	3,14	2,19
(2d)	605,0	5,55	3,46	1,32

[a] Bezogen auf Tetramethylsilan $\tau = 10,0$.

[b] (3) = 3,3'-Diäthyl-thiazolidino-carbocyanin.

Bemerkenswerterweise werden in der gleichen Reihenfolge wie bei den 3,3'- α -Methylenprotonen – wenn auch mit größerer Unregelmäßigkeit – die relativen Elektronendichten an den Methinprotonen 8,8'- und 9- vermindert. Man muß annehmen, daß die Elektronendichten an den übrigen Atomen (1,1' oder 2,2' oder 3,3'), die an dem chromophoren System beteiligt sind, mit zunehmender Bathochromie mehr oder weniger erhöht werden. Dieser Befund bestätigt den von G. Scheibe et al. [3,4] gefundenen Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Basizität der Cyaninfarbstoffe, da eine örtliche Elektronendichteerhöhung einer erhöhten Basizität entspricht. Nicht bestätigt wurde dagegen bei diesen Farbstoffen die von Scheibe [4] diskutierte Möglichkeit, daß die Basizitätszunahme an den Methinkohlenstoffatomen 8 und 8' lokalisiert ist.

Eingegangen am 10. Oktober 1963 [Z 600]

[*] Z. Zt. CERN, Genf.

[1] S. Dähne u. J. Ranft, Z. physik. Chem. (Leipzig), im Druck; S. Dähne, Mber. Dt. Akad. Wiss. 5, 567 (1963).

[2] Eine ausführliche Veröffentlichung der Protonenresonanzspektren der Farbstoffe und ihre Diskussion erscheint demnächst in der Z. physik. Chem. (Leipzig). – Wir danken auch an dieser Stelle in aufrichtiger Weise Herrn Dr. A. Malera, Forschungslaboratorium der VARIAN AG. Zürich, für die Aufnahme der Protonenresonanzspektren.

[3] G. Scheibe u. D. Brück, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 54, 403 (1950).

[4] G. Scheibe, Chimia 15, 10 (1961).

Darstellung des echten Natrium-hexametaphosphates $Na_6[P_6O_{18}]$

Von Prof. Dr. E. Thilo und Dipl.-Chem. U. Schülke

Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Von den kondensierten Phosphaten mit ringförmigen Anionen waren bisher nur die Trimeta- und Tetrametaphosphate bekannt und untersucht.

Van Wazer und Karl-Kroupa [1] fanden jedoch 1956 durch zweidimensionale Papierchromatographie [2] Hinweise, daß in Lösungen und Hydrolysaten des Grahamschen Salzes Phosphate mit ringförmigen Anionen, also Metaphosphate, mit mehr als vier (PO_3) -Gruppen pro Anion enthalten sind. Dies bestätigten 1961 Rudy und Ruf [3].

Bei neuen Untersuchungen am Grahamschen Salz fanden wir nun, daß durch Änderung der Laufmittelzusammensetzung eine gute papierchromatographische Trennung der Metaphosphate bis zum Oktametaphosphat möglich ist. Außerdem gelingt es, durch kurzfristiges Erhitzen von wasserfreiem Na-Trimetaphosphat ein Grahamsches Glas herzustellen, in dem die höhermolekularen Metaphosphate mit ringförmigen Anionen erheblich angereichert sind.

Durch kombinierte fraktionierte Fällung von wäßrigen Lösungen solcher Präparate mit Aceton, Silbernitrat und Hexaminkobalt(III)-chlorid gelingt es darüber hinaus, das Hexameta- und das Pentametaphosphat in Substanz zu isolieren und das Hexametaphosphat in Form der kristallinen Hexaminkobalt(III)-, Barium- und Silber-Salze zu isolieren und das $\text{Na}_6[\text{P}_6\text{O}_{18}]$ und sein Hydrat $\text{Na}_6[\text{P}_6\text{O}_{18}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ rein herzustellen. (Die Debyeogramme dieser Salze sind eindeutig von allen anderen Phosphaten verschieden.)

Einen Beweis für die Ringstruktur des Hexametaphosphates liefert die Titration der freien Hexametaphosphorsäure mit $n/10$ Natronlauge; die Titrationskurve läßt nur stark saure (P-OH)-Gruppen erkennen. Schwach saure (P-OH)-Endgruppen, wie sie kettenförmigen Phosphaten eigen sind, wurden nicht gefunden. (Eine verdünnte wäßrige Lösung der freien Säure läßt sich durch Reaktion von Natrium-hexametaphosphat mit Wofatit KPS in der H-Form herstellen.)

Der endgültige Konstitutionsbeweis ließ sich, wie schon beim Trimeta- [4] und Tetrametaphosphat [5], durch alkalische Ringspaltung erbringen. Dabei geht Hexametaphosphat in Hexaphosphat über, das jedoch zu einem kleinen Teil durch sekundäre Hydrolyse zu niederen Polyphosphaten abgebaut wird.

Das Grahamsche Salz wird seit 1849 [6] in der chemischen Literatur hartnäckig als „Natriumhexametaphosphat“ bezeichnet. Dieser Name hat nun nicht nur seinen Sinn verloren, sondern ist unrichtig, irreführend und daher zu vermeiden.

Eingegangen am 14. Oktober 1963 [Z 601]

[1] J. R. Van Wazer u. E. Karl-Kroupa, J. Amer. chem. Soc. 78, 1772 (1956); J. F. McCullough, J. R. Van Wazer u. E. G. Griffith, ibid. 78, 4528 (1956).

[2] J. P. Ebel, Bull. Soc. Chim. France 20, 991 (1953).

[3] H. Rudy u. F. Ruf, persönliche Mitteilung.

