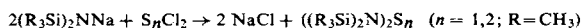
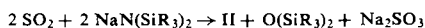


bes Öl,  $K_{p24}$  73 bis  $74^\circ\text{C}$ ; daneben war u. a. Tris-(trimethylsilyl)-amin,  $\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ , entstanden. Aus den Ansätzen mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  ließ sich das Dischwefel(I)-tetrakis-(trimethylsilyl)-diamid,  $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{N}\cdot\bar{\text{S}}-\bar{\text{S}}-\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ , gelbliches Öl,  $K_{p0,5}$  115 bis  $116^\circ\text{C}$ , abtrennen. Die erwarteten Reaktionen



spielen jedoch nur eine untergeordnete Rolle (10 %).

II entstand ferner bei der stöchiometrisch verlaufenden Umsetzung von  $\text{SO}_2$  mit I, aber auch hier nur in geringer Ausbeute. Neben der Reaktion



laufen eine verstärkte Bildung von Hexamethyldisiloxan und die Reduktion des  $\text{SO}_2$  zu Sulfid einher.

Eingegangen am 15. Dezember 1961 [Z 197]

[1] 15. Mitt. über Si-N-Verbindungen.

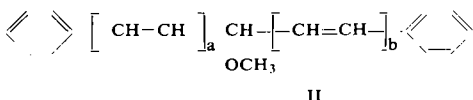
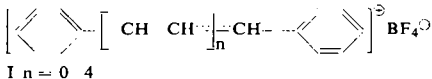
[2] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

## Über Polymethin-carbeniat-Salze

Von Doz. Dr. K. Hafner und Dr. K. Goliasch

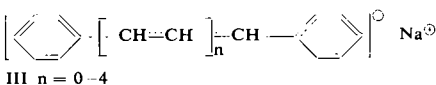
Chemisches Institut der Universität Marburg/L.

Kürzlich berichteten wir über Polymethin-carbonium-Salze des Typs I [1]. Die entspr. bisher z. T. unbekannt, tieffarbigen Polymethin-carbeniat-Salze III wurden durch Spaltung der aus den sek. Alkoholen [1] durch Umsetzung mit Methanol zugänglichen Polyenäther II mit metallischem Natrium dargestellt.



$a = 0; b = 0$  ( $K_{p0}$  270– $271^\circ\text{C}$  [2])  $a = 2; b = 1$  ( $K_{p0,8}$   $203^\circ\text{C}$ )  
 $a = 1; b = 0$  ( $K_{p11}$  178– $180^\circ\text{C}$  [3])  $a = 2; b = 2$  ( $K_{p0,8}$  223– $225^\circ\text{C}$ )  
 $a = 2; b = 0$  ( $K_{p0,8}$  185– $186^\circ\text{C}$ )

Die Polyenäther sind sauerstoff- und lichtempfindlich, ihre thermische Stabilität nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab, die der Polymethin-carbeniat-Salze zu.



Die Salze können bei Zimmertemperatur in Stickstoff-Atmosphäre dargestellt werden, sind jedoch längere Zeit nur bei  $-60^\circ\text{C}$  haltbar. Gegenüber Sauerstoff, Kohlendioxyd und Luftfeuchtigkeit sind sie außerordentlich empfindlich [4].

n	Farbe der Festsubstanz	Farbe in Lösung	$\lambda_{\text{max}}$ [m $\mu$ ] in Äther; $20^\circ\text{C}$
0 [5]	gelborange	orange	501
1 [3]	rot	weinrot	535
2	violettrot	rot	568
3	blau, grün-glänzend	blau	600
4	blauschwarz	tiefblau	635

Tabelle 1. Farbe und langwelliges Absorptionsmaximum der Carbeniat-Salze III

Die Absorptionsmaxima im sichtbaren Bereich (Tabelle 1) werden bei Verlängerung der Kette um eine C=C-Bindung um durchschnittlich 33 m $\mu$  bathochrom verschoben (empirische Regel:  $\lambda_{\text{max}} = 501 + 33 \cdot n$ ; n = Anzahl der C=C-Doppelbindungen). Die Hydrolyse der Salze führt zu den ihnen zugrunde liegenden ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die ihrerseits mit Alkalimetallen unter Rückbildung der Carbeniat-Salze III reagieren.

