

Benzol/Eisessig Wasser auf, und N.N'-Bis-(tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl)-carbamid (6) [9] entsteht in 98 % Ausbeute. Damit wurde die Carbodiimid-Struktur bewiesen.

Das aus (5) durch die Zemplénsche Verseifung erhaltene sirupöse Produkt ist als N.N'-Bis-( $\beta$ -D-glucosyl)-isocarbamid-O-methyläther und die daraus durch Acetylierung gewonnene kristalline Substanz als N.N'-Bis-(tetraacetyl- $\beta$ -D-glucosyl)-isocarbamid-O-methyläther zu betrachten ( $F_p = 161^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D = -2,7^\circ$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

Die dargestellten Zuckercarbodiimide sowie die unter den Bredereckschen Bedingungen [8] erhaltenen Zuckercarbamid-Derivate zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2. Eigenschaften der Acetylzucker-carbodiimide und -carbamide.

R	R-N=C=N-R			O		
	$F_p$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$[\alpha]_D$ in $\text{CHCl}_3$ [ $^\circ$ ]	Ausb. [%]	$F_p$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$[\alpha]_D$ in $\text{CHCl}_3$ [ $^\circ$ ]	Ausb. [%]
$\beta$ -D-Tetraacetyl-glucosyl-	178	-43,0	86	162	-3,6	98
$\beta$ -D-Tetraacetyl-galaktosyl-	Sirup			225	+16,7	67
$\beta$ -D-Triacetyl-xylosyl-	139	-116,9	47	250	-7,7	97
$\beta$ -D-Heptaacetyl-celllobiosyl-	130-145 (amorph)	-19,5	12	228-232 (amorph)	-15,1	50

Eingegangen am 2. Januar 1964 [Z 652]

- [1] H. Staudinger u. E. Hauser, Helv. chim. Acta 4, 861 (1921).
- [2] A. Bertho, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 836 (1930).
- [3] G. Zemplén, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1705 (1923); 59, 1258 (1926); 69, 1827 (1936).
- [4] A. Bertho u. J. Maier, Liebigs Ann. Chem. 498, 50 (1932).
- [5] E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 1377 (1914); A. Müller u. A. Wilhelms, ibid. 74, 698 (1941).
- [6] F. Micheel u. W. Brunkhorst, Chem. Ber. 88, 484 (1955).
- [7] E. Schmidt u. F. Moosmüller, Liebigs Ann. Chem. 597, 235 (1955).
- [8] H. Bredereck u. E. Reif, Chem. Ber. 81, 426 (1948).
- [9] R. B. Johnson u. W. Bergmann, J. Amer. chem. Soc. 54, 3360 (1932).

### Beitrag einer intermolekularen Elektronen-überführungsbande zur optischen Aktivität von Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexen

Von Prof. Dr. G. Briegleb und Dipl.-Chem. H. G. Kuball

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

Sind in Elektronen-Donator-Akzeptor-(EDA)-Komplexen [1] Donator oder Akzeptor optisch aktiv, so können folgende Einflüsse infolge der EDA-Wechselwirkung auf die Rotationsdispersion und den Zirkulardichroismus vermutet werden:

1. Veränderung der partiellen Rotationsstärke [2] einer bestimmten, für die optische Aktivität der optisch aktiven Komponente maßgebenden Absorptionsbande.
2. Im Frequenzbereich der Charge-Transfer-(CT)-Bande müßte eine Rotationsdispersion und ein Zirkulardichroismus nachweisbar sein.
3. Eine für die optisch inaktive Komponente charakteristische Absorptionsbande sollte durch Symmetrieverlust zirkulardichroistisch werden.

Da es sich bei einem CT-Übergang um einen erlaubten elektrischen Dipol-Übergang handelt, ist der Dissymmetriefaktor

$$g = \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon} = \text{prop.} \frac{\mu_m}{\mu_e}$$

$\epsilon$  = molarer dekadischer Absorptionskoeffizient.

$\mu_m$  = magnetisches Übergangsmoment.

