

und 1651 (sek. Amid), 3265 (sek. Amin), 3305 (sek. Amid), 3395 und 3450 cm^{-1} (Hydroxyl). Daraus folgt, daß (1) durch äthanolische Salzsäure nicht zum Diamin verseift wird, sondern daß der Acetyl-Rest von der sekundären zur primären Amino-Gruppe unter Bildung von (3) wandert. Dies wird durch das Molekül-Massenspektrum des freienamins (3) bestätigt.

Die Reaktion dürfte über einen siebengliedrigen cyclischen Übergangszustand (2) verlaufen. Sie wird sicherlich durch besondere sterische Verhältnisse im Bereich der beiden N-Atome ermöglicht, die zur räumlichen Nahestellung der beteiligten Reaktionszentren führen. Wie weit unterschiedliche Basizität oder Nucleophilität der beiden N-Atome von Einfluß sind, kann vorerst nicht entschieden werden. Bei Messungen der scheinbaren Aciditätskonstanten [5] von (1) und (3) wurde $\text{pK}_{\text{MCS}}^* = 9,22$ bzw. 9,06, d. h. ein relativ geringer Basizitätsunterschied, ermittelt. Versuche, mit Alkali oder durch thermische Behandlung die umgekehrte Acylwanderung (3) \rightarrow (1) zu erreichen, hatten keinen Erfolg.

Eingegangen am 16. November 1964 [Z 862]

[1] *Solanum*-Alkaloide, 57. Mitteilung. — 56. Mitteilung: G. Adam u. K. Schreiber, Z. Chem., im Druck.

[2] C. J. M. Stirling, J. chem. Soc. (London) 1958, 4351.

[3] G. Cignarella, E. Testa u. C. R. Pasqualucci, Tetrahedron 19, 143 (1963).

[4] G. Adam u. K. Schreiber, Z. Chem., im Druck. Die Verbindung hat $\text{Fp} = 231$ bis 233°C , $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -23,3^\circ$ (CHCl_3) und $R_F = 0,17$ bei der Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G (Merck). Entwicklung mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 8:2$ (im Vol.-Verhältnis 1:1 mit 25-proz. Ammoniak geschüttelt); zur Sichtbarmachung dient Jodreagens.

[5] Für die Messungen danken wir Dr. W. Simon, Zürich.

Gaschromatographische Trennung und Bestimmung der aliphatischen Monocarbonsäuren mit 1 bis 5 C-Atomen

Von Dr. H. J. Langner [1]

Institut für Lebensmittelhygiene der Freien Universität Berlin

Die quantitative Trennung und Bestimmung von Ameisensäure und Essigsäure neben aliphatischen Monocarbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen bereiten erhebliche Schwierigkeiten. Uns gelangen jetzt die gaschromatographische Trennung und Bestimmung dieser Säuren in Form ihrer Amylester. Man wägt die freien Säuren (≈ 100 mg) in einem 10-ml-Meßkolben mit Normalschliff ein, gibt 3 ml Diäthyläther, 0,1 ml Bortrifluorid und die den freien Säuren entsprechende äquimolare Menge 1-Pentanol zu, schließt den Meßkolben an einen 50 cm langen Dimroth-Kühler an und erhitzt im Luftbad, bis die ersten weißen Bortrifluorid-Dämpfe auftreten. Die Lösung der quantitativ gebildeten Amylester [2] wird auf Zimmertemperatur abgekühlt, mit Äther zur Marke aufgefüllt und dann mit wasserfreiem Na_2SO_4 und NaHCO_3 versetzt. Die Lösung dient direkt zur chromatographischen Analyse.

Wir arbeiteten mit dem Fraktometer F 6/4 HF der Firma Perkin-Elmer und einer 50-m-Kapillarbandsäule, die mit Apiezonfett-L belegt war. Die Temperatur betrug 100°C bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1 ml Helium/min. Aufgegebene Probenmenge: 1 μl bei einem Teilungsverhältnis von 1:100.

Wegen der bei biochemischen Untersuchungen zu erwartenden sehr geringen Substanzmengen wurde der Flammenionisationsdetektor benutzt. Detektorempfindlichkeit: X:4 und R:1. Temperatur des Einspritzblockes, der Detektorleitung und des Vergleichsgasaustrittes: 300°C .