Eingegangen am 27. Dezember 1961 [Z 191]

[1] K. Hafner u. H. Pelster, Angew. Chem. 73, 342 (1961).

[2] St. v. Konstanecki u. V. Lampe, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 4019 (1906).

[3] E. Bergmann u. T. Ukai, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 54 (1933).

[4] Anm. b. d. Korr.: Über Polymethin-carbeniat-Salze mit quasi-aromatischen Anionen an Stelle der Phenylreste in III berichteten inzwischen auch Ch. Jutz u. H. Amschler, Angew. Chem. 73, 806 (1961).

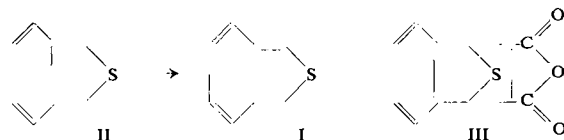
[5] K. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 473, 18 (1929).

## Synthese von Isothionaphthen [1]

Von Prof. Dr. Roland Mayer, cand.-chem. H. Kleinert, Dipl.-Chem. Swetla Richter und Dr. K. Gewalt

Institut für Organische Chemie der T. U. Dresden

Wir haben das unsubstituierte Isothionaphthen (I) aus dem bekannten II durch katalytische Dampfphasendehydrierung an Pd-Kohle bei  $330^\circ\text{C}$  unter völligem Ausschluß von Sauerstoff in 65-proz. Ausbeute dargestellt.



I ist eine in farblosen Blättchen kristallisierende, durch Vakuumsublimation zu reinigende und dann bei 50 bis  $51^\circ\text{C}$  schmelzende, intensiv nach Naphthalin riechende Verbindung, die unter Stickstoff bei  $-30^\circ\text{C}$  nur einige Tage haltbar ist.

In Gegenwart eines Stabilisators ist I in Lösung beständig. Für I sind Additionsreaktionen am 5-Ring unter Ausbildung des benzoiden Systems charakteristisch: So wird Maleinsäureanhydrid zu III (Fp 153– $154^\circ\text{C}$  aus Benzol;  $\lambda_{\text{max}}$  in Methanol: 205, 270, 280 m $\mu$ ) addiert, aus dem durch Natriumhydroxyd-Schmelze Naphthalin-2,3-dicarbonsäure entsteht. Die Verbrennungswärme ließ sich infolge der Zersetzlichkeit von I nicht bestimmen. Im IR-Spektrum von I fallen typische Banden bei  $3110 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $875 \text{ cm}^{-1}$  auf. Hauptmaxima im UV-Spektrum (in Methanol, Angaben in m $\mu$  und log  $\epsilon$ ): 215 (4,84), 290 (3,97), 303 (4,06).

Eingegangen am 28. Dezember 1961 [Z 192]

[1] 7. Mitteil. über Schwefel-Heterocyclen; 6. Mitteil.: R. Mayer u. H. Russ, Chem. Ber. 95, im Druck (1962).

## Dünnschicht-Chromatographie von Peptid-Zwischenprodukten

Von Dr. P. Schellenberg

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der T. H. Stuttgart

Mit Morin (3.5.7.2'.4'-Pentahydroxy-flavon) [1] können N-geschützte Aminosäure- und Peptid-Derivate auf Kieselgel-Dünnschicht-Chromatogrammen schnell, bequem und zuverlässig nachgewiesen werden. Die getrockneten Chromatogramme werden mit einer 0,05-proz. Lösung von Morin in Methanol besprüht und 2 min auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Unter der