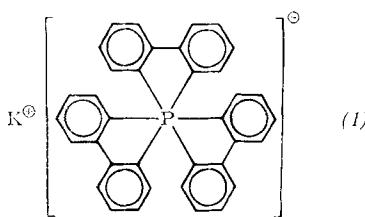
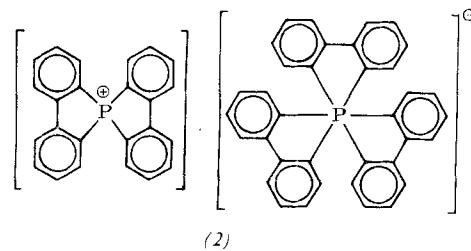


den. Die höchsten Drehwerte betragen hier  $[\alpha]_{578}^{24,5} = + 950 \pm 50^\circ$  ( $c = 0,8\text{--}1,0$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Die Diastereomeren reagierten mit KJ in Aceton glatt zu Brucin-Jodmethylylat und den farblosen Kalium-tris-(biphenyl)-phosphaten (1) mit den erstaunlich hohen spezifischen



Drehungen von  $[\alpha]_{578}^{24,5} = \pm 1930 \pm 20^\circ$  ( $c = 0,4\text{--}0,7$  in Aceton);  $[\text{M}]_{578}^{24,5} = \pm 10150 \pm 100^\circ$ ,  $\text{Fp} = 295\text{--}298^\circ\text{C}$  (Zers.). Umsetzung der optisch aktiven Kalium- oder Natriumsalze mit Bis-(biphenyl)-phosphoniumjodid (1) in Methanol lie-



ferte die gelben onium-at-Komplexe (2),  $[\alpha]_{578}^{24,5} = \pm 1265 \pm 15^\circ$  ( $c = 0,7\text{--}1,0$  in DMF),  $[\text{M}]_{578}^{24,5} = \pm 10410 \pm 120^\circ$ ,  $\text{Fp} = 247\text{--}250^\circ\text{C}$  (Zers.).

Eingegangen am 12. Februar 1965 [Z 917]

[1] D. Hellwinkel, Chem. Ber. 98, 576 (1965).

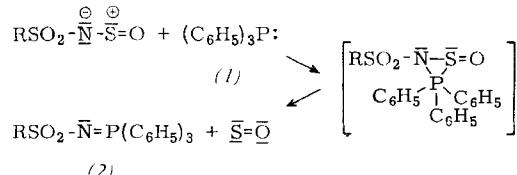
[2] F. P. Dwyer u. D. P. Mellor: Chelating Agents and Metal-chelates. Academic Press, New York 1964.

## Reaktionen von N-Sulfinylsulfonamiden mit organischen Phosphorverbindungen

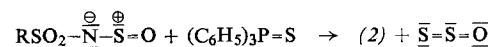
Von fil. lic. A. Senning

Chemisches Institut der Universität Aarhus (Dänemark)

Ein neuer Reaktionstyp wurde bei der Umsetzung von N-Sulfinylverbindungen mit Triphenylphosphin (1) gefunden. Aus N-Sulfinylmethansulfonamid und (1) (Molverhältnis 1:1) erhält man in siedendem Benzol 95 % Triphenylphosphin-methansulfonylimin (2),  $R = \text{CH}_3$ , aus N-Sulfinyl-p-toluoisulfonamid und (1) 50 % des entsprechenden Phosphorimins (2),  $R = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ . Die Reaktion lässt sich als Angriff des koordinativ ungesättigten Phosphoratoms (unter Oktetaufweitung) auf die semipolare Stickstoff-Schwefel-Doppelbindung deuten.



Mit Triphenylphosphinsulfid verläuft die Umsetzung nach Art einer Quasi-Wittig-Reaktion [1]. Auch hier entsteht (2),  $R = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , Ausbeute ca. 50 %, aus N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid.



Eingegangen am 22. Februar 1965 [Z 922]

[1] A. Senning, Acta chem. scand. 18, 1958 (1964).

