

Die in der Tabelle angeführten Ausbeuten wurden bei Testreaktionen mit kleinen Ansätzen erreicht. Sie erheben keinen Anspruch auf Maximalausbeuten und sind stark abhängig von der Konzentration der Diazoverbindung. Bei der Reaktion mit Benzalchlorid oder Benzalbromid wurden sämtliche Komponenten in Hexan während 12 h auf 70 °C erwärmt. Beiprodukte sind Azin (ungef. 20 % d.Th.) und polymeres Material.

Eingegangen am 10. Januar 1962 [Z 207]

[*] Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

[1] I. Hine, J. Amer. chem. Soc. 72, 2438 (1950).

[2] W. E. Parham u. F. C. Loew, J. org. Chemistry 23, 1705 (1958).

[3] H. Biltz, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 1952 (1893).

[4] H. Staudinger u. I. Siegwart, Helv. chim. Acta 3, 847 (1920).

[5] E. E. Harris u. G. B. Frankforter, J. Amer. chem. Soc. 48, 3144 (1926).

[6] E. D. Bergmann, A. Heller u. H. Weiler-Feilchenfeld, Bull. Soc. chim. France 1959, 634.

Reaktion von Tetracarbonylferrat(-II) mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure

Von Prof. Dr. W. Hieber und Dr. H. Beutner

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der T. H. München

Bei der Einwirkung von hydroxylamin-O-sulfonsaurem Alkali auf eine wäßrig-alkalische Tetracarbonylferrat-Lösung fällt bei 0 °C augenblicklich eine feinkristalline, gelbe Substanz aus, der nach Analyse die Summenformel $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{NH}_3$ zukommt. Nach den für Hydroxylamin-O-sulfonsäure sonst beobachteten Reaktionsweisen, wobei speziell dem NH-Radikal eine bedeutende Rolle zugeschrieben wird [1], ist folgender Reaktionsverlauf anzunehmen:



Danach erscheint es naheliegend, das Reaktionsprodukt zunächst als Hydrogenisentetracarbonylamid, $\text{HFe}(\text{CO})_4\text{NH}_2$, anzusprechen. Die in Benzol und polaren Mitteln gut, in Petroläther sowie in Wasser mäßig lösliche, nur unterhalb 0 °C beständige Verbindung sublimiert im Vakuum bei 40 °C unter beträchtlicher Zersetzung in großen, durch Spuren Zersetzungprodukte rubinrot gefärbten, jedoch nach Analyse und IR-Spektrum mit dem Ausgangsprodukt identischen Kristallen. Die Substanz ist diamagnetisch und der Molekulargewichtsbestimmung zufolge monomer. Das IR-Spektrum (W. Beck) zeigt neben den intensiven C=O-Absorptionen zwei scharfe N-H-Valenzschwingungen bei 3399 und 3327 cm^{-1} . Zwei Bändern bei 1623 und 1256 cm^{-1} dürften antisymmetrische und symmetrische NH_3 -Deformationsschwingungen darstellen, wie ein Vergleich mit den entsprechenden Absorptionsstellen der von H. Behrens und W. Kleck [2] untersuchten Verbindung $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ (bei 1602 und 1214 cm^{-1}) zeigt. Demnach handelt es sich bei der Substanz um eine echte NH_3 -Koordinationsverbindung, nämlich Tetracarbonylamin-eisen(0), $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{NH}_3$. Es liegt ein echtes Substitutionsprodukt von Eisenpentacarbonyl vor, dessen Struktur als Betain-Form von

$\text{HFe}(\text{CO})_4\text{NH}_2$ gemäß $(\text{CO})_4\text{Fe} \cdot \text{NH}_3$ mit seiner Sublimierbarkeit und Wasserlöslichkeit im Einklang steht. Die Verhältnisse entsprechen damit denen der Hydroxylamin-O-sulfonsäure, die nach neueren, insbesondere IR-Untersuchungen [3] ebenfalls die Betainstruktur $\text{H}_3\text{N}^+ \text{O}^- \text{SO}_3^-$ besitzt.

Eingegangen am 15. Januar 1962 [Z 209]

[1] R. Appel, W. Büchner u. G. Guth, Liebigs Ann. Chem. 618, 53 (1958) und dort zit. Lit.

[2] H. Behrens u. W. Kleck, Z. anorg. allg. Chem. 292, 151 (1957).