[4] E. Thilo u. R. Rätz, Z. anorg. Chem. 258, 33 (1949).

[5] E. Thilo u. R. Rätz, Z. anorg. Chem. 260, 255 (1949).

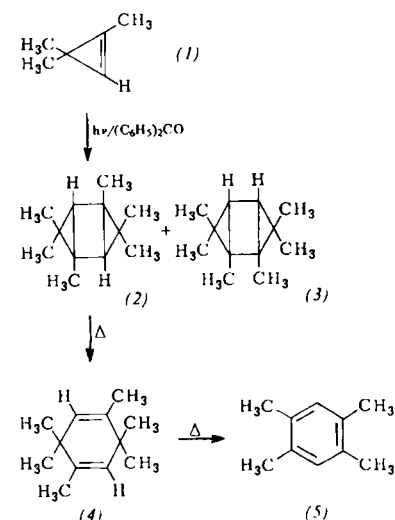
[6] Th. Fleitmann, Poggendorffs Ann. Physik Chem. 78, 233 (1849).

Photochemische und katalytische Dimerisierung von 1.3.3-Trimethylcyclopropen

Von Dipl.-Chem. H. H. Stechl

Institut für Organische Chemie der TH Karlsruhe

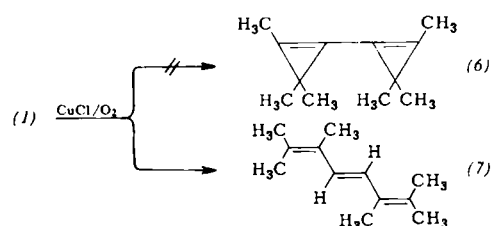
1.3.3-Trimethylcyclopropen (1) [1] in Aceton wird durch Belichtung (Hg-Hochdrucklampe, Hanau) mit Benzophenon als Sensibilisator dimerisiert. Das Dimere (Ausb. 15 % in 48 h) besteht aus einem schwer trennbaren 4:1-Gemisch der tricyclischen Kohlenwasserstoffe (2) und (3), vom Kp = 66°C/17 Torr. Nicht umgesetztes (1) kann wiedergewonnen



werden. Der Strukturbeweis von (2) gründet sich auf das NMR-Spektrum, das bei 8,99 τ (brückenständige Protonen), 9,12 τ (brückenständige Methylgruppen) und bei 8,80 τ und 8,89 τ (geminale Methylgruppen) je ein Singulett zeigt. (Flächenverhältnis 2:6:6:6). Die Signale von (3) liegen etwas nach höheren Feldstärken verschoben. (τ = 9,02; 9,12; 8,82; 8,91). UV-Spektrum: λ_{max} = 216 m μ ; ϵ = 250.

Der Extinktionskoeffizient ist etwa doppelt so groß wie der des Bicyclo-[0.1.2]-pentans [2]. (λ_{max} = 216 m μ ; ϵ = 137). Das IR-Spektrum zeigt charakteristische Banden bei 912 cm^{-1} (stark) und 1070 cm^{-1} (schwach). Die thermische Isomerisierung (390°C) von (2) und (3) führt vermutlich über das noch nicht gefaßte Cyclohexadien-1.4 (4) unter Abspaltung von zwei Methylgruppen zu Durolo (5) (40 %).

Der C-H-Bindung in (1) kommt 44 % s-Charakter zu [3]. Die erwartete, für Acetylene typische oxydative Kupplung tritt jedoch bei (1) nicht ein. Vielmehr erfolgt unter katalytischem Einfluß von Cu(I)- oder Cu(II)-Ionen eine Dimerisierung zu Hexamethyl-hexatrien (7) vom Fp = 47°C, wobei beide Dreiringe geöffnet werden. (Ausb. 60 %). Doppelbindungsbanden bei 1790 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} , starke Bande bei 950 cm^{-1} . Das NMR-Signal der Vinylprotonen liegt bei



3,38 τ . Die Methylgruppen (8,21 τ) erscheinen als verbreiterte Bande, die nicht mehr aufgelöst werden kann. Das UV-Spektrum zeigt ein Hauptmaximum bei λ_{max} = 282 m μ ; $\log \epsilon$ = 4,75.

Das durch Umsetzen von Trimethylacrolein mit 1-Brom-2,3-dimethyl-buten-2 nach Wittig anfallende Produkt ist mit (7) identisch.

Eingegangen am 17. Oktober 1963 [Z 603]

[1] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 83, 2015 (1961) u. persönliche Mitteilung.

[2] R. Criegee u. A. Rimmelin, Chem. Ber. 90, 414 (1957).

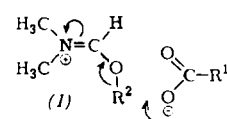
[3] G. L. Closs, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 152.

N,N-Dimethylformamid-dineopentylacetal: ein Reagens zur Veresterung von Carbonsäuren mit Benzylalkoholen

Von H. Büchi, Katharina Steen und Prof. Dr. A. Eschenmoser

Organisch-chemisches Laboratorium der ETH Zürich (Schweiz)

Die Ergebnisse stereochemischer [1] und kinetischer [2] Untersuchungen stützen die Vorstellung, daß bei der Veresterung [1,3] von Carbonsäuren mit Meerweinschen Acetalen des Dimethylformamids [4] der geschwindigkeitslimitierende Reaktionsschritt in der Alkylierung des Carboxylat-Anions durch ein Alkoxy-immonium-Ion des Typs (1) be-



steht [5], wobei diese beiden Partner zusammen mit dem Alkohol R^2OH im Gleichgewicht mit den Addukten stehen. Dieses Reaktionsbild läßt erwarten, daß das DMF-dineopentylacetal (2) – wegen der relativen Reaktionsträgheit des