

phisch und analytisch reiner Form [Fp = 338 °C (Zers.); $[\alpha]_D^{25} = +48,5^\circ$ ($c = 0,48$ in CH_3OH)]. 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 H_2O); Ausbeute 21 %]. Sein IR-Spektrum zeigt die Amid-II-Bande bei 1550 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).

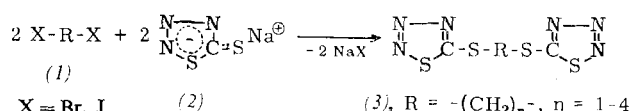
[3] Gemessen von Dr. Rehling, Frankfurt/M.-Höchst.

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

α,ω -Dihalogenalkane (1) reagieren mit dem aus Schwefelkohlenstoff und Natriumazid leicht zugänglichen Natrium-1.2.3.4-thiatriazol-5-thiolat (2) [1] in Aceton/ H_2O (3:1) innerhalb mehrerer Stunden bei ca. 10 °C unter Bildung von



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

[a] Unter Zersetzung.

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

α,ω -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 α,ω -Bis-(thiocyanato)-alkane (6) (IR-Absorption bei $4,6\text{ }\mu$). 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°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.

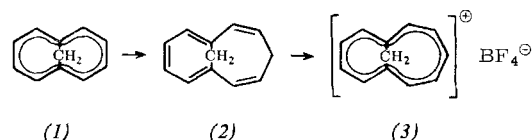
[2] Die Stereochemie der Verbindung wurde nicht untersucht.

Synthese des Bicyclo[5.4.1]dodecapentaenylum-Ions, eines Carboniumions mit 10 π -Elektronen

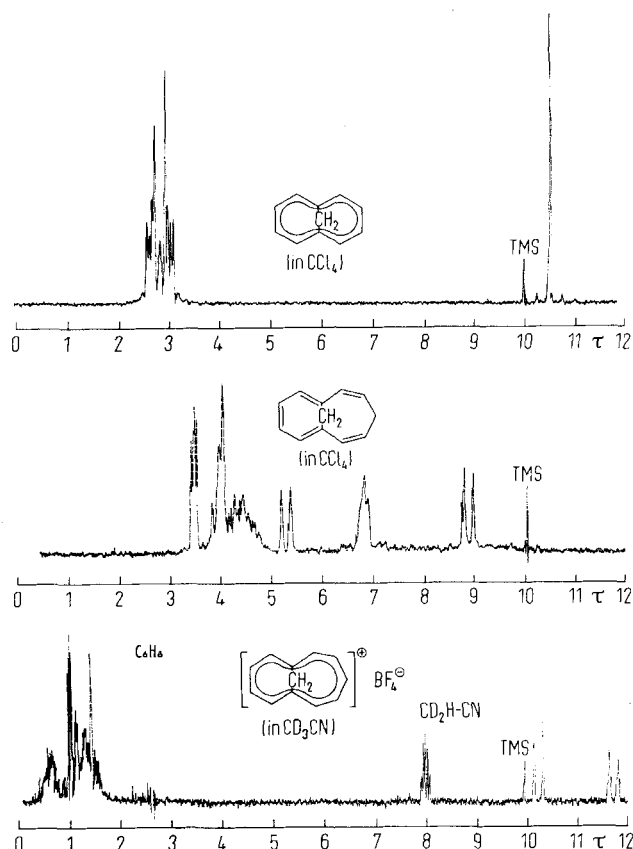
Von Dr. W. Grimme, Dipl.-Chem. H. Hoffmann
und Prof. Dr. E. Vogel

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Die Erkenntnis, daß 1.6-Methanocyclodecapentaen (1) [1] ein weitgehend delokalisiertes 10- π -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 CuCl das intensiv gelbe Olefin (2), das möglicherweise im Gemisch mit Doppelbindungsisomeren vorliegt. [(2): Kp = 98 °C/1 Torr, $n_D^{20} = 1,6375$, λ_{max} (in Cyclohexan) = 215 m μ ($\epsilon = 17500$), 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 τ , während die Absorption der Brückenprotonen von 10,5 nach 5,3 und 8,8 τ rückt (ursprünglich Singulett, nunmehr AB-System mit $J = 11\text{ Hz}$). Die verbleibende Signalgruppe im Spektrum von (2) bei 6,2–7,2 τ kommt den CH_2 -Protonen im 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.), λ_{max} (in 60-proz. H_2SO_4) = 272 m μ ($\epsilon = 31600$), 302 (51800), 320 (14100), 385 (2300), 423 (4000). Die dieser