

phisch und analytisch reiner Form [Fp = 338 °C (Zers.);  $[\alpha]_D^{25} = +48,5^\circ$  ( $c = 0,48$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ )]. Die Ringgröße ergibt sich aus der leichten Partialhydrolyse mit 0,1 N  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (5 min, 100 °C) zu Prolin, Diprolin und Triprolin sowie durch Molgewichtsbestimmung (ber. 291; kryoskopisch nach *Rast* im Lactam der Hexahydro-p-aminobenzoesäure gef. 293, massenspektroskopisch 291 [3]).

Dagegen liefert L-Prolyl-L-prolyl-glycin nach beiden Ringschlußmethoden nur das Cyclo-hexapeptid [Trihydrat, Fp = 242 °C (Zers.);  $[\alpha]_D^{25} = -140,0^\circ$  ( $c = 0,57$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ); Ausbeute 21 %]. Sein IR-Spektrum zeigt die Amid-II-Bande bei  $1550\text{ cm}^{-1}$  als Indiz für die trans-Amidbindungen des 18-gliedrigen Ringes. Das Partialhydrolysat enthält lineare Hexapeptide, Molgewicht 502 (massenspektroskopisch), ber. 502.

Eingegangen am 11. Februar 1965 [Z 916]

[1] XI. Mitteilung über Cyclische Peptide. — X. Mitteilung: M. Rothe et al., Angew. Chem. 75, 1206 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 64 (1964).

[2] M. Rothe et al., Angew. Chem. 71, 6700 (1959).

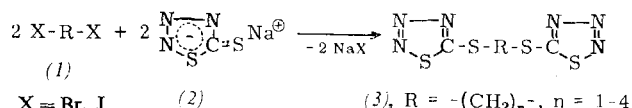
[3] Gemessen von Dr. Rehling, Frankfurt/M.-Höchst.

### Bis-[(1.2.3.4-thiatriazol-5-yl)-thio]-Verbindungen mit Brisanzeigenschaften

Von Dr. K. Pilgram und Prof. Dr. F. Korte

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H.,  
Schloß Birlinghoven/Siegbereich

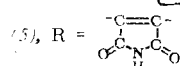
$\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane (1) reagieren mit dem aus Schwefelkohlenstoff und Natriumazid leicht zugänglichen Natrium-1.2.3.4-thiatriazol-5-thiolat (2) [1] in Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$  (3:1) innerhalb mehrerer Stunden bei ca. 10 °C unter Bildung von



X = Br, J (2)

(3)		
n	Ausb. [%]	Fp [a] [°C]
1	89,0	82 [b], 99
2	28,3	92
3	22,6	85
4	20,9	75

(4), R =  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$



[a] Unter Zersetzung.

[b] Stickstoff entweicht, ohne daß die Probe schmilzt.

$\alpha,\omega$ -Bis-[(1.2.3.4-thiatriazol-5-yl)-thio]-alkanen (3). Die Thermolyse von (3) zwischen 50 und 75 °C in inerten Lösungsmitteln liefert neben Stickstoff und Schwefel  $\alpha,\omega$ -Bis-(thiocyanato)-alkane (6) (IR-Absorption bei  $4,6\ \mu$ ). Die Bildung von Isothiocyanaten wurde nicht beobachtet.



1.4-Bis-(jodmethyl)-cyclohexan (Fp = 76–77 °C) setzt sich mit (2) analog unter Bildung von (4) [2] um [Ausbeute 39,9 %, Fp = 92 °C (Zers.)]. Bereits bei  $-15$  bis  $-10^\circ\text{C}$  reagiert Dichlormaleinimid mit (2) in wäßrigem Aceton zu (5) [Ausbeute 58 %, Fp = 92 °C (Zers.)]. Die Strukturen von (3), (4) und (5) wurden durch Elementaranalyse, IR-Spektroskopie und Thermolyse bestätigt. Die Verbindungen (3) und (5) sind bei Raumtemperatur beständig, zersetzen sich jedoch auf Schlag brisant mit lautem, hellem Knall. Bei der Schmelzpunktbestimmung im Büchi-Apparat wird der Zersetzungspunkt oft durch einen hellen Knall angezeigt.

Eingegangen am 16. Februar 1965 [Z 919]

[1] L. F. Audrieth, Chem. Reviews 15, 169 (1934); dort weitere Literaturhinweise.

