

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 Hydrogeneisentetracarbonylamid, $\text{HFe}(\text{CO})_4\text{NH}_2$, 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 Zersetzungsprodukte 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 Banden 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 Tetracarbonylamineisen(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 $(\text{CO})_4\text{Fe}^+ \text{NH}_3^-$ 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).

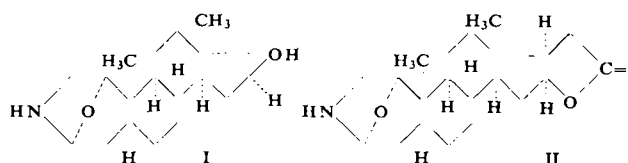
[3] U. Wannagat u. P. Pfeiffenschneider, Z. anorg. allg. Chem. 297, 151 (1958).

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 Nebenalcaloide isolieren [2]. Unter diesen befinden sich das Samandaron (I; CO statt CHOH) und das Samandaridin $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{NO}_3$, 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 Samandaridin-hydrobromids [4] ergibt sich die Konstitution (II).



Auch die Konfiguration läßt sich aus der zweidimensionalen Elektronendichteprojektion ableiten. Molekülmodelle zeigen, daß mit dieser nur die in Formel II wiedergegebene Verknüpfung der Ringe in Einklang steht. Samandaridin 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).

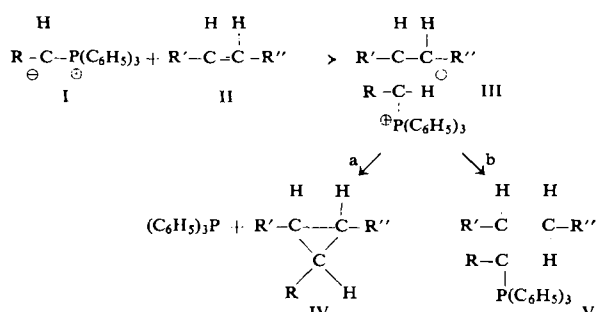
[4] Die Arbeit wird ausführlich in Chem. Ber. veröffentlicht.

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-butylen mit 9-n-Butylden-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.