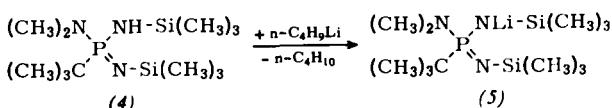
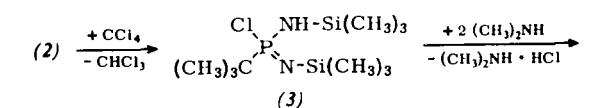


gesetzt werden kann. Dieses läßt sich in guter Ausbeute mit n-Butyllithium unter Bildung des Lithiumamid-Derivates (5) metallieren.

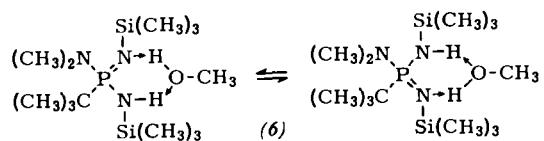


(3): $K_p = 55\text{--}59^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$, $F_p = 11\text{--}12^\circ\text{C}$; $J^{31}\text{PCCH} = 20,4 \text{ Hz}$; Ausbeute 70%.

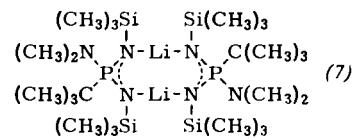
(4): $K_p = 54\text{--}58^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$, $F_p = -26^\circ\text{C}$; $J^{31}\text{PCCH} = 16,3 \text{ Hz}$, $J^{31}\text{PNCH} = 9,1 \text{ Hz}$; Ausbeute 70%.

(5): $F_p = 137\text{--}140^\circ\text{C}$ (sublimiert bei $190\text{--}200^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$); $J^{31}\text{PCCH} = 14,9 \text{ Hz}$, $J^{31}\text{PNCH} = 8,8 \text{ Hz}$.

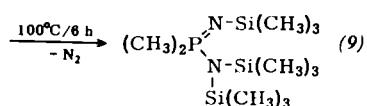
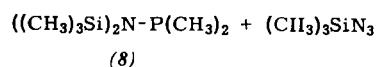
Während (3) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die verschiedenartig gebundenen Trimethylsilyl-Gruppen selbst bei ca. 60°C (in Substanz und Verdünnung) zwei scharfe Signale aufweist, besitzt (4) bei $+35^\circ\text{C}$ nur ein Signal (vermessen in Substanz und in 10-proz. Lösung in CCl_4 oder Benzol), das schwach verbreitert ist. Verdünnt man die benzolische Lösung ungefähr auf das Zehnfache, so treten zwei Trimethylsilyl-Signale (Abstand ca. 9 Hz) auf, die beim Erwärmen oder bei Zusatz von ca. 5 mg Methanol (eine Alkoholyse ist erst bei stärkerer Konzentration zu beobachten) zu einem Signal verschmelzen. Diese Befunde lassen sich am besten so interpretieren, daß bei (4) die Übertragung des Protons (die bei starker Verdünnung zum Stillstand kommt) a) intermolekular durch das eigene Molekül [vgl. Struktur (7); im IR-Spektrum gibt (4) keinen Hinweis (starke Verdünnung) auf fixierte Wasserstoff-Brückenbindungen] und b) durch das Alkohol-Moleköl bewirkt wird (6).



Im Gegensatz zum monomeren (4) liegt das in Äther, CCl_4 und Benzol gut lösliche „Lithiumsalz“ (5) in letzterem dimer (kryoskopische Bestimmung) vor. Sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist für die Trimethylsilyl-Gruppen (auch bei starker Verdünnung) nur ein scharfes Signal auf. Diesen Tatsachen wird am besten Struktur-Vorschlag (7) gerecht.



Versuche, (3) durch Eliminierung von HCl in ein „Phosphin-diimin“ zu überführen oder (5) mit Trimethylchlorsilan zu substituieren, blieben bisher erfolglos.