Registriergerät: Elektronenkompensograph der Firma Siemens, mit einem Schreibervorschub von 1 cm/min. Es lassen sich bei Ausnutzung der vollen Apparateempfindlichkeit noch Säuremengen von 0,1 ng (10^{-10} g) nachweisen. Durch Kon-

zentrieren der ätherischen Esterlösung (die Ester siedeten bei 110°C und höher) und Verkleinern des Teilungsverhältnisses vor der Kapillarsäule von 1:100 auf 1:10, oder noch kleiner, sind noch Mengen von 10^{-12} g und darunter zu erfassen. Abbildung 1 zeigt ein Gaschromatogramm.

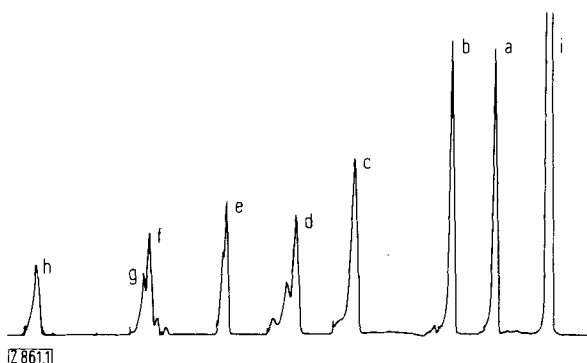


Abb. 1. Gaschromatogramm der Amylester von: a = Ameisensäure, b = Essigsäure, c = Propionsäure, d = iso-Buttersäure, e = n-Buttersäure, f = iso-Valeriansäure, g = 2.2.2-Trimethylsessigsäure und h = n-Valeriansäure. i = Diäthyläther (Lösungsmittel).

Bei sechs Essigsäureanalysen mit Einwaagen von 100,5 bis 207,9 mg trat ein mittlerer Fehler von $\pm 2,5\%$ auf; bei zehnmaligem Einspritzen von 207,0 mg Essigsäure wurden $207,16 \pm 0,1\%$ wiedergefunden.

Eingegangen am 9. November 1964 [Z 861]

[1] Herrn E. Malek, Berlin, sei für die Ausführung der Analysen gedankt.

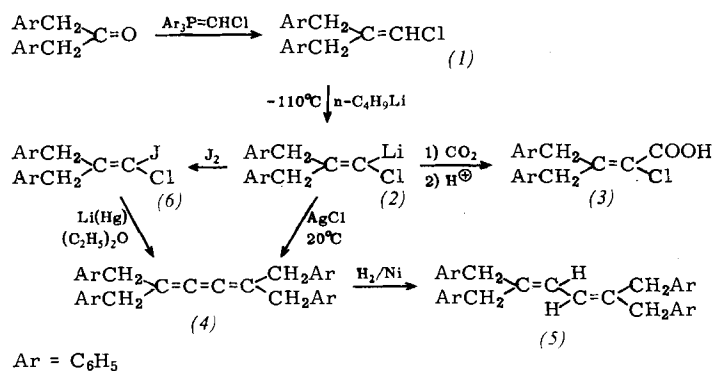
[2] Bei der Analyse biologischen Materials wird mit überschüssigem Amylalkohol verestert. Amylalkohol tritt als unsymmetrische Bande zwischen Essig- und Propionsäure auf und stört nicht.

Tetrabenzyl-butatrien (1.6-Diphenyl-2.5-dibenzylhexa-2.3.4-trien [1]

Von Doz. Dr. G. Köbrich und W. Drischel [1a]

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Benzylkumulene sind wegen ihrer Polymerisationsneigung und Empfindlichkeit gegenüber Alkalien und Säuren durch keine bisher bekannte Kumulensynthese [2] zugänglich. Wir erhielten (4) auf folgendem Wege: Chlormethylenierung [3] von Dibenzylketon liefert in 55-proz. Ausbeute das isomerenfreie Chlorolefin (1) ($\text{Kp} = 135\text{--}137^\circ\text{C}/0,2$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1,5722$). Bei dessen Metallierung mit n-Butyl-lithium bei -110°C [4] entsteht trotz acider Benzyl/Allyl-Wasserstoffe im Molekül nahezu ausschließlich die Vinylolithium-Verbindung (2), wie die in 92-proz. Ausbeute isolierte Säure (3) ($\text{Fp} = 111^\circ\text{C}$) zeigt, deren Struktur wir unter anderem durch das Kernresonanzspektrum sicherten. Erwärmen von (2) in Gegenwart einer äquimolekularen Menge Silberchlorid auf Zimmertemperatur liefert reines (4) [Ausb.: 69%, bez. auf (1)]. Die Verbindung ($\text{Fp} = 121\text{--}122^\circ\text{C}$) ist in fester Form



