

Das FE-Modell liefert für den Grundzustand von J_3^- ($R =$ Rumpfelektronen)

$$J_3[RRR(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4(3\sigma_g)^2(2\pi_u)^4]1\Sigma \quad (1)$$

wobei sich aus einer Bilanz der bindenden ($1\sigma_g, 2\sigma_u, 1\pi_u$) und lockernden ($2\sigma_g, 2\pi_u$) Zustände für J_3^- schwache σ -Bindungen ergeben; für eine J-J-Bindung erhält man 25,8 kcal/Mol. Die zugehörige Elektronenverteilung entnimmt man einem FE-Moleküldiagramm

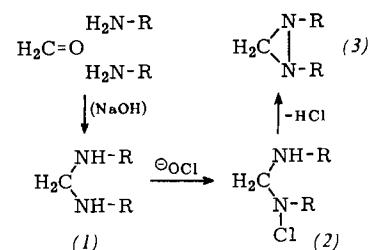
$$\begin{array}{cc} 1,89-J & \frac{1,58}{1,79} \\ 3,83 & 3,79 \end{array} \quad J-3,38-J-1,89$$

dessen Elektronenpopulationen $\text{pop}_n V = \int g_n D_n(z) dz$ sich mit der axialen Dichte $D_n(z) = \int |\psi_{1pn}|^2 \rho d\rho d\varphi$ aus den FE-Molekülorbitalen bestimmen lassen. Das aus Formel (1) folgende Aufbauprinzip gilt allgemein für lineare gleichkernige Dreizentrensysteme, wie sich am Beispiel von H_3^+ , C_3 , Si_3 , Ge_3 , Sn_3 , N_3^- und J_3^- zeigen läßt.

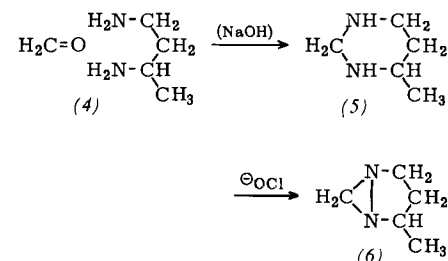
Cyclisierung von 1,1-Diaminoverbindungen

R. Ohme und P. Dolge, Berlin

Primäre aliphatische Amine reagieren mit Formaldehyd zu Hexahydro-1.3.5-triazinen. Als Zwischenprodukte dieser seit langem bekannten Reaktion werden Aminale des Formaldehyds angenommen. Kondensiert man Formaldehyd mit 2 Mol Alkylamin in stark alkalischen Medium (2 N NaOH), so bleibt die Reaktion auf der Aminoalstufe (1) stehen.

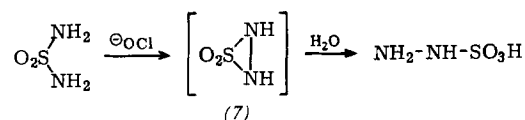


Setzt man dann 1 Mol Natriumhypochlorit zu, so erhält man über die N-Chloraminale (2) N,N'-Dialkyldiaziridine (3) in guten Ausbeuten. Das 1.3-Diamin (4) kondensiert in 2 N NaOH mit Formaldehyd zum cyclischen Aminoal (5), welches mit Hypochlorit in 93-proz. Ausbeute zum Diaziridin-Derivat (6) cyclisiert werden kann.



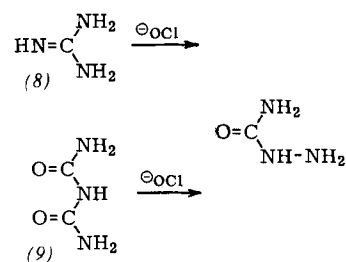
Im Diaziridin (6) sind die N-Substituenten in der cis-Stellung fixiert. Die Verbindung hat daher ein für Diaziridine abnorm hohes Dipolmoment von 2,91 D.

Sulfamid liefert mit alkalischem Hypochlorit Hydrazidoschwefelsäure:



Als Zwischenprodukt ist in Analogie zur Reaktion der N,N'-Dialkylschwefelsäurediamide [1] ein S-N-N-Dreiring (7) anzunehmen.

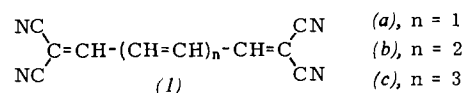
Einwirkung von alkalischem Hypochlorit auf Guanidin (8) oder Biuret (9) liefert mit 30–40 % Ausbeute Semicarbazid (isoliert als p-Nitrobenzaldehyd-semicarbazid).



Synthesen und Eigenschaften von Tetracyanpolyenen

Hermann Schmidt und Cl. Hamann, Dresden

Es wurden Tetracyanpolyene vom Typ (1) dargestellt.