Setzt man verunreinigtes Bis(trimethylsilyl)amino-dimethylphosphin (8)^[5] (dargestellt aus: $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NNa}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$) mit Trimethylsilylazid um, so erhält man mit 10% Ausbeute das dreifach silylierte Amino-phosphinimin (9) ($K_p = 70\text{--}74^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$; $F_p = 4\text{--}6^\circ\text{C}$).

Ähnlich wie metallorganische Amidine^[6] weist (9) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 35°C für die verschiedenartig gebundenen Trimethylsilyl-Liganden nur ein verbreitetes Signal auf, das bei ca. -20°C zu zwei Signalen aufspaltet (Abstand $\approx 20 \text{ Hz}$ in CDCl_3 ; Flächenverhältnis 2:1).

Eingegangen am 8. Mai 1968 [Z 785]

[*] Doz. Dr. O. J. Scherer und cand. chem. P. Klusmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] Vgl. $C_6H_5P(\text{NHR})_2$ -Verbindungen: A. P. Lane, D. A. Morton-Blake u. D. S. Payne, J. chem. Soc. (London) (A) 1967, 1492.

[2] M. Becke-Goehring u. J. Schulze, Chem. Ber. 91, 1188 (1958).

[3] W. Voskuil u. J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 302 (1963).

[4] $(C_6H_5)_2\text{P}[\equiv\text{NSi}(C_6H_5)_3][\text{NHSi}(C_6H_5)_3]$ wurde als erster Vertreter dieser Verbindungsklasse aus $(C_6H_5)_2\text{PH}$ und $(C_6H_5)_3\text{SiN}_3$ dargestellt: K. L. Paciorek u. R. H. Kratzer, J. org. Chemistry 31, 2426 (1966). Hinweise auf einen Protonen-Austausch fehlen.

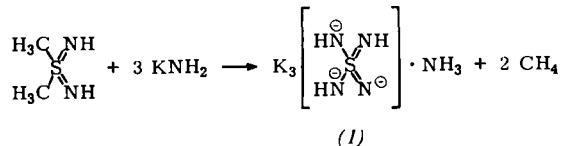
[5] O. J. Scherer, noch unveröffentlicht; vgl. O. J. Scherer u. M. Schmid, Angew. Chem. 76, 144 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 137 (1964); H. Nöth u. L. Meinel, Z. anorg. allg. Chem. 349, 225 (1967); O. Schmitz-Du Mont u. W. Jansen, Angew. Chem. 80, 399 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 382 (1968).

[6] O. J. Scherer u. P. Hornig, Chem. Ber., im Druck.

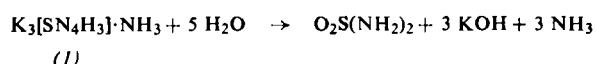
Diamino-schwefeldiimid, das Aza-Analoge der Schwefelsäure^[1]

Von R. Appel und B. Ross^[*]

In der Reihe der isoelektronischen Sauerstoff- und Stickstoff-Verbindungen des Schwefels waren die vollständigen Aza-Analoga der Schwefelsäure und des Schwefeltrioxids noch unbekannt. Wir fanden jetzt, daß sich ein Trikaliumsalz des Diamino-schwefeldiimids durch Behandlung von S,S-Dimethylschwefeldiimid (Sulfodiimin)^[2, 3] mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak gewinnen läßt. Bei der oberhalb 60°C im Autoklaven durchgeföhrten Umsetzung werden beide Methylgruppen quantitativ als Methan abgespalten und durch Aminogruppen substituiert. Diamino-schwefeldiimid fällt dabei in Form seines feinkristallinen, farblosen Kaliumsalzes (1) aus:

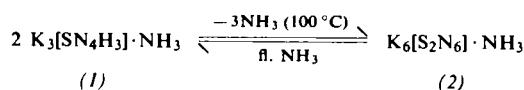


Die Struktur des Tetraazasulfates (1) folgt aus der Synthese, der Elementarzusammensetzung und der im feuchten Stickstoffstrom durchgeföhrten Hydrolyse, bei der 3 mol Ammoniak abgespalten werden und Sulfamid entsteht:

