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

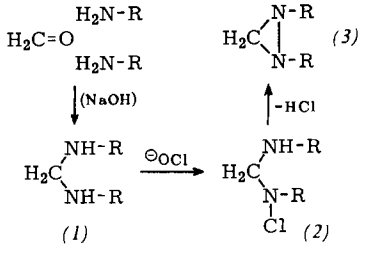
$$\underset{3,83}{1,89\text{–}J} \quad \frac{1,58}{1,79} \quad \underset{3,79}{J\text{–}3,38\text{–}J\text{–}1,89}$$

dessen Elektronenpopulationen $pop_nV = \int g_n D_n(z)dz$ sich mit der axialen Dichte $D_n(z) = \iint |\psi_{1pn}|^2 \rho d\rho d\varphi$ 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.

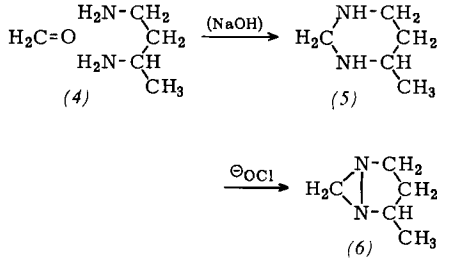
Cyclisierung von 1.1-Diaminoverbindungen

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 alkalischem Medium (2 N NaOH), so bleibt die Reaktion auf der Aminalstufe *(1)* stehen.

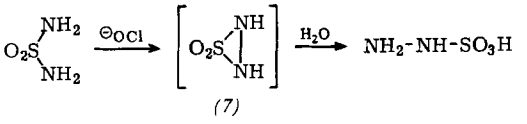


Setzt man dann 1 Mol Natriumhypochlorit zu, so erhält man über die N-Chloraminale *(2)* N.N'-Dialkyldiaziridine *(3)* in guten Ausbeuten. Das 1.3-Diamin *(4)* kondensiert in 2 N NaOH mit Formaldehyd zum cyclischen Aminal *(5)*, welches mit Hypochlorit in 93-proz. Ausbeute zum Diaziridin-Derivat *(6)*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



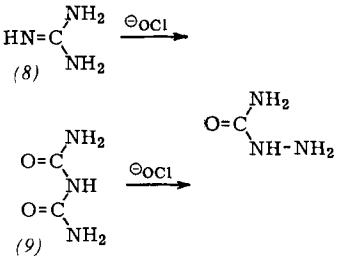
Im Diaziridin *(6)* sind die N-Substituenten in der cis-Stellung fixiert. Die Verbindung hat daher ein für Diaziridine abnorm hohes Dipolmoment von 2,91 D.

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.

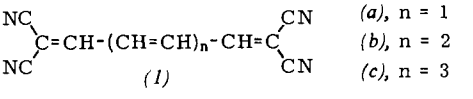
Einwirkung von alkalischem Hypochlorit auf Guanidin *(8)* oder Biuret *(9)* liefert mit 30–40 % Ausbeute Semicarbazid (isoliert als p-Nitrobenzaldehyd-semicarbazon).



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.

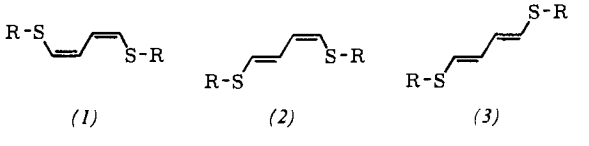
Die Tetracyanpolyene verhalten sich ähnlich wie Tetracyanäthylen: sie geben mit aromatischen Kohlenwasserstoffen farbige π-Komplexe; bei der Umsetzung nach *Diels-Alder* reagieren zwei Mol Dien mit einem Mol Tetracyanpolyen; mit nucleophilen Agentien (Amine, Alkohole) setzen sie sich leicht zu den erwarteten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