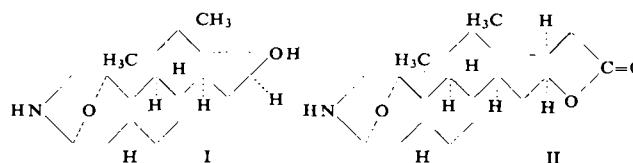
[3] U. Wannagat u. P. Pfeiffenschneider, Z. anorg. allg. Chem. 297, 151 (1958).

Konstitution und Konfiguration des Samandaridins

Von Dr. G. Habermehl

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Aus dem Hautdrüsensekret des Feuer- und Alpensalamanders (*Salamandra maculosa* bzw. *atra* Laur.) konnten C. Schöpf u. Mitarbb. das Hauptalkaloid Samandarin $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{NO}_2$ (I) [1] sowie 6 Nebenalkaloide isolieren [2]. Unter diesen befinden sich das Samandaron (I; CO statt CHO) und das Samandarin $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NO}_3$, dessen Struktur jetzt geklärt werden konnte. Chemisch war bereits eine sekundäre Aminogruppe und ein γ -Lactonring (Bande bei 1760 cm^{-1}) bewiesen worden [3]. Eine Doppelbande bei 830 und 840 cm^{-1} weist auf einen Oxazolidinring. Aus der röntgenographischen Untersuchung des Samandarin-hydrobromids [4] ergibt sich die Konstitution (II).



Auch die Konfiguration läßt sich aus der zweidimensionalen Elektronendichtheprojektion ableiten. Molekülmodelle zeigen, daß mit dieser nur die in Formel II wiedergegebene Verknüpfung der Ringe in Einklang steht. Samandarin besitzt also, wie das Samandarin, das für Naturstoffe neuartige Grundgerüst des 3-Aza-A-homo-5 β -androstans.

Eingegangen am 15. Januar 1962 [Z 202]

[1] E. Wölfel, C. Schöpf, G. Weitz u. G. Habermehl, Chem. Ber. 94, 2361 (1961).

[2] C. Schöpf, Experientia 17, 285 (1961).

[3] C. Schöpf u. K. Koch, Liebigs Ann. Chem. 552, 37 (1942).

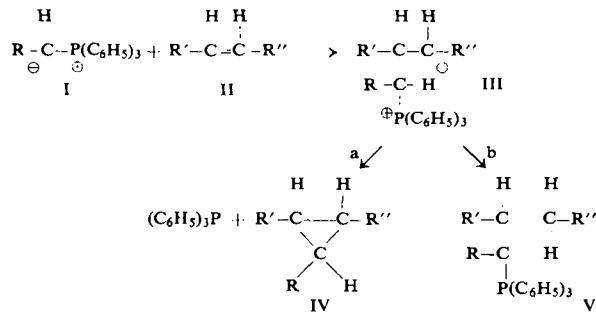
[4] Die Arbeit wird ausführlich in Chem. Ber. veröffentlicht.

Reaktion von Triphenylphosphin-alkylenen mit aktivierten Doppelbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. F. Seng

Organisch-chemisches Institut der T. H. München

Triphenylphosphin-alkylene (I) reagieren mit Verbindungen, die aktivierte Doppelbindungen besitzen (II):



Das polare Anlagerungsprodukt III vermag sich in zwei Weisen zu stabilisieren: 1. Durch Bildung eines Cyclopropan-Derivates (IV) unter Abspaltung von Triphenylphosphin (Weg a), wie dies in einem Fall bei der Umsetzung von Triphenylphosphin-butyle mit 9-n-Butylen-fluoren schon einmal beobachtet wurde [1]. 2. Durch Protonenwanderung, wobei praktisch eine Michael-Addition von I an II zu einem neuen Ylid (V) erfolgt (Weg b). Unsere bisherigen Untersuchungen lassen schließen, daß bei Verwendung von Phosphinalkylenen mit R = Alkyl bzw. Gruppen mit + I-Effekt der Weg a bevorzugt wird, während resonanzstabilisierende Gruppen mit -I-Effekt die Reaktion weitgehend nach dem Weg b ablaufen lassen.

