

Ionen in die in der Schmelze vorhandenen Hohlräume eingebaut werden. (Das Molvolumen für reines SiO_2 -Glas beträgt $27,30 \text{ cm}^3$.) Nimmt man an, daß die He-Löslichkeit nur vom Hohlräumvolumen abhängig ist, dann muß die beobachtete Abnahme der Löslichkeit dem Volumen der zusätzlichen Li^+ -Ionen entsprechen, d. h. man kann aus der Löslichkeitsabnahme den Ionenradius des Li^+ -Ions berechnen. Mit einer Abnahme der He-Löslichkeit von $k_1 \text{MV}_1 - k_2 \text{MV}_2 = 0,140 \text{ cm}^3$ und einer Zunahme von $0,749 \cdot 10^{-3} \text{ Li}^+$ -Ionen (pro Molvolumen) ergibt sich für das Li^+ -Ion ein Ionenradius von $0,76 \text{\AA}$, der in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben über den Li^+ -Ionenradius steht, was obige Annahme über den Mechanismus der He-Löslichkeit bestätigt und Aussagen über das Hohlräumvolumen der Glasschmelzen erlaubt.

Über die Meßmethode und weitere Messungen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Eingegangen am 4. Dezember 1961 [Z 188]

[1] J. O'M. Bockris, J. W. Tomlinson u. J. L. White, Trans. Far. Soc. 52, 299 (1956).

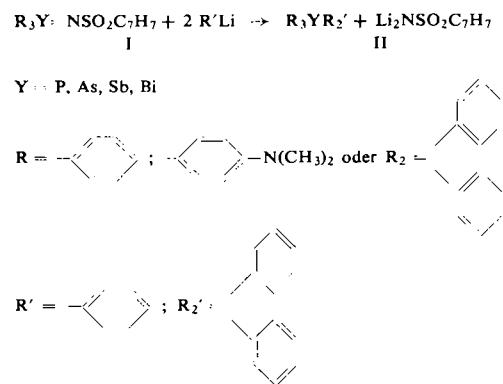
Pentaaryl-Derivate der Elemente der 5. Hauptgruppe

Von Prof. Dr. G. Wittig und Dr. D. Hellwinkel

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Die Phosphoran-Synthese von *G. Wittig* und *E. Kochendörfer*, die auf der Umsetzung von Triarylphosphinphenylimin-Derivaten mit zwei Äquivalenten Aryllithium beruht [1], lässt sich nicht auf die Arsen-Reihe übertragen, da Triphenylarsin und Analoge mit Phenylazid nicht reagieren.

Man stellte fest, daß sich auch Triphenyl-p-toluolsulfonylimin-Derivate (I), die bei Einwirkung von Chloramin T auf Triphenylarsin und Analoge entstehen [2], in guter Ausbeute zu den zugehörigen Pentaaryl-Verbindungen II umsetzen lassen.



Über die Chemie der Bis-diphenyl-phenyl-phosphorane [1], -arsorane und -stiborane wird eine umfassende Veröffentlichung vorbereitet. Eingesandt am 12. Dezember 1961. [Z 181]

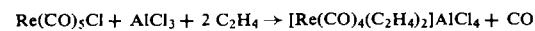
[1] G. Wittig u. E. Kochendörfer, *Angew. Chem.* 70, 506 (1958).
 [2] F. G. Mann u. E. L. Chaplin, *J. chem. Soc. (London)* 1937, 530, 535.

Rhenium(I)-tetra-carbonyl-di-äthylen-Kation

Von Prof. Dr. E. O. Fischer und Dr. K. Öfele

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Im Anschluß an unsere Arbeiten über bisher unbekannte Äthylen- π -Komplexe mit Mn [1], Fe [2], Mo [2], W [2] und Cr [3] erhielten wir als ersten solchen Komplex mit Rhenium unter ~ 250 atm C₂H₄-Druck bei 45 °C in Cyclohexan gemäß



das farblose, diamagnetische $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^{+}$ -Kation, das bei der Hydrolyse als schwerlösliches Hexafluorophosphat abgefangen wurde. Das aus Aceton/Äther umkristallisierte, durch Totalanalyse gesicherte Komplexsalz $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]\text{PF}_6$ zeigt im IR-Spektrum CO-Banden bei 2146, 2053 und 2016 cm^{-1} , sowie die $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Schwingung bei 1539 cm^{-1} gegenüber 1541 cm^{-1} (Korr.) [1b] bei $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{C}_2\text{H}_4]\text{AlCl}_4$. Das in D_2O gelöste Kation gibt nur ein Protonensignal bei $\tau = 6,6$ (TMS als äußerer Standard) [4]. Wir schließen auf einen oktaedrischen $\text{Re}(\text{l})$ -Durchdringungskomplex, bei dem gemäß den drei auftretenden CO-Banden cis-Stellung der π -gebundenen C_2H_4 -Liganden vorliegen muß [5].