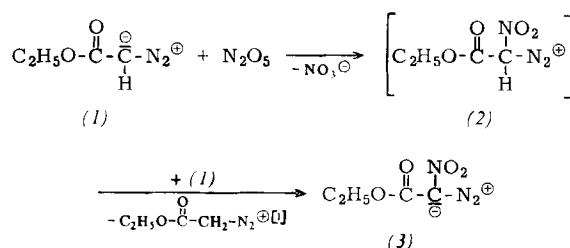
## Synthese von Nitrodiazoessigester

Von Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dr. H. Schäfer

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Nitrodiazoessigester (3) (gelbes Öl; IR: 2140, 1730 und 1500  $\text{cm}^{-1}$ ; Triphenylphosphazin:  $\text{Fp} = 133\text{--}134^\circ\text{C}$ ) entsteht mit einer Ausbeute von 35 %, wenn man bei  $-20^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 2 Mol Diazoessigester (1) in Tetrachlorkohlenstoff 1 Mol einer etwa 1 M Lösung von Distickstoffpentoxyd in  $\text{CCl}_4$  tropft. Man isoliert (3), indem man im Vakuum das Solvens sowie das Nitrat des Glykolsäureäthylesters ( $\text{Kp} = 41\text{--}42^\circ\text{C}/0,1$  Torr) abdestilliert und den Rückstand über Kieselgel mit Petroläther/Äther (3:1) chromatographiert.

Vermutlich tritt bei der Reaktion intermedial das Diazonium-Ion (2) auf, welches von einem weiteren Mol (1) deprotoniert wird. Verbindung (3) ist das erste Diazoalkan mit einer Nitrogruppe am Diazokohlenstoffatom.



Eingegangen am 22. Februar 1965 [Z 923]

[1] Nach  $\text{N}_2$ -Abspaltung als  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{ONO}_2$  isoliert.

## Die Kristallstruktur von Lithiumsilicid $\text{Li}_2\text{Si}$

Von Dipl.-Chem. H. Axel, Dr. Herbert Schäfer und Prof. Dr. Armin Weiss

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Siliciumverbände in den bisher untersuchten Alkali- und Erdalkalisiliciden zeigen einen großen Formenreichtum. Außer Raumnetzgerüsten ( $\text{SrSi}_2$ ) [1] treten auch Schichten ( $\text{CaSi}_2$ ) [2], Ketten ( $\text{CaSi}_3$  [3],  $\text{SrSi}$  [4] und  $\text{BaSi}$  [5]), isolierte  $\text{Si}_4$ -Tetraeder ( $\text{NaSi}$  [6],  $\text{KSi}$ ,  $\text{RbSi}$ ,  $\text{CsSi}$  [7] und  $\text{BaSi}_2$  [8]) und völlig isolierte Si-Atome auf ( $\text{Ca}_2\text{Si}$  [9] und  $\text{Mg}_2\text{Si}$  [10]).

Im  $\text{Li}_2\text{Si}$  haben wir nun als neue Baugruppe isolierte  $\text{Si}_2$ -Hanteln gefunden. Der Si-Si-Abstand in diesen beträgt 2,37 Å, liegt also in gleicher Größenordnung wie die Si-Si-Bindung im elementaren Silicium, während der kürzeste Si-Si-Abstand zur nächsten Hantel 4,41 Å beträgt. Jedes Siliciumatom einer  $\text{Si}_2$ -Hantel hat 7 Lithiumatome als Nachbarn im Abstand von 2,585 bis 2,771 Å.

Kristallographische Daten von  $\text{Li}_2\text{Si}$ :

Monoklin; Raumgruppe  $\text{C}2/\text{m}-\text{C}_2^3$   
 $a = 7,70$  Å;  $b = 4,41$  Å;  $c = 6,56$  Å;  $\beta = 113,4^\circ$   
 $d_{\text{exp}} = 1,385$  g·cm $^{-3}$ ;  $d_{\text{x}} = 1,36$  g·cm $^{-3}$ ;  $Z = 4$

Punktlagen:

4 Si in (4i)  $x, 0, z; \bar{x}, 0, \bar{z}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}, z; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}, \bar{z}$   
mit  $x = 0,067$  und  $z = 0,197$

4  $\text{Li}_I$  in (4i) mit  $x = 0,375$  und  $z = 0,120$

4  $\text{Li}_{II}$  in (4i) mit  $x = 0,788$  und  $z = 0,365$

Als Richtigkeitsquotient  $Q_R$  ergab sich für die Ebenenserie (h0l):  $Q_R = 0,107$ ; (0kl):  $Q_R = 0,090$ ; (1kl):  $Q_R = 0,129$ ; (2kl):  $Q_R = 0,124$ ; (3kl):  $Q_R = 0,107$ .