$\mu_e$  = elektrisches Übergangsmoment.

sehr klein; andererseits wird, da  $\mu_e$  relativ groß ist, die Absorptionsstärke der CT-Bande entsprechend groß sein. Es muß daher, um im Bereich der CT-Bande messen zu können, das Produkt Konzentration  $\times$  Schichtdicke relativ klein gewählt werden, so daß die Meßeffekte – (Differenz der optischen Aktivität zwischen Komponenten und EDA-Komplex [3]) – außergewöhnlich klein sind. Dazu mußte die Meßapparatur besonders empfindlich sein; außerdem mußten EDA-Komplexe mit möglichst kleiner CT-Banden-Intensität verwendet werden.

Es wurde ein lichtstarkes Polarimeter nach einem von Wenzing [4] angegebenen elektronischen Meßprinzip gebaut, mit einer Meßgenauigkeit von  $\pm 2 \cdot 10^{-3}$  Grad. Zur Messung des Zirkulardichroismus wurde eine Methode nach dem Prinzip von Senarmont [5] entwickelt. Die Genauigkeit der Elliptizitätsmessung betrug  $\pm 2 \cdot 10^{-5} \cdot 2\pi$ .

Folgende EDA-Komplexe mit relativ kleinem elektrischem Übergangsmoment im Bereich der CT-Bande wurden untersucht:

Beim Komplex I, (+)-Campher-Tetracyanäthylen, in Heptan wurde im Frequenzbereich der CT-Bande als EDA-Anteil eine negative Cotton-Kurve und ein negativer Zirkulardichroismus gefunden; dagegen ergab der Komplex II, (+)-Fenchon-Tetracyanäthylen, in Heptan eine positive Cotton-Kurve und einen positiven Zirkulardichroismus. Die Rotationsstärken wurden zu  $R_I = -1,2 \cdot 10^{-40}$  [cgs] und zu  $R_{II} = 1,1 \cdot 10^{-40}$  [cgs] berechnet. Die Dissymmetrie-Faktoren  $g_I = -3,7 \cdot 10^{-4}$  und  $g_{II} = 4,4 \cdot 10^{-4}$  liegen in einer den elektrischen Übergangsmomenten in EDA-Komplexen [1] entsprechenden Größenordnung. Auch der nach einer von Kuhn [6] angegebenen Beziehung berechnete Zirkulardichroismus aus der Amplitude der Cotton-Kurve der CT-Bande ist im Einklang mit den experimentellen Werten.

An den genannten Beispielen ist erstmalig nachgewiesen, daß die EDA-CT-Bande in EDA-Komplexen mit einer optisch aktiven Komponente zirkulardichroistisch werden kann und einen Beitrag zur optischen Aktivität liefert.

Wie angegeben, kann der optisch aktive Anteil eines CT-Übergangs nur gering sein. Dem entspricht, daß beim EDA-Komplex III, (+)-Methylcyclohexanon-Tetracyanäthylen, in Heptan kein derartiger Effekt gefunden werden konnte.

Bei den EDA-Komplexen des (-)- $\alpha$ -[2.4.5.7-Tetranitrofluorenylid-aminooxy]-propionsäuremethylesters als optisch aktivem Akzeptor mit 2-Methylnaphthalin (VII) oder Stilben (IV) in Benzol und Carbazol (V) in Dioxan wurden einfache Dispersionskurven [2] gefunden. (+)- und (-)- $\alpha$ -[2.4.5.7-Tetranitrofluorenylid-aminooxy]-propionsäuremethylester mit Anthracen (VI) in Benzol ergaben eine einfache Dispersionskurve mit einer überlagerten negativen bzw. positiven Cotton-Kurve. Bei den EDA-Komplexen IV bis VII konnte Zirkulardichroismus innerhalb der Meßgenauigkeit nicht beobachtet werden. Es handelt sich bei den Komplexen IV, V und VII um den unter Punkt 1 genannten Effekt einer Veränderung der für die optische Aktivität

maßgebenden Absorptionsbande der optisch aktiven Komponente; eine Änderung der Rotationsdispersion im fraglichen Frequenzbereich der CT-Bande ist die Folge. Im Fall VI bleibt offen, ob die positive Cotton-Kurve des Komplexes eine Folge des unter Punkt 1 angeführten Effektes oder aber ein partieller Beitrag der CT-Bande ist.

