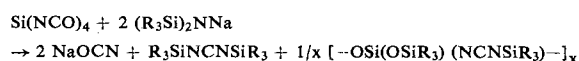


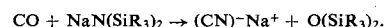
Siliciumtetracyanat wird in Carbodiimide und Polysiloxane übergeführt:



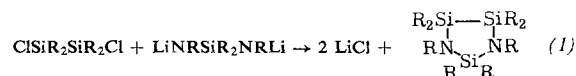
Die Darstellung eines Tricyanatosilylamins gelang nur über:



Kohlenmonoxyd wird unter Disiloxan-Abspaltung in Natriumcyanid umgewandelt:



Ein fünfgliedriger SiN-Ring ließ sich erstmalig nach:



aufbauen (1). Octamethyl-1.2.4-trisila-3.5-diaza-cyclopentan schmilzt bei -18°C und siedet bei $70^\circ\text{C}/13\text{Torr}$.

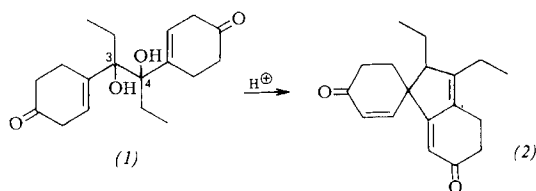
[VB 777]

Untersuchungen an hochsubstituierten Glykolen

H. H. Inhoffen, Braunschweig

GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg,
am 13. Dezember 1963 in Tübingen

Aus 3.4-(p,p'-Dianisyl)-hexan-3.4-diol erhält man nach *Birch* einen Bis-enoläther, der durch milde Säurebehandlung in (1) übergeht. (1) liefert mit alkoholischer Schwefelsäure ein Gemisch, aus dem in 30-proz. Ausbeute ein Racemat mit der Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$ und dem $\text{Fp} = 70-71^\circ\text{C}$ sowie den UV-Maxima: $\lambda = 303\text{ m}\mu$, $\epsilon = 19000$ sowie $\lambda = 224\text{ m}\mu$, $\epsilon = 14300$ abgetrennt werden konnte. Für diese Verbindung wurde die Struktur des Spiro-ketons (2) bewiesen.



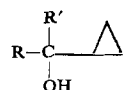
[VB 774]

Untersuchungen an Cyclopropan-Verbindungen

M. Hanack, Tübingen

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen,
am 11. Dezember 1963 in Wuppertal-Elberfeld

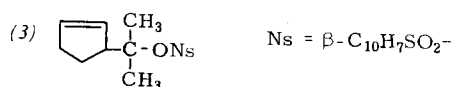
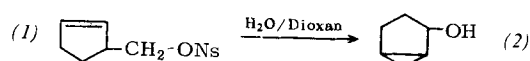
Wie schon früher gezeigt werden konnte, reagieren Cyclopropyl-carbinole der Struktur



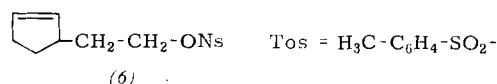
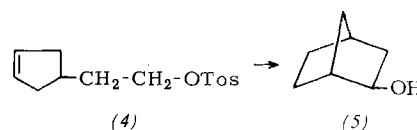
mit Säuren glatt unter Homoallyl-Umlagerung zu den Homoallyl-halogeniden. Sind zwei Cyclopropanringe im Molekül vorhanden, so erfolgt die Umlagerung nur unter Öffnung des substituierten Cyclopropanringes. Im Gegensatz dazu reagieren halogensubstituierte Cyclopropylcarbinole, z. B. Fluormethyl-cyclopropylcarbinol, nicht mehr unter normaler Homoallyl-Umlagerung. Diese Substanz, aus Cyclopropyldiazoketon über das Fluormethyl-cyclopropylketon leicht zugänglich, lagert sich mit Säuren unter Austausch des Fluors zu Cyclobutan-Verbindungen um.