Zur Darstellung der Einkristalle wurde ein stöchiometrisches Gemenge der Elemente im Eisentiegel unter Argonatmo-

sphäre 3,5 Std. auf 800 °C erhitzt und dann langsam abgekühlt.

Eingegangen am 25. Februar 1965 [Z 925]

- [1] K. Janzon, H. Schäfer u. A. Weiss, Angew. Chem. 77, 258 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 245 (1965).
- [2] J. Böhm u. O. Hassel, Z. anorg. allg. Chem. 160, 152 (1927).
- [3] E. Hellner, Z. anorg. Chem. 261, 226 (1950).
- [4] G. Rocktäschel u. A. Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 316, 231 (1962).
- [5] G. Rocktäschel, Dissertation, TH Darmstadt, 1962.
- [6] J. Witte u. H. G. Schnering, Z. anorg. allg. Chem. 327, 260 (1964).
- [7] E. Busmann, Naturwissenschaften 47, 82 (1960); Z. anorg. allg. Chem. 313, 90 (1961).
- [8] H. Schäfer, K. Janzon u. A. Weiss, Angew. Chem. 75, 451 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 393 (1963).
- [9] P. Eckerlin u. E. Wölfel, Z. anorg. allg. Chem. 280, 321 (1955).
- [10] E. A. Owen u. G. D. Preston, Proc. phys. Soc. (London) 36, 341 (1924).

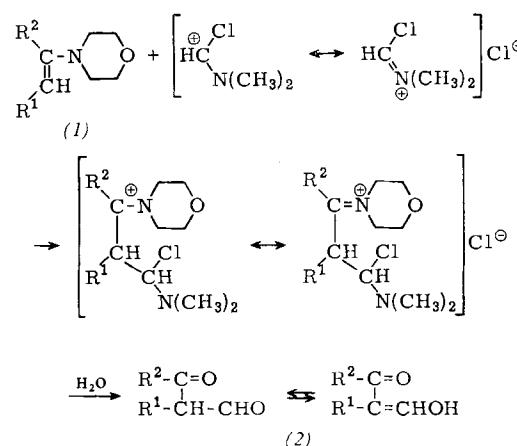
### α-Formylketone aus Enaminen durch Vilsmeier-Formylierung

Von Dr. W. Ziegenbein

Wissenschaftliche Abteilung der Chemische Werke Hüls AG., Marl

α-Hydroxymethylen-ketone oder die tautomeren α-Formylketone wurden bisher meist durch Formylierung von Ketonen mit Acnensisäureester in Gegenwart von Natrium hergestellt. α-Alkoxy-formylalkene oder -cycloalkene und die entsprechenden α-Chlorverbindungen hat man aus Ketalen und Ketonen oder aus Acetylenverbindungen mit Vilsmeier-Verbindungen aus N-disubstituierten Formamiden und Säurechloriden ( $\text{POCl}_3$ ,  $\text{COCl}_2$  u.a.) synthetisiert [1,2].

Setzt man hingegen die leicht zugänglichen Enamine (1) mit Vilsmeier-Verbindungen um, so erhält man in präparativ vorteilhafter Weise α-Hydroxymethylen-ketone oder die tautomeren α-Formylketone (2) [3].



(1), $\text{R}^2-\text{C}=\text{CH}-\text{R}^1$	(2)	
	Ausb. [a] [%]	Kp oder Fp [°C/Torr] bzw. [°C]
Cyclopentenyl	ca. 20	71–72
Cyclohexenyl	52 [b]	40–42/1
Cycloheptenyl	49	58–60/1,5
3,4-Dihydronaphthyl	92	123–125/2
Cyclododecenyl	59	115–116/1

[a] Bezogen auf (1).

[b] Mit 1-Piperidinocyclohexen als Enamin beträgt die Ausbeute 50 %.