Während sich bei den Komplexen IV bis VII der 1. Effekt deutlich bemerkbar macht, tritt er, innerhalb der Meßgenauigkeit, bei I, II und III nicht auf. Dies ist aber durch die Oktant-Regel [2] verständlich, da sich das Tetracyanäthylen in einer der Symmetrieebenen der Carbonyl-Orbitale befindet und somit nur einen geringen Effekt auf die optische Aktivität der Carbonyl-Bande haben sollte.

Eingegangen am 17. Januar 1964 [Z 647]

[1] Zusammenfassendes über EDA-Wechselwirkung vgl. G. Briegleb: Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1961.

[2] Für Definitionen und Nomenklatur vgl. F. S. Mason, Molecular Physics 5, 343 (1962); W. Moffit u. A. Moscovitz, J. chem. Physics 30, 648 (1959); C. Djerassi: Optical Rotatory Dispersion. McGraw-Hill Book Comp. T. Nc. 1960. [M] ist der molare Drehwert. Der Zirkulardichroismus ist die Differenz der molaren Absorptionskoeffizienten links und rechts zirkularpolarisierten Lichts.

[3] Der Drehungsanteil der EDA-Bande ist die Differenz  $\Delta[M] = [MEDA] - [Mo.a.]$ , wobei [MEDA] und [Mo.a.] die [M]-Werte des EDA-Komplexes und der reinen o.a.-Komponente im Bereich der EDA-Bande sind. Die Rotationsstärke (R) ist der Imaginärteil des Produktes aus elektrischem und magnetischem Übergangsmoment.

[4] H. Wenking, Z. Instrumentenkunde 66, 1 (1958).

[5] H. G. Jerrard, J. opt. Soc. America 38, 35 (1948).

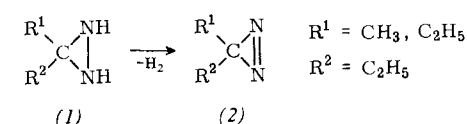
[6] W. Kuhn et al., Annual Rev. phys. Chem. 9, 417 (1958).

## Thermische Dehydrierung von C.C-Dialkyldiazacyclopropanen

Von Dr. A. Jankowski und Dr. S. R. Paulsen

Bergbau-Forschung GmbH.,  
Forschungsinstitut des Steinkohlenbergbauvereins,  
Essen-Kray

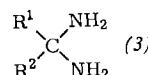
C.C-Dialkyldiazacyclopropane (1) werden durch Oxydationsmittel (gelbes Quecksilberoxyd, Permanganat, Chromsäure) zu C.C-Dialkyldiazacyclopropenen (2) dehydriert [1,2].



Wir fanden, daß sich Verbindungen vom Typ (1) auch durch Erhitzen auf 125 °C zu (2) dehydrieren lassen. Neben (2) entstehen Ammoniak und ein höhermolekularer stickstoffhaltiger Rückstand.

Nach Zugabe von Kupfer(I)- oder -(II)-Salzen zu lösungsmittelfreiem (1) setzt die Dehydrierung je nach Art der Reste R schon bei Zimmertemperatur oder bei 60 °C unter starker Wärmeabgabe ein. In Gegenwart von Wasser und Kupfer oder Kupfersalzen entstehen aus 1 Mol (1) in 96,5-proz. Ausbeute 0,5 Mol (2), 1 Mol NH<sub>3</sub> und 0,5 Mol eines Ketons mit dem gleichen Kohlenstoffgerüst wie (1).

Die Produkte wurden destillativ getrennt und durch IR-Spektren, Gaschromatogramme und Brechungsindizes identifiziert. Wir nehmen an, daß ein Molekül (1) bei der Reaktion durch ein zweites Molekül (1) dehydriert wird, wobei (2) und die



C.C-Diaminoverbindung (3) entstehen. Diese kondensiert unter Ammoniakaustritt zu höhermolekularen Verbindungen oder wird in Gegenwart von Wasser unter Ammoniakbildung zum Keton hydrolysiert.