stabil und thermisch wenig empfindlich, in Lösung polymerisiert sie jedoch rasch, z. B. bei dem Versuch, sie ohne Sauerstoff-Ausschluss aus Cyclohexan umzukristallisieren.

Der Strukturbeweis gründet sich auf das Molekulargewicht, das UV-Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 274,5 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,40$; in Cyclohexan) und das Kernresonanzspektrum, welches keine olefinischen, sondern ausschließlich aromatische und bei $-3,2 \text{ ppm}$ (Standard: Tetramethylsilan) aliphatische Protonen nur einer Spezies anzeigt. Das Verhältnis von aromatischen zu aliphatischen Protonen beträgt 5:2.

Die katalytische Hydrierung von (4) mit Raney-Ni liefert neben einem Öl Tetrabenzyl-butadien (5) ($F_p = 154-154,5^\circ\text{C}$; Hauptmax.: $253 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,51$), dessen Kernresonanzspektrum durch ein scharfes Signal bei $-6,35 \text{ ppm}$ Olefin-Protonen im geforderten Verhältnis (arom.: aliph.: olefin. = 10,0:4,0:1,0) nachweist. Einen weiteren Zugang zum Butatrien (4) erschließt die Chlorjod-Verbindung (6), welche ihrerseits aus (2) mit Jod erhältlich ist (Ausb.: 97 %, $F_p = 54^\circ\text{C}$) und beim Schütteln mit Lithiumamalgam in Diäthyläther bei Raumtemperatur unter α -Eliminierung dimerisiert.

Eingegangen am 27. November 1964 [Z 866]

[1] VI. Mitteilung: Zur Existenz von C-Atomen mit Halogen- und Alkalimetall-Substituenten. — V. Mitteilung: G. Köbrich, K. Flory u. W. Drischel, *Angew. Chem.* 76, 536 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 513 (1964).

[1a] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

[2] Übersicht: P. Cadot, W. Chodkiewicz u. J. Rauss-Godineau, *Bull. Soc. chim. France* 1961, 2176.

[3] G. Wittig u. M. Schlosser, *Chem. Ber.* 94, 1373 (1961).

[4] G. Köbrich u. H. Trapp, *Z. Naturforsch.* 18b, 1125 (1963); G. Köbrich, H. Trapp u. I. Hornke, *Tetrahedron Letters* 1964, 1131; G. Köbrich u. K. Flory, *ibid.* 1964, 1137; G. Köbrich, K. Flory u. W. Drischel [1].

Die Kristallstruktur von Stickstoffselenid

Von Dr. H. Bärnighausen, Dipl.-Chem. T. von Volkmann und Prof. Dr. J. Jander [1]

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg. und Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

In Fortführung der Kristallstrukturbestimmung des Stickstoffselenids [2] gelang uns die Interpretation der dreidimensionalen Patterson-Synthese. Das abgeleitete Strukturmodell, welches wir gegenwärtig noch verfeinern, ergab für die 536 beobachteten Röntgeninterferenzen bereits einen Zuverlässigkeitsindex von 13 % und dürfte damit hinreichend gesichert sein.

Stickstoffselenid besteht aus diskreten Molekülen N_4Se_4 . Obwohl keine Isotypie zwischen N_4Se_4 und dem Stickstoffsulfid N_4S_4 [3] besteht, stimmt die Molekülgeometrie beider Verbindungen weitgehend überein. So sind die alternierend angeordneten N- und Se-Atome wie bei N_4S_4 zu einem stark gewellten, wannenförmigen Achtring verknüpft, dessen Symmetrie in recht guter Näherung durch das Symbol $\bar{4}2m$ beschrieben wird. Während die vier N-Atome des Achtrings nahezu ein Quadrat bilden (N—N-Abstand: $2,82 \text{ \AA}$), befinden sich die vier Se-Atome in den Ecken eines schwach deformierten Tetraeders. Der Abstand zwischen denjenigen Se-Atomen, die jeweils über ein N-Atom verknüpft sind, beträgt durchschnittlich $2,97 \text{ \AA}$. Dagegen sind diejenigen Se-Atome, die sich im Achtring gegenüberstehen, nur $2,76 \text{ \AA}$ voneinander entfernt. Diese Distanz ist sehr viel kürzer als der effektive Durchmesser des Selen bei van-der-Waalscher Bindung. Demnach steht das Molekül unter einer starken geometrischen Spannung, und vielleicht ist hier auch die Ursache für die Explosibilität des Stickstoffselenids zu suchen. Der Mittelwert der Se—N-Bindungslängen liegt bei $1,80 \text{ \AA}$ und ent-