Die Bildung von Cyclopropylcarbinyl-Verbindungen aus Homoallyl-Verbindungen wurde in mehreren Lösungsmitteln präparativ und kinetisch untersucht. In Lösungsmitteln geringer Nucleophilie bildet sich die Cyclopropylcarbinyl-Ver-

bindung praktisch quantitativ. Entscheidend für die Produktzusammensetzung bei Cyclisierungsreaktionen ist die Stabilität der isomeren Carbenium-Ionen: So bildet sich z. B. aus (1) zu 70 % (2), während (3) unter den gleichen Bedingungen nicht zu einer Cyclopropan-Verbindung isomerisiert.



(4) reagiert unter Solvolysebedingungen zu (5) [1], während sich (6) nicht zu dem erwarteten 7-Norborneol umlagert.



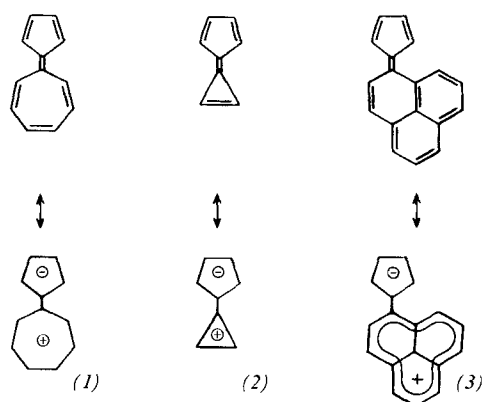
Im Zusammenhang mit der Bildung von (2) wurde die Methylenaddition an ungesättigte cyclische Alkohole durch Umsetzung mit CH_2J_2 nach *Simmons* näher untersucht. Cyclopropan-Verbindungen bilden sich nur dann, wenn sich die OH-Gruppe in Allylstellung zur Doppelbindung befindet oder das Molekül eine Konformation einnehmen kann, in der die OH-Gruppe in räumliche Nähe zur Doppelbindung gelangt. [VB 779]

Neuartige Polyene mit cyclischen gekreuzt-konjugierten Bindungssystemen

H. Prinzbach, Freiburg/Br.

GDCh-Ortsverband Ruhr, am 11. Dezember 1963
in Mülheim/Ruhr

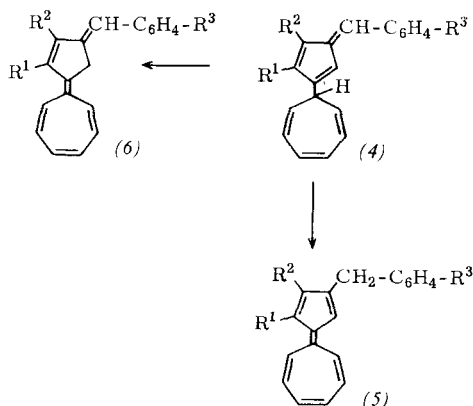
In den dipolaren Grenzformeln der Kohlenwasserstoffe Sesquifulvalen (1), Calicen (2) und Phenifulvalen (3) verknüpft die zentrale Einfachbindung jeweils zwei relativ stabile organische Ionen.



Während (1) nur in Lösung existiert, durch spektrophotometrische Daten und chemische Umsetzungen indes eindeutig bestimmbar ist, sind die im Fünfring vierfach phenyl-substituierten und die zweifach anellierte Derivate von (1) beständig. Einfachere Abkömmlinge lassen sich durch prototrope Umwandlung der Fulvene (4) gewinnen. Im Gegensatz zu den Befunden in der anellierten Reihe (4a) – es wird nur eine formale 1.5-Wasserstoffverschiebung zu (5a) beobachtet

[1] P. D. Bartlett u. S. Bank, J. Amer. chem. Soc. 83, 2591 (1961); R. G. Lawton, ibid. 83, 2399 (1961).