Da sich trans-PtCl₂(C₂H₄)₂ [6] bereits oberhalb $\sim 6^{\circ}\text{C}$ zerstetzt, liegt hier erstmals ein stabiler Di-äthylen-metallkomplex vor.

Eingegangen am 12. Dezember 1961 [Z 180]

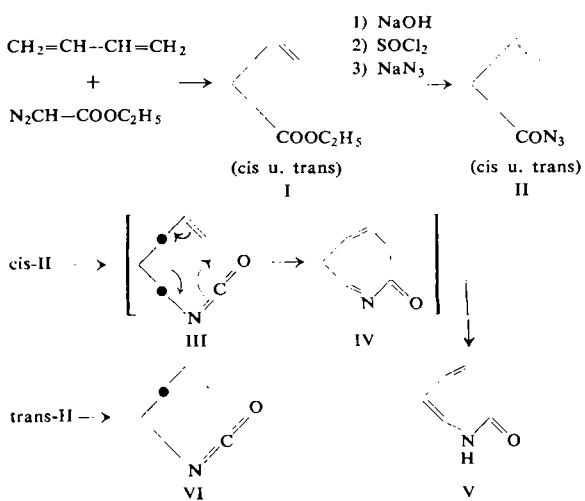
- [1] a) *H. P. Kögler u. E. O. Fischer*, *Z. Naturforsch.* **15b**, 676 (1960); b) *E. O. Fischer u. K. Öfele*, *Angew. Chem.* **73**, 581 (1961).
 - [2] *E. O. Fischer u. K. Fichtel*, *Chem. Ber.* **94**, 1200 (1961).
 - [3] *E. O. Fischer u. P. Kuzel*, *Z. Naturforsch.* **16b**, 475 (1961).
 - [4] Untersuchungen von *H. Keller*.
 - [5] Untersuchungen von *H. P. Fritz*.
 - [6] *J. Chatt u. R. G. Wilkins*, *J. chem. Soc. (London)* **1952**, 2622.

Umlagerung eines Cyclopropan-Derivats in eine heterocyclische Siebenring-Verbindung

Von Prof. Dr. Emanuel Vogel und Dipl.-Chem. R. Erb
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

cis-1,2-Divinylcyclopropan isomerisiert sich bereits bei seiner Bildung (80 °C) unter Cope-Umlagerung zum Cycloheptadien-(1,4) [1], während das trans-Isomere erst beim Erhitzen auf 190 °C in Cycloheptadien-(1,4) übergeht [2], da es die sterischen Voraussetzungen für den cyclischen Übergangszustand der Cope-Umlagerung nicht erfüllt. Die Vermutung lag nahe, daß Cyclopropan-Verbindungen, die sich vom cis-1,2-Divinylcyclopropan durch Ersatz einer Vinylgruppe gegen eine andere Doppelbindungsfunction, z. B. $-N=C-O$, $>C-N$ oder $>C=O$, ableiten, eine der Cope-Umlagerung analoge Valenzisomerisierung einzugehen vermögen.

Die Umsetzung von Diazoessigsäureäthylester (1 Mol) mit überschüssigem Butadien (6 Mol) bei 100–110°C (8 Std.) liefert mit 80-proz. Ausbeute 2-Vinylcyclopropan-carbonsäureäthylester (I), cis-: trans-Form = 45:55. Das Gemisch wurde in cis- und trans-2-Vinylcyclopropan-carbonsäureazid (II) übergeführt und die Azide bei 80°C in Benzol dem Curtius-Abbau unterworfen. Dabei entstanden zwei Produkte der Zusammensetzung C_6H_7ON : eine feste Substanz (V), $F_p = 48–50^\circ C$ (32 % bezogen auf die Gesamtmenge der isomeren Säurechloride), und eine Flüssigkeit (VI), $Kp_{165} = 85–86^\circ C$, $n_{D}^{20} = 1.4630$ (33 %).