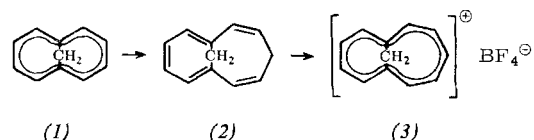
[2] Die Stereochemie der Verbindung wurde nicht untersucht.

### Synthese des Bicyclo[5.4.1]dodecapentaenylum-Ions, eines Carboniumions mit 10 $\pi$ -Elektronen

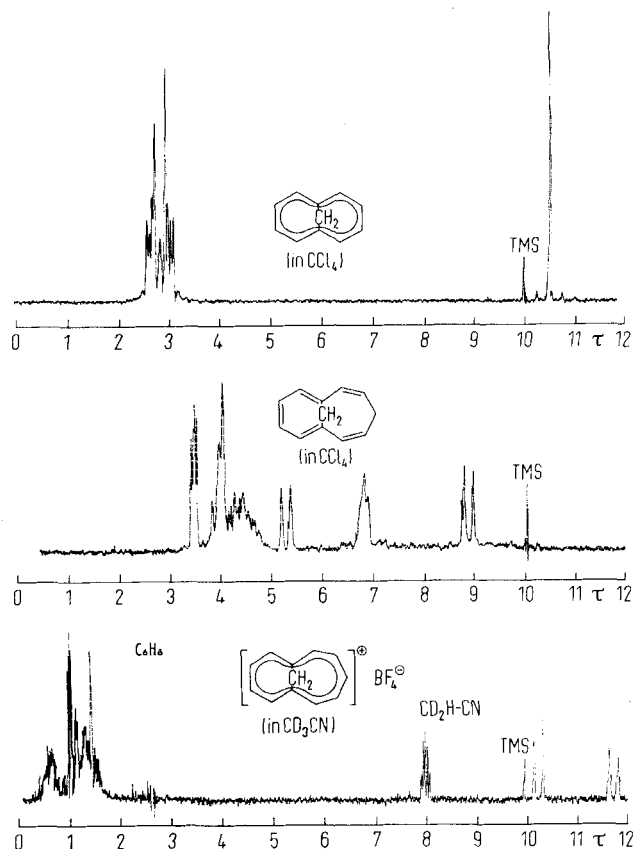
Von Dr. W. Grimme, Dipl.-Chem. H. Hoffmann  
und Prof. Dr. E. Vogel

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Die Erkenntnis, daß 1.6-Methanocyclodecapentaen (1) [1] ein weitgehend delokalisiertes 10- $\pi$ -Elektronensystem besitzt, läßt die Existenz des Carboniumions (3) [2] erwarten. Für die Synthese von (3) bietet die Umwandlung von Benzol in das Tropylium-Ion über Norcaradien und Cycloheptatrien das Vorbild.



(1) liefert bei der Umsetzung mit Diazomethan in Gegenwart von  $\text{CuCl}$  das intensiv gelbe Olefin (2), das möglicherweise im Gemisch mit Doppelbindungsisomeren vorliegt. [(2): Kp = 98 °C/1 Torr,  $n_D^{20} = 1,6375$ ,  $\lambda_{\text{max}}$  (in Cyclohexan) = 215 m $\mu$  ( $\epsilon = 17500$ ), 250 (13300), 335 (3500)]. Die Umwandlung von (1) in (2) geht aus den NMR-Spektren hervor (siehe Abbildung): Infolge Verlusts der cyclischen Konjugation verschieben sich die Resonanzsignale der Vinylprotonen von 2,3–3,2 nach 3,3–4,7  $\tau$ , während die Absorption der Brückenprotonen von 10,5 nach 5,3 und 8,8  $\tau$  rückt (ursprünglich Singulett, nunmehr AB-System mit  $J = 11$  Hz). Die verbleibende Signalgruppe im Spektrum von (2) bei 6,2–7,2  $\tau$  kommt den  $\text{CH}_2$ -Protonen im  $\text{C}_{11}$ -Perimeter zu.



