

phisch und analytisch reiner Form [ $F_p = 338^\circ\text{C}$  (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  $\text{Ba(OH)}_2$  (5 min,  $100^\circ\text{C}$ ) zu Prolin, Diprolin und Triprolin sowie durch Molgewichtsbestimmung (ber. 291; kryoskopisch nach Rast im Lactam der Hexahydro-p-aminobenzoësäure gef. 293, massenspektroskopisch 291 [3]).

Dagegen liefert L-Prolyl-L-prolyl-glycin nach beiden Ringschlußmethoden nur das Cyclo-hexapeptid [Trihydrat,  $F_p = 242^\circ\text{C}$  (Zers.);  $[\alpha]^{25}_D = -140,0^\circ$  ( $c = 0,57$  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 18gliedrigen Ringes. Das Partialhydrolysat enthält lineare Hexapeptide, Molgewicht 502 (massenspektroskopisch), ber. 502.

Eingegangen am 11. Februar 1965 [Z 916]

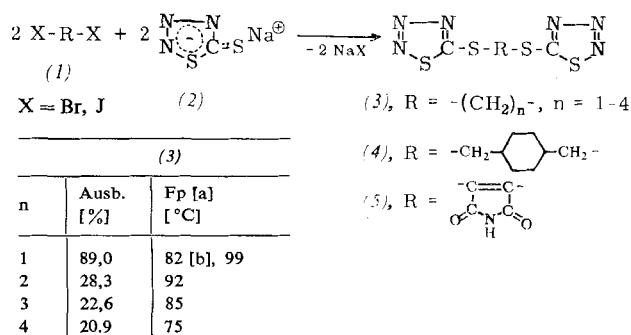
- [1] XI. Mitteilung über Cyclische Peptide. — X. Mitteilung:  
*M. Rothe* et al., Angew. Chem. 75, 1206 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 64 (1964).  
[2] *M. Rothe* et al., Angew. Chem. 71, 6700 (1959).  
[3] Gemessen von Dr. *Rehling*, Frankfurt/M.-Höchst.

## 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/Siegkreis

$\alpha,\omega$ -Dihalogenalkane (1) reagieren mit dem aus Schwefelkohlenstoff und Natriumazid leicht zugänglichen Natrium-1,2,3,4-thiatriazol-5-thiolat (2) [1] in Aceton/H<sub>2</sub>O (3:1) innerhalb mehrerer Stunden bei ca. 10°C unter Bildung von



[a] Unter Zersetzung.

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

$\alpha,\omega$ -Bis-[(1,2,3,4-thatriazol-5-yl)-thiol]-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 ( $F_p = 76\text{--}77^\circ\text{C}$ ) setzt sich mit (2) analog unter Bildung von (4) [2] um [Ausbeute 39,9 %,  $F_p = 92^\circ\text{C}$  (Zers.)]. Bereits bei  $-15$  bis  $-10^\circ\text{C}$  reagiert Dichlormaleinimid mit (2) in wäßrigem Aceton zu (5) [Ausbeute 58 %,  $F_p = 92^\circ\text{C}$  (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.

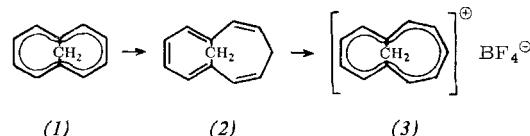
Eingegangen am 16. Februar 1965 [Z 919]

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

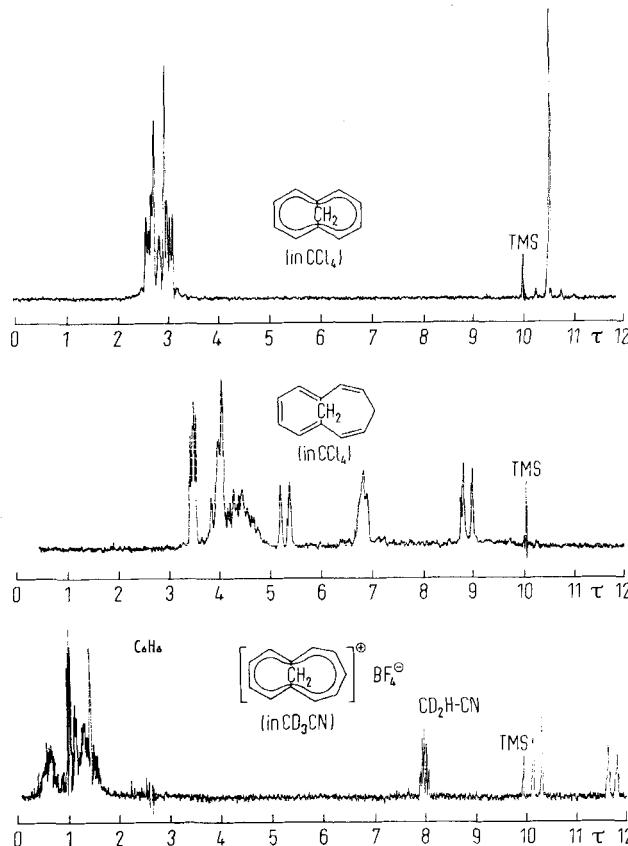
Von Dr. W. Grimme, Dipl.-Chem. H. Hoffmann  
und Prof. Dr. E. Vogel

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 CuCl das intensiv gelbe Olefin (2), das möglicherweise im Gemisch mit Doppelbindungsisomeren vorliegt. [(2):  $K_p = 98 \text{ } ^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$ ,  $n_D^{20} = 1,6375$ ,  $\lambda_{max}$  (in Cyclohexan) = 215  $\mu\text{m}$  ( $\epsilon = 17500$ ), 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 Vinyl-Protonen 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  $J = 11 \text{ Hz}$ ). 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  $[C_{12}H_{11}]^{\oplus}BF_4^{\ominus}$  [4],  $F_p = 185^{\circ}\text{C}$  (Zers.),  $\lambda_{\max}$  (in 60-proz.  $H_2SO_4$ ) = 272 m $\mu$  ( $\epsilon = 31600$ ), 302 (51800), 320 (14100), 385 (2300), 423 (4000). Die dieser