Eingegangen am 3. und 29. Januar 1964 [Z 655]

[1] S. R. Paulsen, Angew. Chem. 72, 781 (1960).

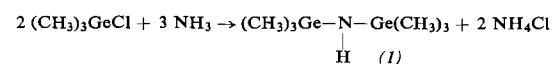
[2] E. Schmitz u. R. Ohme, Chem. Ber. 94, 2166 (1961).

## Methylgermanyl-amine

Von Dr. Ingeborg Ruidisch und Prof. Dr. Max Schmidt

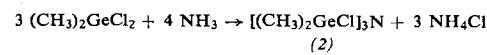
Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Wir erhielten Hexamethyldigermazan (1) in trockenem Äther als farblose Flüssigkeit (Kp = 47 °C/17 Torr), die bereits mit geringsten Feuchtigkeitsspuren das isostere Germoxan und Ammoniak liefert.

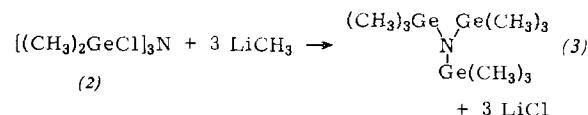


NMR-Spektrum:  $\delta_{(\text{CH}_3-\text{Ge})}$  als scharfes Singulett bei  $-13$  [Hz],  $J_{1\text{H}-^{13}\text{C}} = 126,5$  [Hz] [1, 2]. IR-Spektrum: 3390, 2960, 2861, 1405, 1234, 1183, 819 und 780 cm<sup>-1</sup> [3].

Aus  $(\text{CH}_3)_2\text{GeCl}_2$  erhält man unter analogen Bedingungen neben polymeren Dimethylgermanazanen und -aminen nach



Tris-dimethylchlorgermanylamin (2) als farblose Kristalle (Fp = 62 °C, Subl.-Temp.  $\approx 75$  °C/2 Torr), die von Wasser, allerdings langsamer als (1), quantitativ hydrolysiert werden. NMR-Spektrum:  $\delta_{(\text{CH}_3-\text{Ge})}$  scharf bei  $-63,5$  [Hz],  $J_{1\text{H}-^{13}\text{C}} = 130,0$  [Hz] [1]. IR-Spektrum: 1247, 839 und 816 cm<sup>-1</sup> [3]. Mit Methylolithium reagiert (2) nach



unter Bildung von Tris-trimethylgermanyl-amin (3), das als farblose Flüssigkeit (Kp = 60 °C/2 Torr) anfällt, die von Feuchtigkeit nur langsam in Germoxan und Ammoniak gespalten wird. NMR-Spektrum:  $\delta_{(\text{CH}_3-\text{Ge})}$  scharf bei  $-18$  [Hz],  $J_{1\text{H}-^{13}\text{C}} = 126,5$  [Hz] [1]. IR-Spektrum: 2985, 2924, 1441, 1235, 817 und 754 cm<sup>-1</sup> [3].

Eingegangen am 27. Januar 1964 [Z 653]

[1] 5-proz. Lösung in CCl<sub>4</sub>, Varian A 60 (60 Mc), Standard Tetramethylsilan.

[2] Ein N-H Protonensignal ist wegen der starken Verbreiterung durch die H-<sup>14</sup>N-Kopplung nicht zu beobachten.

[3] Perkin-Elmer „infracord“ Spektrophotometer, Modell 137; das Spektrum von (2) wurde in Nujol-Suspension aufgenommen.

## Darstellung von P(III)- und P(III/V)-Oxyden

Von Prof. Dr. E. Thilo, Dr. D. Heinz und Dr. K.-H. Jost

Institut für Anorganische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, und I. Chemisches Institut der Humboldt-Universität Berlin

Größere Mengen des sonst schwer zugänglichen Phosphor(III)-oxydes, P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, ließen sich im kontinuierlichen Verfahren in Ausbeuten bis zu 50 % durch Oxydation von farblosem Phosphor mit N<sub>2</sub>O herstellen ( $\approx 70$  Torr,  $\approx 600$  °C) [1].