Setzt man (2) mit Triphenylmethylfluoroborat [3] in Acetonitril um, so entsteht unter Hydridübertragung ein beständiges, aus Eisessig in gelborangen Nadeln kristallisierendes Salz der Formel  $[\text{C}_{12}\text{H}_{11}]^+\text{BF}_4^-$  [4], Fp = 185 °C (Zers.),  $\lambda_{\text{max}}$  (in 60-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) = 272 m $\mu$  ( $\epsilon = 31600$ ), 302 (51800), 320 (14100), 385 (2300), 423 (4000). Die dieser

Verbindung zugeschriebene aromatische Struktur (3) gründet sich wiederum hauptsächlich auf das NMR-Spektrum (siehe Abbildung), in welchem die Signale der Ring- und Brückenprotonen gegenüber dem Spektrum von (2) die erwartete starke Verschiebung nach niedrigem (0,4–1,7  $\tau$ ) bzw. hohem Feld (10,3 und 11,8  $\tau$ ,  $J_{AB} = 10$  Hz) zeigen. Die Verbindungen

[1] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964); E. Vogel u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 784 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964).

[2] Zur Synthese aromatischer Carbanionen mit 10  $\pi$ -Elektronen siehe T. J. Katz et al., J. Amer. chem. Soc. 86, 5194 (1964) und frühere Mitteilungen; E. A. LaLancette u. R. E. Benson, ibid. 85, 2853 (1963).

(2) und (3) müssen das gleiche Kohlenstoffgerüst enthalten, denn beide ergeben bei der katalytischen Hydrierung denselben gesättigten Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{22}$ , den wir als Bicyclo-[5.4.1]dodecan ansprechen.

Die NMR- und UV-Spektren von (3) weisen Ähnlichkeit mit den Spektren des Benzotropylium-Ions [5] auf.

Eingegangen am 29. Januar 1965 [Z 914]

[3] H. J. Dauben, jr., F. A. Gadecki, K. M. Harmon u. D. L. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 79, 4557 (1957).

[4] Analog erhielten wir  $[C_{12}H_{11}]^+ClO_4^-$ ;  $F_p = 194^\circ C$  (Zers.).

[5] H. H. Rennhard, E. Heilbronner u. A. Eschenmoser, Chem. and Ind. 1955, 415; G. Naville, H. Strauss u. E. Heilbronner, Helv. chim. Acta 43, 1221 (1960).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Symposium über Koordinations-Chemie

in Tihany (Ungarn)

Das von der Ungarischen Chemischen Gesellschaft vom 14. bis 17. September 1964 veranstaltete Symposium führte etwa 120 Wissenschaftler des In- und Auslandes nach Tihany.

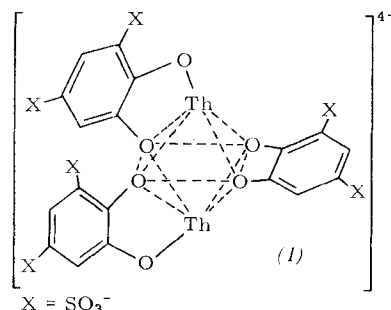
R. S. Nyholm (London, England) berichtete über Komplexe wie  $(C_6H_5)_3PAu-V(CO)_6$ ,  $(TA)Cu-Co(CO)_4$  ( $TA = H_3CAs[O-C_6H_4As(CH_3)_2]_2$ ) und  $[(TA)Ag]_2Fe(CO)_4$  mit oktaedrisch koordiniertem Fe. Die CO-Frequenzen dieser und ähnlicher Carbonyl-Verbindungen verschieben sich zu kleineren Wellenzahlen, wenn die Elektronegativitätsdifferenz zwischen den Metallen abnimmt.

In seinem Referat über „Annahmen und Tatsachen über Polyionen“ zeigte L. G. Sillén (Stockholm, Schweden), daß die Polyionen in wäßriger Lösung meist anders zusammengesetzt sind als die aus diesen Lösungen abgeschiedenen festen Produkte. Aus den in Lösung (meist durch EMK-Messungen) ermittelten experimentellen Werten läßt sich eine „beste“ Beschreibung des Zustandes der Polyionen in Lösung erreichen. Definiert man U als Maß für die Unstimmigkeit zwischen berechneten und experimentellen Werten, so ist mit der Beziehung  $U(BE) = U[DA-EQ(BE)]$  unter Verwendung eines Rechenprogrammes die beste Näherung für den Realzustand zu finden. (BE ist ein Satz von Gleichungen EQ für die beste Erklärung, DA ein Satz von Daten). Für die Komplexe im System  $Be^{2+}/OH^-$  wurden Bildungskonstanten  $\beta_{pm}$  für die Gleichgewichte  $p Be^{2+} + m H_2O \rightleftharpoons Be_p(OH)_m$  ( $2 p-m$ ) +  $mH^+$  experimentell zu  $\log \beta_{33} = -8,66$  und  $\log \beta_{21} = -3,22$  gefunden. Darüber hinaus sind geringe Mengen  $Be(OH)_2$  zu berücksichtigen, während sich für ein  $Be_4(OH)_4^{4+}$  keine Anhaltspunkte ergaben. Die Auswertung der experimentellen Ergebnisse für ein Minimum von U führte zu folgenden Bildungskonstanten:  $10^4 \beta_{12} = 6,73 \pm 0,07$ ,  $10^9 \beta_{33} = 2,068 \pm 0,013$ ,  $10^{10} \beta_{21} = 1,5 \pm 0,6$ . Für 2,2-, 4,4- und 1,1-Komplexe ergaben sich negative Bildungskonstanten.