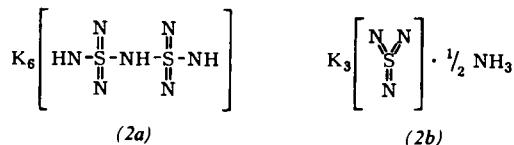


Das zusätzliche NH_3 in Verbindung (1) ist sehr wahrscheinlich als Kristall-Ammoniak und nicht als Ammonium-Ion gebunden. Es läßt sich mit überschüssigem Kaliumamid nicht gegen K^+ austauschen, und von den beiden charakteristischen IR-Absorptionen des NH_4^+ -Ions^[4] bei $3340\text{--}3030 \text{ cm}^{-1}$ und $1480\text{--}1390 \text{ cm}^{-1}$ ist nur die starke NH -Valenzschwingung bei 3220 cm^{-1} vorhanden.

Beim Erhitzen im trockenen N₂-Strom auf 100 °C geht (1) unter Verlust von 1,5 mol NH₃ pro mol in ein gelbes, hoch-explosives und ebenfalls kristallines Pulver über, das mit flüssigem Ammoniak wieder in (1) zurückverwandelt werden kann:



Die Frage, ob es sich bei (2) um das Kaliumditetraazasulfat (2a) oder um das Kaliumsalz des Schwefeltriiimids (2b) handelt, kann noch nicht entschieden werden.



Arbeitsvorschrift:

4 g S,S-Dimethylschwefeldiimid werden mit 8 g KNH₂ in flüssigem NH₃ als Lösungsmittel in einem Stahlautoklaven mit Glaseinsatz 10 Std. auf 80–100 °C erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird unter Inertbedingungen mit flüssigem NH₃ frei von Kaliumamid gewaschen. Diamino-schwefeldiimid (1) ist unter Stickstoff unbegrenzt haltbar, es detoniert auf Schlag und bei Berührung mit Wasser.

Eingegangen am 16. Mai 1968 [Z 787]

[*] Prof. Dr. R. Appel und Dr. B. Ross
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] XXVIII. Mitteilung zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen. – XXVII. Mitteilung: R. Appel u. G. Siegemand, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[2] R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänsgen u. R. Schöllhorn, Chem. Ber. 99, 3108 (1966).

[3] R. G. Laughlin u. W. Yellin, J. Amer. chem. Soc. 89, 2435 (1967).

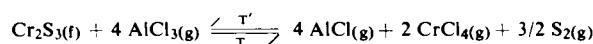
[4] C. N. R. Rao: Chemical Applications of Infrared Spectroscopy. Academic Press, New York, London 1963, S. 341.

Darstellung von Chromthiospinell-Einkristallen mit Hilfe von Transportreaktionen

Von H. D. Lutz und Cs. von Lovász [*]

Nitsche et al.^[1] konnten Thiospinell-Einkristalle, insbesondere Indium- und Galliumthiospinelle, mit Hilfe chemischer Transportreaktionen unter Verwendung von Jod als Transportmittel darstellen. Die Darstellung von Chromthiospinell-Einkristallen, die wir für elektrische Untersuchungen an Thiospinell-Halbleitern^[2] benötigten, ist auf diesem Wege nicht möglich, da Chromsulfide im Gegensatz zu Chromchlorid mit Halogenen nicht transportiert werden, offensichtlich weil die Reaktionsentropie der entsprechenden Gasphasenreaktion negativ ist.

Chromsulfide und Chromthiospinelle lassen sich jedoch mit wasserfreiem Aluminiumchlorid transportieren:



Neben verschiedenen Chromsulfid-Modifikationen, z. B. Cr₂S₃ als 10 mm große hexagonale Blättchen, erhielten wir folgende Chromthiospinelle in Form schwarzer Oktaeder (Kantenlänge 1 mm):

MnCr₂S₄ 1000 → 900 °C
ZnCr₂S₄ 1000 → 850 °C
CdCr₂S₄ 1000 → 800 °C

FeCr₂S₄, CoCr₂S₄, CuCr₂S₄, HgCr₂S₄ konnten mit AlCl₃ nicht transportiert werden.