Das IR-Spektrum von V zeigt eine lactamartige Amidgruppe sowie konjugierte C=C-Bindungen, jedoch keine Vinylgruppe und deutet demzufolge auf ein ungesättigtes Siebenring-Lactam. Dies wurde durch katalytische Hydrierung bestätigt: V nimmt mit Platin in Essigester zwei Mol Wasserstoff auf und geht in Caprolactam über. Die Lage der Doppelbindungen im Lactam beweisen IR- und UV-Spektrum, $\lambda_{\text{max}} \approx 255 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 3,69$) in Methanol, sowie das magnetische Kernresonanzspektrum (Nachbarschaft der CH_2 -Gruppe zur Carbonylgruppe).

Die somit als 1-Aza-cycloheptadien-(4.6)-on-(2) erkannte Substanz V entsteht offensichtlich durch Valenzisomerisierung des thermolabilen *cis*-2-Vinylcyclopropyl-isocyanats (III) zum 1-Aza-cycloheptadien-(4.7)-on-(2) (IV) und prototrope Umlagerung [3]. Versuche, V in das bisher unbekannte Azepin bzw. dessen Derivate umzuwandeln, sind im Gange. Für das flüssige Isomere VI wurde durch IR-Spektrum und magnetisches Kernresonanzspektrum die Struktur eines 2-Vinylcyclopropyl-isocyanats bewiesen. Da V als Umlagerungsprodukt von III anzusehen ist, muß VI die trans-Konfiguration zukommen. trans-2-Vinylcyclopropyl-isocyanat ist thermisch bemerkenswert stabil. Selbst durch zweistündiges Erhitzen auf 200 ° wird es nur geringfügig polymerisiert.

Eingegangen am 18. Dezember 1961 [Z 186]

[1] E. Vogel, K.-H. Ott u. K. Gajek, Liebigs Ann. Chem. 644, 172 (1961).

[2] E. Vogel, *Angew. Chem.* 72, 4 (1960).

[3] Über eine ähnliche Valenzisomerisierung berichteten kürzlich *W. von E. Doering u. M. I. Goldstein*, *Tetrahedron* 5, 53 (1959).

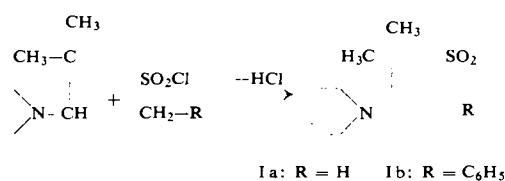
Abfangen von Sulfenen durch Cycloaddition an Enamine

Von Doz. Dr. G. Opitz und Dr. H. Adolph

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Eine Privatmitteilung von *G. Stork* und *I. J. Borowitz* über die Reaktion von Mesylchlorid mit 1 Morpholino-cyclopenten, -cyclohexen bzw. -propen in Gegenwart von Triäthylamin regt uns an, eigene Ergebnisse mitzuteilen [1].

Wir fanden, daß die aus aliphatischen Sulfochloriden R_2CHSO_2Cl und Triäthylamin primär entstehenden Sulfene R_2CSO_2 mit Enaminen durch Cycloaddition substituierte 3-Amino-trimethylsulfone bilden.



Läßt man bei Raumtemperatur in Äther Mesylchlorid zum Gemisch von Triäthylamin und 1-Pyrrolidino-isobutzen tropfen, so fällt sofort Triäthylamin-hydrochlorid aus. Aus dem Filtrat gewinnt man 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-trimethylen-sulfon (Ia, Ausb. 80 %, Fp 68 °C, Molgew. ber. 203, gef. 199). Analog erhält man aus 1-Pyrrolidino-isobutzen, 1-Piperidino-

| Trimethylensulfon | Fp [°C] | % Ausb. |
|--|-------------------|---------|
| 2,2-Dimethyl-3-pyrrolidino-4-phenyl- (Ib) | 161 [*] | 70 |
| 2-Methyl-3-piperidino- | Kp 0,001 121 [**] | 90 |
| 2-Äthyl-3-morpholino- | 114 | 83 |
| 2-Äthyl-3-morpholino-4-phenyl- | 170 | 65 |
| 2-Propyl-3-piperidino-4-äthyl- | | 88 |

[*] Mol.-Gew. ber. 279, gef. 260.