Auf die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Elektronenkonfiguration von Komplexen ging C. J. Jørgensen (Cologny, Schweiz) ein. Die Wellenzahl der Elektronenübergangsbande ist in erster Näherung der Elektronegativitäts-Differenz zwischen Zentralatom und am stärksten reduzierenden Liganden proportional. Diese Bande ist bei zweischaligen Komplexen (z. B.  $\{[Cr(OH_2)_6]SO_4\}^+$ ) gegenüber einschaligen (z. B.  $[Cr(OH_2)_4SO_4]^+$ ) zu höheren Wellenzahlen verschoben und kann so zur Unterscheidung von Komplex-typen herangezogen werden. Ursache ist ein Ladungstrennungseffekt, der mit der interelektronischen Abstoßung, die durch die Dichtematrix zweiter Ordnung gegeben ist, zusammenhängt. Am Beispiel der anisotropen Cu(II)- und

U(VI)-Komplexe sowie an Ionenpaaren und zweischaligen Komplexen mit den Ionen  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  und  $Np^{4+}$  konnte in einigen Fällen zwischen normalem Anionenkomplex, anisotropem und zweischaligem Komplex spektroskopisch unterschieden und die Beteiligung von 5f-Orbitalen bei der Komplexbildung wahrscheinlich gemacht werden. Dies bestätigte auch B. Jezowska-Trzebiatowska (Warschau, Polen) für Komplexe des  $U^{4+}$  und  $U^{6+}$ . Für  $U^{4+}$  wurde eine spektroskopische Reihe  $ROH < Tributylphosphat < Cl^- < RCN < H_2O < Tetrahydrofuran$ , für  $UO_2^{2+}$  im nicht-wässrigen System  $F^- < Cl^- < NO_3^- < Acetat < SO_4^{2-} < Acetylacetonat$  gefunden. Die Reihen für  $U^{4+}$  gelten für den Elektronenübergang  $3 P_2-3 P_1$ , wobei auf die Größe  $\theta_{3p} = \Delta\nu/(J+1)$  mit  $\Delta\nu = \nu_{3p2} - \nu_{3p1}$  und  $J+1 = 2$  Bezug genommen wird. Bei den  $UO_2$ -Kationen-Komplexen diene  $\nu_1'$  der Elektronenspektren oder die Lage der  $\nu_1''$ - und  $\nu_3''$ -Schwingungen im IR-Gebiet als Maß.

Mit der Komplexbildung sowie Gleichgewichten und Austauschreaktionen in Lösung befaßten sich zahlreiche weitere Vorträge. So wird nach P. Szaryas (Debrecen, Ungarn) in weinsäure- oder äpfelsäure-haltigen Wolframatlösungen beim Ansäuern die Bildung von Hexa- und Dodecawolframat stark unterdrückt. Ursache ist die Bildung von 1:1-Komplexen. Nur bei  $pH < 3,2$  setzt die Dodecawolframatbildung ein. Aus dem Tarrato- und Malatokomplex wird leicht ein Proton abgespalten.



Die Bildung von zwei- und mehrkernigen Komplexen des  $Fe^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $VO^{3+}$  und  $UO_2^{2+}$  durch Verolung (Bindung über Hydroxydgruppen) läßt sich durch Zugabe von Chelatbildnern blockieren, wie A. E. Martell (Chicago, Ill., USA) ausführte. Untersucht wurde das Brenzcatechin-3,5-disulfonat. Mit  $UO_2^{2+}$  sind mehrere Komplexe darstellbar; mit  $Th^{4+}$  entsteht ein 2:3-Komplex, dem wahrscheinlich Struktur (1) zukommt. Unspezifisch ist hingegen die Bildung