Die leicht zersetzbaren β-Dicarbonylverbindungen (2), deren Formylgruppe bei cyclischen Verbindungen weitgehend enolisiert ist, lassen sich meist als gut kristallisierende Monoanile oder als Umsetzungsprodukte mit o-Phenyldiamin [4] (Benzodiazepiniumsalze) charakterisieren.

**α-Formylcyclohexanon:** Zu einer Lösung von 73 g Dimethylformamid in 300 g Dichlormethan läßt man unter Röhren und Feuchtigkeitsausschluß bei 5–10 °C eine Lösung von 100 g Phosgen in 300 g Dichlormethan tropfen. Nach 3-stdg. Stehen fügt man unter Röhren bei Zimmertemperatur allmählich 167 g 1-Morpholinocyclohexen hinzu und erwärmt 30 min auf ca. 40 °C (Rückfluß). Anschließend röhrt man in 400 g Eiswasser ein und läßt über Nacht stehen. Man extrahiert mit Äther, wäscht den Extrakt mehrmals mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat, entfernt die Lösungsmittel im Vakuum und destilliert den Rückstand im Vakuum über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne. Man erhält 65 g ( $n_{\text{D}}^{20} = 1,5128$ ) eines sich bald bräunenden Öles. Das Anil ( $\text{Fp} = 151$  °C aus Dimethylformamid) bildet sich unter Selbsterwärmung mit Anilin in Dimethylformamid.

Eingegangen am 2. März 1965 [Z 928]

- [1] Z. Arnod u. J. Žemlička, Coll. czechosl. chem. Commun. 24, 786, 2385 (1959); 23, 452 (1958).
- [2] W. Ziegenbein u. W. Franke, Angew. Chem. 71, 573 (1959); DBP 1071684 (19. Dez. 1957/24. Dez. 1959), Chemische Werke Hüls A.G., Erf.: W. Ziegenbein u. W. Franke; W. Ziegenbein u. W. Lang, Chem. Ber. 93, 2743 (1960); 95, 2321 (1962).
- [3] Die DAS 1165007 (2. Juni 1962/12. März 1964) BASF, Erf.: H. Späni u. W. Schönleben, die die Synthese von disubstituierten Malondialdehyden auf ähnlichem Wege beschreibt, veranlaßte uns zur Mitteilung unserer Ergebnisse. – Siehe auch R. Sciaky u. U. Pallini, Tetrahedron Letters 1964, 1839.
- [4] M. Weißfels, Z. Chem. 4, 459 (1964); J. prakt. Chem. 20, 117 (1963).

### Umsetzung von Triphenylaluminium mit Cyclohexylisonitril

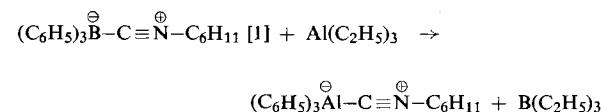
Von Prof. Dr. G. Hesse, Dr. H. Witte und cand. chem. P. Mischke [\*]

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Werden Triphenylaluminium und Cyclohexylisonitril in Xylol auf 50–60 °C erhitzt, so bildet sich (1) als Vertreter einer neuen Klasse von aluminiumorganischen Verbindungen. Nach Abdestillieren der Hauptmenge des Lösungsmittels und Zusatz von wasserfreiem Petroläther kristallisiert (1) bei –20 °C aus.



Die farblose, unter reinem Stickstoff beständige Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Petroläther. Sie zersetzt sich an der Luft unter Abspaltung von Cyclohexylisonitril. Beim Erhitzen tritt oberhalb 75 °C Erweichen unter langsamer Zersetzung ein. Die Struktur wird durch die Elementaranalyse und das IR-Spektrum sichergestellt (scharfe Bande der  $-\text{C}\equiv\text{N}^{\oplus}$ -Gruppe bei  $2215 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}_{\text{N}} \equiv \text{C}$  von Cyclohexylisonitril:  $2125 \text{ cm}^{-1}$ ). Die gleiche Verbindung konnte durch folgende quantitativ verlaufende Austauschreaktion erhalten werden:



Dabei wurde nach der von Köster [2] zur Darstellung von Triäthylbor aus Borsäureestern angegebenen Arbeitsweise