So erhielten wir aus Crotonsäure-äthylester (II, $R' = \text{CH}_3$, $R'' = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$) und Triphenylphosphin-äthylen (I, $R = \text{CH}_3$) 1,2-Dimethyl-cyclopropan-carbonsäureäthylester-3 (IV, $R = R' = \text{CH}_3$, $R'' = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Ausb. 91 %) vom K_p 167 °C und Triphenylphosphin (Weg a) und aus Benzoylacrylsäuremethylester (II, $R' = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R'' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$) und Triphenylphosphin-carbomethoxymethylen (I, $R = \text{CO}_2\text{CH}_3$) das Triphenylphosphin-[(1-carbomethoxy-2-benzoyl)-äthyl]-carbomethoxymethylen (V, $R = R' = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R'' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$, Ausb. 92 %) vom F_p 187 °C (Weg b).

Eingegangen am 22. Januar 1962 [Z 205]

[1] R. Mechoulam u. F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. 80, 4386 (1958).

Pentamethyl-cyclopentadienyl-titantrichlorid

Von Dr. H. Röhl, Dr. E. Lange, Dr. Th. Gößl und Dr. G. Roth

Chemische Werke Hüls AG., Anorganische Abteilung Marl, Krs. Recklinghausen

Pentamethyl-cyclopentadienyl-titantrichlorid (I) kann aus TiCl_4 und Buten-1, Buten-2, Isobuten, Penten (Gemisch von Isomeren), Diisobuten, Tetrapropen und anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen erhalten werden. Man arbeitet bei einem Molverhältnis von TiCl_4 zu Kohlenwasserstoff von 1:2 bis 1:5 bei 300 °C und 30 bis 60 atü. Nach etwa 2 h kühlte man ab und entspannt. Das entweichende Gasgemisch besteht bei Verwendung von Isobuten aus Wasserstoff, Methan, Äthan, Propan, n-Butan, Isobutan, Butenen und Chlorwasserstoff. Das flüssige Reaktionsprodukt wird durch fraktionierte Destillation im Vakuum aufgearbeitet. Als Fraktion 1 fällt nicht umgesetztes TiCl_4 , als Fraktion 2 ein Gemisch von Oligomeren der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und deren Spalt- bzw. Umlagerungsprodukten und als Fraktion 3 (Siedebereich 190 bis 220 °C bei 4 bis 7 Torr) die titanorganische Verbindung I neben höheren, teilweise ungesättigten Kohlenwasserstoffen in 20 bis 30 % Ausbeute an. I kann durch Kristallisieren aus organischen Lösungsmitteln gereinigt werden.

I, rotorange Kristalle, $F_p \sim 200$ °C, ist in Lösung monomer. Es ist gegenüber Feuchtigkeit stabil und kann ohne Abspaltung des Titans mit Wasser, Säuren und Laugen erwärmt werden. In wäßrig-alkalischen Lösungen werden nur die Halogen-Atome abhydrolysiert. Es entstehen gelbe, feste Polymerverbindungen $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{TiO}(\text{OH})_n]$ mit $n \sim 4$ bis 6, die in organischen Lösungsmitteln, bes. Tetrahydrofuran, löslich sind. Partielle Hydrolyse führt zu $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{TiOCl}]_n$. Die halogenhaltigen Verbindungen lassen sich zu Alkoxytitanaten $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Ti}(\text{OR})_3$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{TiO}(\text{OR})$ verestern (R = aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff-Rest). Umesterungen mit höheren Alkoholen sind leicht möglich.

Das IR-Spektrum weist auf CH_3 -Gruppen hin. Die magnetische Kernresonanz zeigt für I einen einheitlichen Protonentyp. Es wird ein fünffach methylierter Cyclopentadienyl-Ring wahrscheinlich gemacht, der mit dem Metallatom einen π -Komplex bildet, in Analogie zum Cyclopentadienyl-titantrichlorid [1]. Als Pyrolyseprodukte von $[\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{TiO}(\text{OH})_n]$ sind im UV-, IR- und Massenspektrum (u. a. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ und $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) Olefin-Kohlenwasserstoffe mit starker Verzweigung (CH_3 -Gruppen) und konjugierten Doppelbindungen erkennbar.

Eingegangen am 23. Januar 1962 [Z 204]

[1] C. L. Sloan u. W. A. Barber, J. Amer. chem. Soc. 81, 1364 (1959).

