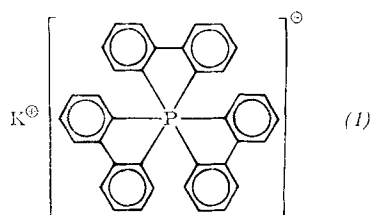
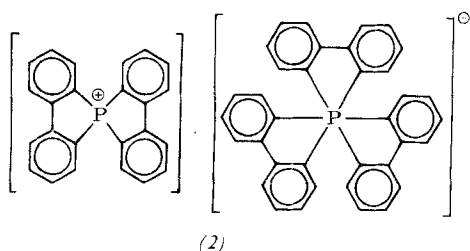


den. Die höchsten Drehwerte betrugen hier $[\alpha]_{578}^{24,5} = +950 \pm 50^\circ$ ($c = 0,8-1,0$ in CH_2Cl_2).

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



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



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

Eingegangen am 12. Februar 1965 [Z 917]

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

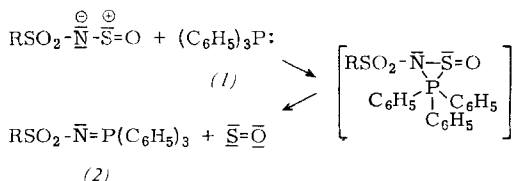
[2] F. P. Dwyer u. D. P. Mellor: Chelating Agents and Metal-chelates. Academic Press, New York 1964.

Reaktionen von N-Sulfinylsulfonamiden mit organischen Phosphorverbindungen

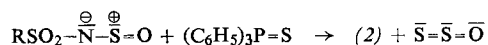
Von fil. lic. A. Senning

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), $\text{R} = \text{CH}_3$, aus N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid und (1) 50 % des entsprechenden Phosphinimins (2), $\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$. 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), $\text{R} = \text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, Ausbeute ca. 50 %, aus N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid.



Eingegangen am 22. Februar 1965 [Z 922]

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

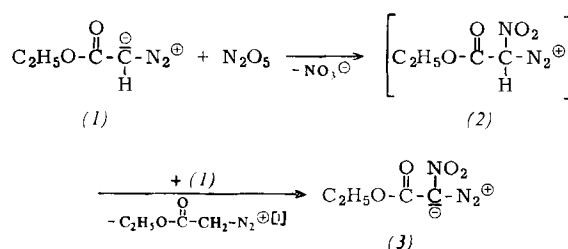
Synthese von Nitrodiazoessigester

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

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Nitrodiazoessigester (3) (gelbes Öl; IR: 2140, 1730 und 1500 cm^{-1} ; Triphenylphosphazin: $\text{Fp} = 133-134^\circ\text{C}$) entsteht mit einer Ausbeute von 35 %, wenn man bei -20°C zu einer Lösung von 2 Mol Diazoessigester (1) in Tetrachlorkohlenstoff 1 Mol einer etwa 1 M Lösung von Distickstoffpentoxid in CCl_4 tropft. Man isoliert (3), indem man im Vakuum das Solvens sowie das Nitrat des Glykolsäureäthylesters ($\text{Kp} = 41-42^\circ\text{C}/0,1$ Torr) abdestilliert und den Rückstand über Kieselgel mit Petroläther/Äther (3:1) chromatographiert.

Vermutlich tritt bei der Reaktion intermediär 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 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 Li_2Si

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 (SrSi_2) [1] treten auch Schichten (CaSi_2) [2], Ketten (CaSi [3], SrSi [4] und BaSi [5]), isolierte Si_4 -Tetraeder (NaSi [6], KSi , RbSi , CsSi [7] und BaSi_2 [8]) und völlig isolierte Si-Atome auf (Ca_2Si [9] und Mg_2Si [10]).

Im Li_2Si haben wir nun als neue Baugruppe isolierte 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 Si_2 -Hantel hat 7 Lithiumatome als Nachbarn im Abstand von 2,58₅ bis 2,77₁ Å.

Kristallographische Daten von Li_2Si :

Monoklin; Raumgruppe $\text{C}2/m-\text{C}_{2h}^3$
 $a = 7,70$ Å; $b = 4,41$ Å; $c = 6,56$ Å; $\beta = 113,4^\circ$
 $d_{\text{exp}} = 1,38_5$ g·cm⁻³; $d_x = 1,36$ g·cm⁻³; $Z = 4$

Punktlagen:

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

4 Li_I in (4i) mit $x = 0,375$ und $z = 0,120$

4 Li_{II} in (4i) mit $x = 0,788$ und $z = 0,365$

Als Richtigkeitsquotient \bar{Q}_R ergab sich für die Ebenenserie (h0l): $\bar{Q}_R = 0,10_7$; (0kl): $\bar{Q}_R = 0,09_0$; (1kl): $\bar{Q}_R = 0,12_9$; (2kl): $\bar{Q}_R = 0,12_4$; (3kl): $\bar{Q}_R = 0,10_7$.

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