– konkurriert bei der analogen Umlagerung von (4b) mit zunehmendem Acceptorcharakter von R^3 die Bildung der vinylogenen Heptafulvene (6b). Das chemische Verhalten dieser Substanzklasse – glatte Addition von Säuren und von Basen, Ort des elektrophilen Angriffs, Adduktbildung – ist in Einklang mit der im Übergangszustand begünstigten π -Elektronendelokalisierung.



(a): $R^1R^2 = -C_6H_4-$; $R^3 = -CN, -Cl, -H, -OCH_3, -N(CH_3)_2$
 (b): $R^1 = R^2 = H$; $R^3 = -CN, -Cl, -H, -OCH_3, -N(CH_3)_2$

NMR-spektroskopische Untersuchungen an (4) bis (6) sowie an Prototypen von (2) und (3) ergaben, daß in diesen cyclischen gekreuzt-konjugierten Bindungssystemen die π -Bindungen weitgehend lokalisiert sind. Unter Annahme dieses für Olefine typischen Wechsels der Bindungslängen führen MO-Rechnungen für (1) (Nakajima) zu einer experimentell verifizierten N-V-Anregung [*] (berechnet 3,20 eV; gefunden 3,16 eV). [VB 782]

Komplexbildungsreaktionen mit Polymolybdat-Ionen

K. F. Jahr, Berlin

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 20. Januar 1964

Bei konduktometrischen, potentiometrischen, spektralphotometrischen und salzkryoskopischen Titrationen von angesäuerten Na_2MoO_4 -Lösungen (1,0 bis 1,6 H^+/MoO_4^{2-}) mit Lösungen von $Te(OH)_6$ können Tellurmolybdate nachge-

[*] Unter N-V-Anregung versteht man Elektronenübergänge vom höchsten besetzten Molekülniveau zum niedrigsten Anregungs-Singulettzustand.

wiesen werden. Mit zunehmender Konzentration an $Te(OH)_6$ entstehen in Lösungen mit 1,0 bis 1,14 H^+/MoO_4^{2-} nacheinander ein Tellur-1:12-, -1:7- und -1:6-Molybdat; bei 1,33 H^+/MoO_4^{2-} bildet sich zuerst der 1:7-, dann der 1:6-Komplex. Bei Titrationen mit Al^{3+} -Salzlösungen entstehen erst ein Aluminium-1:7-, dann ein -1:6-Molybdat; ein 1:12-Komplex ist nicht nachweisbar.

Der Tellur-1:6-Komplex, das bekannte $TeMo_6O_{24}^{6-}$, bildet einen ebenen Ring aus sechs MoO_6 -Oktaedern mit Te^{6+} in der Mitte. Der neue 1:7-Komplex wird als Additionsverbindung von $H_4TeO_6^{2-}$ an das „Paramolybdat-Ion“, $Mo_7O_{24}^{6-}$, gedeutet, der neue 1:12-Komplex als 1-Tellur-2-hexamolybdat-Ion mit Te^{6+} als oktaedrisch koordiniertem Zentral-Ion zwischen zwei sandwichartig übereinanderliegenden Mo_6O_{24} -Ringen. Das 1-Tellur-1-hexamolybdat ist, wie die salzkryoskopischen Messungen zeigen, bei zwei H^+/MoO_4^{2-} -Verhältnissen (1,14 und 1,50) optimal beständig, weil es aus zwei verschiedenen Hexamolybdat-Ionen entstehen kann, die bei diesen Verhältnissen vorherrschen.