Ausgangsmaterial für die Synthese von (1a) und (1c) war 1.1.4.4-Tetramethoxy-2-buten, das Bisacetal des Maleindialdehyds. Durch saure Kondensation mit Malonsäuredinitril erhält man (1a) in guter Ausbeute. Zur Herstellung von (1c) setzt man das ungesättigte Bisacetal zunächst nach Kutscharow zum 2.4.6-Octatrien-1.8-dial um und dieses mit Malodinitril zu (1c). Analog wurde (1b) aus trans,trans-Mucondialdehyd-bisacetal hergestellt. Als CH-acide Verbindungen lassen sich auch Cyanessigester, ω -Cyanacetophenon oder Barbitursäure einsetzen. Nach IR-spektroskopischen Untersuchungen sind alle auf diese Art gewonnenen Polyene all-trans-Verbindungen.

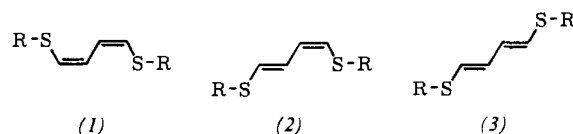
Die Tetracyanpolyene verhalten sich ähnlich wie Tetracyanäthylen: sie geben mit aromatischen Kohlenwasserstoffen farbige π -Komplexe; bei der Umsetzung nach Diels-Alder reagieren zwei Mol Dien mit einem Mol Tetracyanpolyen; mit nucleophilen Agentien (Amine, Alkohole) setzen sie sich leicht zu den erwarteten Produkten um.

An polykristallinen Proben wurde die Gleichstrom-Dunkelleitfähigkeit der Polyene in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Sie steigt mit der Zahl der π -Elektronen. Die Verbindungen sind Halbleiter vom n-Typ, und der Seebeck-Koeffizient hängt linear von der Zahl der π -Elektronen ab.

Synthesen und Reaktionen von 1.4-Dimercaptobutadienen

W. Schroth, F. Billig und H. Langguth, Leipzig

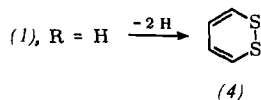
Das durch nucleophile Addition von Benzylmercaptan an Diacetylen gewonnene cis,cis-1.4-Bis-(benzylthio)-butadien (1), $R = -CH_2-C_6H_5$, ließ sich unter Erhaltung der Doppelbindungen mit Natrium in flüssigem Ammoniak zum S-alkylierbaren und S-acylierbaren cis-cis-Salz (1), $R = Na$, spalten.



[1] R. Ohme u. E. Schmitz, Angew. Chem. 77, 429 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, (1965).

Auch bei analoger Entbenzylierung von Bis-(benzylthio)-acetylen zum Natriumsalz des Dimercaptoacetylen blieb die Mehrfachbindung intakt (Versuche mit *D. Wallach*). Das aus (1), R = Na, bereitete freie Dimercaptan (1), R = H, bildete mit Phenylhydrazin das Succindialdehyd-phenylhydrazon und mit P₄O₁₀ bis zu 50 % Thiophen.

Dehydrierung von (1), R = H, führte zum 1,2-Dithiin (4), das sich wie ein Heteroolefin und nicht wie eine aromatische Verbindung verhält.



Durch UV-Bestrahlung wurde (1), R = COCH₃, in die entsprechenden cis,trans- und trans,trans-Isomere (2) bzw. (3), R = COCH₃, umgelagert, die sich durch Verseifung und Alkylierung zu sterisch einheitlichen Derivaten abwandeln ließen.

(3), R = COCH₃, gewannen wir auch aus 2,3-Dibrombicyclo[4.2.0]octadien durch Umsatz mit K-Thioacetat, Diensynthese mit Acetylen-dicarbonsäureester und Alder-Rickert-Spaltung. Nur das trans,trans-Isomer (3), R = COCH₃, reagiert unter milden Bedingungen mit Dienophilen (Möglichkeit der cisoiden Anordnung der beiden Doppelbindungen); durch Abspaltung von Thioessigsäure konnten die Dienaddukte aromatisiert werden.

Die freien Dimercaptane (1)–(3), R = H, liegen praktisch vollständig als Enthiole und nicht als Thioaldehyde vor.

Nach Gleichgewichtsmessungen ist cis-Bis-(methylthio)-äthylen [1] unterhalb 60°C stabiler als sein trans-Isomer (Versuche mit *R. Kemmler*).

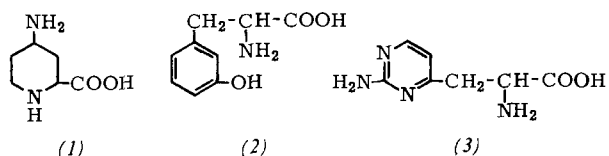
Seltene Aminosäuren in Pflanzen

H.-R. Schütte, Halle

In den letzten Jahren wurden im Pflanzenreich mehrere nicht-proteinogene Aminosäuren gefunden. Unsere Untersuchungen beschäftigten sich mit der 4-Aminopipicolinsäure (1) aus *Strophanthus scandens*, m-Tyrosin (2) aus *Euphorbia myrsinitis* und Tingitanin (3) aus *Lathyrus tingitanus*. Die Struktur der 4-Aminopipicolinsäure wurde durch Überführung in 4-Hydroxypipicolinsäure mit Natriumnitrit sowie durch Synthese bewiesen. 4-Aminopipicolinsäure entsteht in der Pflanze aus Pipicolinsäure über Hydroxypipicolinsäure und wahrscheinlich 4-Ketopipicolinsäure.