In 10 cm langen, evakuierten Quarzampullen wurden 2 g Substanz zusammen mit 0,2 g wasserfreiem AlCl₃ – die Ampullen wurden in einem Trockenkasten gefüllt – etwa 80 Std. in einem Temperaturgradientenofen erhitzt.

Eingegangen am 20. Mai 1968 [Z 788]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. D. Lutz und Dipl.-Chem. Cs. v. Lovász
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Str. 47

[1] R. Nitsche, Physics Chem. Solids 17, 163 (1960); J. A. Beun, R. Nitsche u. M. Lichtensteiger, Physica 26, 647 (1960).

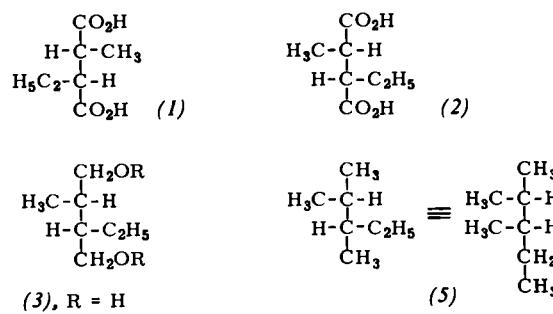
[2] H. D. Lutz u. K. Grendel, Z. anorg. allg. Chem. 337, 30 (1965).

Die absolute Konfiguration der (–)-threo-3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure^[1]

Von H. Brockmann jr. und D. Müller-Enoch [*]

Durch Vergleich der molaren optischen Drehungen von Anhydriden mono- und di-alkylsubstituierter Bernsteinsäuren wurde kürzlich die (2R,3R)-Konfiguration für (+)-threo-3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure (1) und damit die absolute Konfiguration des Bacteriochlorophylls abgeleitet^[2]. Wir haben nun die (2S,3S)-Konfiguration von (–)-threo-3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure (2) auf chemischem Wege dadurch bewiesen, daß wir (2) durch totale Reduktion in (3S)-(–)-2,3-Dimethylpentan (5) übergeführt haben, dessen absolute Konfiguration bekannt ist^[3].

(2), Fp = 66–68 °C, $[\alpha]_D^{20} = -17.8^\circ$, c = 2,5 in Wasser, entsprechend 68% optischer Aktivität, wurde mit Lithiumalanat in Äther zum Diol (3) reduziert, das mit p-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin bei 0 °C zum Ditosylat (4) umgesetzt wurde; Ausbeute 53%, bezogen auf (2). Kristallisation von (4) aus Äthanol lieferte mehrere Fraktionen mit unterschiedlicher optischer Aktivität, $[\alpha]_D^{20} = -2.1$ bis -2.9° , und verschiedenen Schmelzpunkten (56 bis 60 °C). Zur weiteren Reduktion diente ein teilweise öliges Präparat, $[\alpha]_D^{20} = -3.2^\circ$, c = 2,5 in Chloroform. Es wurde mit Lithiumalanat in n-Butyläther umgesetzt und das entstandene (5) nach Zerstören von überschüssigem Lithiumalanat mit Schwefelsäure zusammen mit etwas Lösungsmittel abdestilliert. Nach Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure und Destillation über Natrium erhielten wir schwach nach Benzin riechendes (5) mit 31% Ausbeute, Kp = 87 °C, $[\alpha]_D^{20} = -7.8^\circ$, c = 2,5 in Chloroform.



Im Vergleich zu der von Freudenberg^[3] für den optisch reinen Kohlenwasserstoff angegebenen Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -11.4^\circ$ entspricht unser Drehwert einer optischen Aktivität von

[*] Dr. H. Brockmann jr. und cand. chem. D. Müller-Enoch
Institut für Molekulare Biologie, Biochemie und Biophysik
3301 Stöckheim über Braunschweig, Mascheroder Weg 1, und
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
33 Braunschweig, Schleinitzstraße