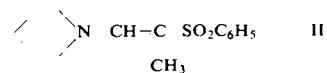
[**] Hydrochlorid Fp 210 °C, Pikrat Fp 190 °C, Methojodid Fp 164 °C

Tabelle 1.

propen, 1-Morpholino-buten bzw. 1-Piperidino-penten und Methan-, Propan- bzw. Toluol- ω -sulfochlorid die in Tabelle 1 aufgeführten Trimethylensulfon-Basen.

Die analytischen, spektroskopischen und chemischen Be funde, z. B. die Übereinstimmung der Base aus 1-Piperidinopenten und Propansulfochlorid mit der Base aus 1-Piperidinobuten und Butan-sulfochlorid, sind im Einklang mit der cyclischen β -Aminosulfon-Struktur I. Die isomere cyclische α -Aminosulfon-Struktur und die vinyloge Sulfonsäureamid-Struktur (analog II) scheiden wegen des Ausbleibens der für diese Stoffklassen charakteristischen Reaktionen (säure Hydrolyse, Reduktion mit Ameisensäure, Bildung von Immoniumsalzen) und wegen des Fehlens einer C—C-Bande im IR-Spektrum aus.

Dagegen entsteht unter gleichen Bedingungen aus 1-Piperidino-propen und Benzolsulfochlorid in 66 % Ausbeute das vinyloge Sulfonsäureamid II (Fp 107 °C), das im IR-Spektrum



trum eine starke C-C-Bande bei 1620 cm^{-1} und im UV-Spektrum $\lambda_{\text{max}} = 282\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 15300$) zeigt. Es wird durch Ameisensäure glatt zu 1-Piperidino-2-benzolsulfonyl-propan (Hydrochlorid Fp 221°C) reduziert und durch 2 n HCl zu 2-Benzolsulfonyl-propionaldehyd hydrolysiert.

Eingegangen am 27. Dezember 1961 [Z 190]

[1] Vgl. Dissertation *H. Adolph*, Tübingen 1959.

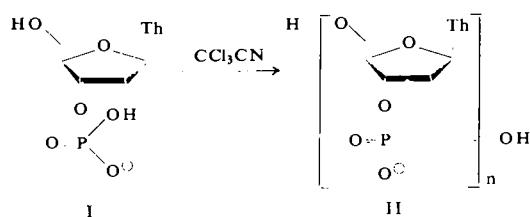
Oligonucleotid-Synthese mit Trichloracetonitril

Von Prof. Dr. F. Cramer, Dr. H. J. Baldauf
und cand. ing. H. Küntzel

Institut für organische Chemie,
Technische Hochschule Darmstadt

Trichloracetonitril als Reagens zur Veresterung von Phosphorsäuren [1] kann zur Darstellung von Oligonucleotiden der Thymidylsäure (I) verwendet werden.

Bei der direkten Polykondensation von I (0,025 mMol I als Pyridinium-Salz; 0,5 mMol CCl_3CN in Dimethylformamid; 72 h bei 50 °C) erhielten wir ein Gemisch, aus dem sich chromatographisch $40 \pm 4\%$ Oligomere abtrennen ließen [2]. Zwischenprodukt bei der Polykondensation ist das Di-3'-thymidyl-pyrophosphat [3]. Außerdem entstehen Thymidin-3',5'-cyclophosphat und dimeres Cyclonucleotid.



Eine schrittweise Synthese gelang auf folgende Weise: 5'-O-Trityl-thymidin-3'-phosphorsäure (Na-Salz) wurde mit Thymidin-3'- β -cyanäthylphosphorsäure [4] zu Trityl-TpTp-cyanäthyl (III) [5] kondensiert (0,5 mMol beider Komponenten; 10 mMol Trichloracetonitril in wasserfreiem Pyridin; 75 °C; 24 Std.; 40 % Ausbeute). Durch Detritylierung (80-proz. Essigsäure, 20 min bei 100 °C) und Abspaltung der β -Cyanäthylgruppe (9 N Ammoniak, 60 min bei 60 °C) wurde das freie Dinucleotid (II, n = 2) erhalten.

III ermöglicht die weitere schrittweise Synthese: Essigsäure spaltet die Tritylgruppe ab und legt das alkoholische OH