spricht damit etwa der Summe der Kovalenzradien [$r(\text{Se}) + r(\text{N}) = 1,14 + 0,7 \text{ \AA}$]. Die Bindungswinkel N—Se—N und Se—N—Se betragen 103° bzw. 111° .

Die Anordnung der N_4Se_4 -Moleküle im Kristallgitter läßt sich angenähert als hexagonal dichteste Kugelpackung interpretieren. Die zugehörige hexagonale Pseudozelle hat die Gitterkonstanten $a \approx 10 \text{ \AA}$, $c \approx 5,9 \text{ \AA}$ und ist relativ zur monoklinen Elementarzelle so orientiert, daß die c-Achse mit der Richtung $[\bar{1}12]$ zusammenfällt und die hexagonale Basisfläche etwa in der Ebene $(\bar{1}11)$, der Hauptbegrenzungsfläche des blättchenförmigen Einkristalls, liegt. Das c/a-Verhältnis 1,7 stimmt gut mit dem theoretischen Wert 1,633 für die hexagonale Kugelpackung überein. Dagegen zeigt die Basisfläche der Pseudozelle eine erhebliche Deformation, die sicherlich durch relativ starke intermolekulare Wechselwirkungen verursacht wird, da die Abstände zwischen Se- und N-Atomen benachbarter Moleküle im Mittel um $0,2 \text{ \AA}$ kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien sind.

Eingegangen am 19. November 1964 [Z 863]

[1] Herrn A. von Plehwe danken wir für das Schreiben mehrerer Rechenprogramme (Digitalrechenmaschine SIEMENS 2002).

[2] H. Bärnighausen, T. v. Volkmann u. J. Jander, *Acta crystallogr.* 15, 615 (1962).

[3] B. D. Sharma u. J. Donohue, *Acta crystallogr.* 16, 891 (1963).

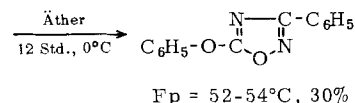
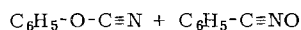
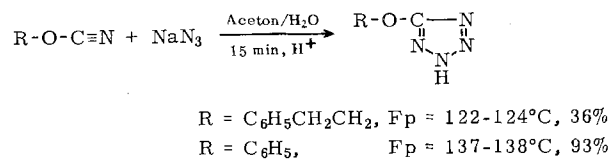
Additionsreaktionen von Cyansäureestern

Von Dr. D. Martin, Dipl.-Chem. H.-J. Herrmann, cand. chem. S. Rackow und K. Nadolski

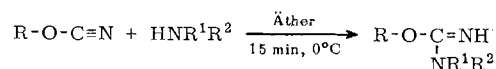
Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Die kürzlich beschriebenen Cyansäureester [1,2] zeichnen sich durch eine sehr reaktionsfähige $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe aus. Umsetzungen, die bei Nitrilen erst unter drastischen Bedingungen und bei längerem Erhitzen eintreten, verlaufen sehr leicht, zum Teil bereits in der Kälte, wie aus der folgenden Übersicht zu entnehmen ist. Wegen der besonders ausgeprägten Anhydrierungstendenz dürften die Cyansäureester als wasserabspaltende Mittel bei Acylierungs- und Phosphorylierungsreaktionen interessant werden.

1. Cycloadditionen



2. Anlagerung von Aminen



R	R ¹	R ²	Fp [°C]	Ausb. [%]
C_6H_5	C_6H_5	H	104–105	47
C_6H_5	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$	—	66–67	95
$(p)\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	H	194–195	92