Die Struktur von m-Tyrosin wurde durch Oxydationsreaktionen aufgeklärt, bei denen eine m-Hydroxybenzoesäure sowie unter Aufspaltung des Benzolrings Asparaginsäure entsteht.

Die von anderer Seite [2] aus physikalischen Eigenschaften abgeleitete Struktur des Tingitanins haben wir durch Synthese aus 2-Amino-4-chlormethylpyrimidin und Acetaminocyanessigester beweisen können. Die Biosynthese dieser Aminosäure verläuft nach bisherigen Untersuchungen über Asparaginsäure, Lysin, Homoarginin und γ-Hydroxyhomoarginin.



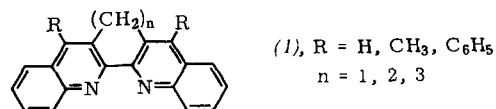
[1] *W. Schroth*, Tetrahedron Letters 1965, 195; dort weitere Zitate.

[2] *E. A. Bell u. R. G. Foster*, Nature (London) 194, 91 (1962).

Zur Komplexchemie überbrückter 2,2'-Bichinolye

E. Uhlemann und Ph. Thomas, Leipzig

Einige neue Verbindungen des Typs (1) wurden synthetisiert und daraus Komplexverbindungen mit verschiedenen Übergangsmetallen dargestellt. In Übereinstimmung mit anderen



Reagentien der „Cuproin“-Reihe traten nur 1:1- und 1:2-Komplexe auf. Kupfer(II)-Komplexe der Verbindungen (1) gehen am Tageslicht spontan in die Kupfer(I)-Komplexe über. Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung hängt von der Temperatur, dem Lösungsmittel und der Intensität des eingestrahlt Lichtes ab.

Die intensiv farbigen Kupfer(I)-Komplexe der Verbindungen (1) mit n = 2 eignen sich für die quantitative photometrische Kupferbestimmung. Sie lassen sich mit Isoamylalkohol extrahieren.

Neben den Substituenten in 4,4'-Stellung hat die Länge der 3,3'-Methylenbrücke einen Einfluß auf die komplexchemischen Eigenschaften (Spektren, Basizitätskonstanten und Komplexstabilitäten) der Verbindungen (1). Die polarographische Reduktion der Kupferkomplexe von (1) verläuft irreversibel und erlaubt nur eine relative Abschätzung von Komplexstabilitäten.

Trennung der Seltenen Erden durch Papierchromatographie mit umgekehrten Phasen

G. Werner, Leipzig

Dinonylnaphthalinsulfonsäure (DNNSS) in einem organischen Lösungsmittel wirkt als flüssiger Kationenaustauscher. Chromatographierpapier kann als Träger dieser organischen Phase dienen, während eine wäßrige Lösung die mobile Phase bildet (umgekehrte Phasen). Mit DNNSS imprägniertes Papier kann zur Trennung der Seltenen Erden verwendet werden. Wählt man nicht-komplexbildende Elutionsmittel, so ist die Trennwirkung gering, da die einzelnen Seltenen Erden etwa gleiche Affinität zur Sulfonsäure haben. Bei der Elution mit Salzsäure betragen die Trennfaktoren benachbarter Erden durchschnittlich 1,04. In Analogie zu den Verhältnissen bei Sulfonsäure-Austauscherharzen werden die leichten Erden fester gebunden als die schweren.

Bei der Verwendung von komplexbildenden Elutionsmitteln (Milchsäure, α-Hydroxyisobuttersäure) werden die Trennfaktoren durch die Stabilitäten der Seltenerdkomplexe bestimmt. Die R_F-Werte lassen sich mit den Verteilungskoeffizienten der DNNSS-Extraktion und des Sulfonsäure-Ionenaustausches sowie den Komplexbildungskonstanten der Seltenen Erden mit den Elutionsmitteln in Beziehung setzen.

Die Seltenen Erden werden in Mengen von 5–20 µg aufgegeben und nach der Elution durch Besprühen mit einer 0,1-proz. alkoholischen, ammoniakhaltigen Lösung von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol entwickelt. Die Flecke verblassen sehr schnell und müssen sofort markiert werden. Je nach den Versuchsbedingungen (Konzentration und pH-Wert des Elutionsmittels) können, mit Ausnahme der Paare Eu/Gd, Tb/Dy und Dy/Ho, unter konstanten Elutionsbedingungen jeweils 4 benachbarte Elemente aus der Reihe Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium und Ytterbium auf einem Chromatogramm getrennt werden. [VB 947]