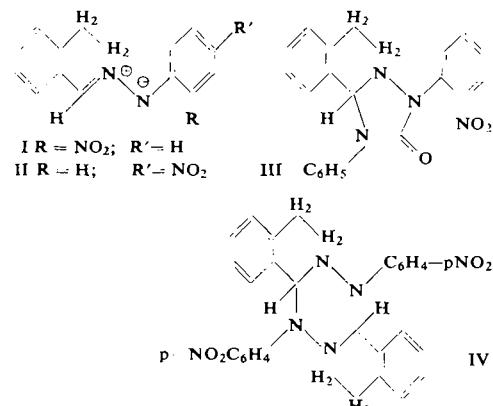
Die Nitrogruppe als 1,3-Dipol bei Cycloadditionen

Von Dr. R. Grashey [1]

Institut für Organische Chemie der Universität München

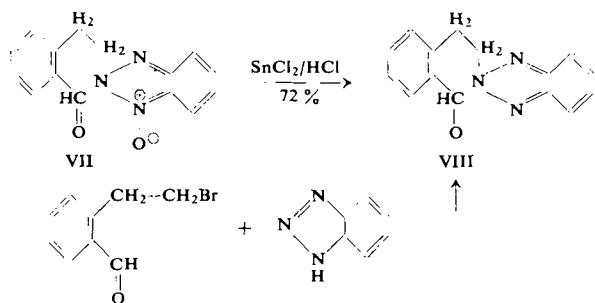
Die Umsetzung von Azomethin-iminen der 3,4-Dihydroisochinolin-Reihe mit Mehrfachbindungen führt zu 5-gliedrigen Heterocyclen [2]. Aus 2-(o-Nitro-phenylamino)-3,4-di-

hydro-isochinolinium-bromid wird durch Pyridin der 1,3-Dipol I freigesetzt, der sich mit Phenylisocyan in situ quantitativ zum Addukt III vereinigt. Während II in Abwesenheit von Dipolarophilen zum gelben Hexahydrotetrazin-Derivat



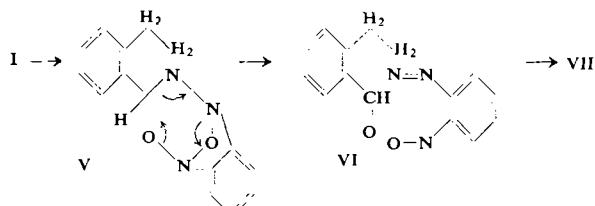
IV dimerisiert, geht I zu 86 % in ein nahezu farbloses Isomeres über, das im IR-Spektrum keine Nitrogruppe, aber eine Carbonyl-Funktion zeigt; das Reduktionsvermögen verrät einen Aldehyd.

Die aus einer Vermutung über den Chemismus erschlossene Formel VII für das Umwandlungsprodukt wurde bewiesen: Durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid ließ sich der Aminoxyd-Sauerstoff entfernen; VIII wurde unabhängig synthetisiert durch Alkylierung von Benzotriazol mit o-(β -Bromäthyl)-benzaldehyd in Gegenwart von Dicyclohexyl-äthyl-



amin. Dabei konnte VIII von dem ebenfalls gebildeten, am N-1 alkylierten Isomeren auf Grund seiner geringeren Basitität getrennt werden.

Der Umlagerung dürfte eine intramolekulare Addition der o-ständigen Nitrogruppe als 1,3-Dipol [2] vorausgehen. Auf die Bildung des Brückenringes V folgt eine cyclische Elektronenverschiebung zu VI; die Wechselwirkung der Nitroso- und Azogruppe führt dann in bekannter Weise [3] zum Benzotriazol-oxyd VII.



Analog erhält man bei der thermischen Zersetzung von 1-Äthoxy-2-(2',4'-dinitro-phenylamino)-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin sowie durch Umsetzung von 2-(2',4'-Dinitro-phenylamino)-3,4-dihydro-isochinolinium-bromid mit tert. Base bei etwa 70 °C in fast quantitativer Ausbeute den Nitro-Abkömmling von VII.

Eingegangen am 26. Januar 1962 [Z 206]

[1] Nach einem Vortrag auf der Südwestdeutschen Chemiedozenten-Tagung, München, 25.–27. 5. 1961.

[2] R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur u. H. Leitermann, Angew. Chem. 72, 416 (1960); R. Huisgen, Naturwiss. Rundschau 14, 43 (1961); R. Huisgen, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 357.

[3] E. Bamberger u. R. Hübner, Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 3822 (1903).