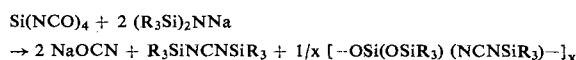
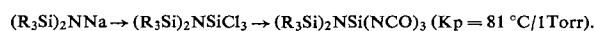


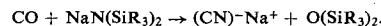
Siliciumtetracyanat wird in Carbodiimide und Polysiloxane übergeführt:



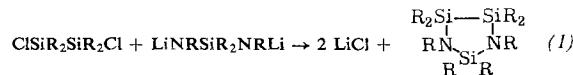
Die Darstellung eines Tricyanatosilylamins gelang nur über:



Kohlenmonoxid 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 $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ und siedet bei $70 \text{ }^\circ\text{C}/13 \text{ Torr}$.

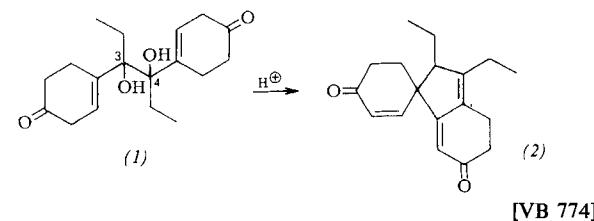
[VB 777]

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 $\text{Fp} = 70-71 \text{ }^\circ\text{C}$ 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.

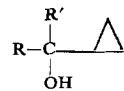


Untersuchungen an Cyclopropan-Verbindungen

M. Hanack, Tübingen

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

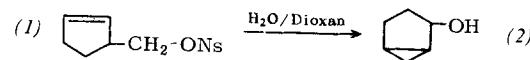
Wie schon früher gezeigt werden konnte, reagieren Cyclopropyl-carbinole der Struktur



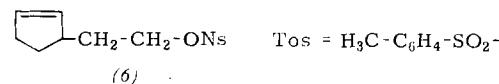
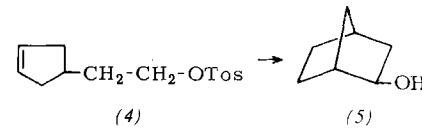
mit Säuren glatt unter Homoallyl-Umlagerung zu den Homoallyl-halogeniden. Sind zwei Cyclopropanringe im Molekül vorhanden, so erfolgt die Umlagerung nur unter Öffnung des substituierten Cyclopropanringes. Im Gegensatz dazu reagieren halogensubstituierte Cyclopropylcarbinole, z. B. Fluormethyl-cyclopropylcarbinol, nicht mehr unter normaler Homoallyl-Umlagerung. Diese Substanz, aus Cyclopropyl-diazoketon 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.

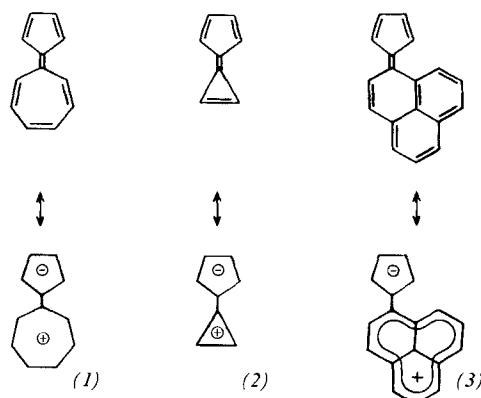
[VB 779]

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 Phenafulvalen (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 anellierten Derivate von (1) beständig. Einfachere Abkömlinge 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).