Durch konduktometrische Titration von sauren Molybdatlösungen (1,5 H^+/MoO_4^{2-}) mit freier H_3PO_4 bildet sich unter H^+ -Verbrauch ein Phosphor-1:12-Molybdat. Dieser Komplex, der erst in starker saurer Lösung unter Kondensation in das bekannte 1-Phosphor-1-dodekamolybdat übergeht, wird als Einschlußverbindung mit einem Phosphat-Ion in einem hohlkugelförmigen Dodekamolybdat-Ion gedeutet, das in derart sauren Lösungen mit einem Hexamolybdat-Ion im Gleichgewicht steht. Daß das Dodekamolybdat-Ion einen Hohlraum hat, der die Bildung von Einschlußverbindungen gestattet, wird durch die ebenfalls konduktometrisch und spektralphotometrisch nachgewiesene Entstehung eines 1-Methylrot-1-dodekamolybdat-Ions gezeigt. Setzt man einer Molybdatlösung mit 1,5 H^+/MoO_4^{2+} Methylrot zu, so wird die zunächst rote Lösung allmählich gelb, weil der Indikator beim Einbau in den Hohlraum des Dodekamolybdat-Ions in das Anion überführt wird. Selbst bei Zugabe von viel Schwefelsäure wird die Lösung nicht wieder rot; Phosphorsäure dagegen verdrängt den Indikator aus dem Hohlraum unter Bildung des stärker komplexen 1-Phosphor-dodekamolybdat-Ions, und der wieder frei gewordene Indikator färbt die Lösung rot. – Zutropfen von Ammoniak zur gelben Lösung des Einschlußkomplexes bewirkt den Abbau der Dodeka- zu Hexamolybdat-Ionen, setzt somit den Indikator in Freiheit, der die zunächst noch saure Lösung rot färbt.

Einschlußkomplexe können sich unter Kondensation in echte Heteropolysäuren umwandeln, die rein anorganische Chelatkomplexe sind. Eingeschlossen und komplex gebunden werden aber nur solche Reaktionspartner, die nach Größe, Struktur und Koordinationsvermögen in den Hohlraum des Isopolyanions hineinpassen. [VB 784]

RUNDSCHAU

Die Elektronenspinresonanzspektren der niedrigsten Triplettzustände von Benzol, Toluol, Triptycen und Tribenzotriptycen maßen M. S. deGroot und J. H. van der Waals. Die Triplettzustände wurden durch UV-Bestrahlung in glasig erstarrter Lösung bei 77 oder 20°K erzeugt. Aus der Analyse der stark temperaturabhängigen Linienform der Spektren ließen sich folgende Schlüsse ziehen: die energieärmste Konfiguration von Benzol im ersten Triplettzustand ist kein reguläres Sechseck; äquivalente Konformationen dieses Moleküls wandeln sich etwa 10^9 – 10^{10} mal in der Sekunde ineinander um. Bei den Triplettzuständen von Triptycen und Tribenzotriptycen wandert die Anregungsenergie zwischen den Benzol- bzw. Naphthalin-Teilsystemen, beim Tribenzotriptycen etwas langsamer als beim Triptycen. Bei Temperaturerniedrigung sinkt die Geschwindigkeit der Energiewanderung; bei 20°K ist der Übergang von Anregungsenergie bei Tri-

benzotriptycen von einem Naphthalinsystem zum andern praktisch nicht mehr möglich. / Molecular Physics 6, 545 (1963) / –Hz. [Rd 802]

Das Cyclononatetraenyl-Anion (2), ein aromatisches 10-Elektronen-System mit geschlossenen Molekularorbital-Schalen, stellten T. J. Katz und P. J. Garratt sowie E. A. Lalancette und R. E. Benson dar. Die Kernresonanzspektren des Kalium-, Lithium- und Tetraäthylammonium-cyclononatetraenids zeigen ein Singulett bei etwa $\tau = 3$ ppm für die neun Ringprotonen und bestätigen einen planaren Ring mit neunzähliger Symmetrieachse sowie einen Elektronen-Ringstrom. Tetramethylammonium-cyclononatetraenid kann als stabiles, farbloses, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Salz isoliert werden. (2) ist eine stärkere Base als das Cyclopentadienyl-Anion. Hydrolyse von (2) führt zum cis-8,9-Dihydro-