

Die Verbindungen der Tabelle 1 sowie die zahlreichen weiteren von uns hergestellten Verbindungen sind leicht hydrolysierbar. An feuchter Luft entsteht allmählich neben dem entspr. Alkohol bzw. sek. Amin Triäthylzinn-carbonat (R_3SnCO_3) (Zers.-P. 137–140 °C; CO_2 -Abspaltung). – Über drei Additionen des Tributylzinn-hydrids an Ketone mit Hilfe von UV-Licht haben R. Calas et al. berichtet [3].

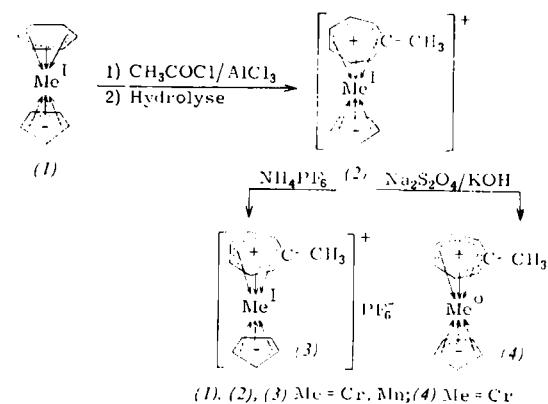
Eingegangen am 19. Dezember 1962 [Z 415]

- [1] W. P. Neumann, H. Niermann u. R. Sommer, Angew. Chem. 73, 768 (1961).
- [2] J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk, Chem. a. Ind. 1959, 294; H. G. Kuivila u. O. F. Beumel jr., J. Amer. chem. Soc. 83, 1246 (1961); J. Valade, M. Pereyre u. R. Calas, Compt. Rend. hebdo. Séances Acad. Sci. 253, 1216 (1961).
- [3] R. Calas, J. Valade u. J. C. Pommier, Compt. Rend. hebdo. Séances Acad. Sci. 255, 1450 (1962).

Sechsringweiterung an Cyclopentadienyl-benzol-metall- π -Komplexen durch Acylierung

Von Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. S. Breitschaft
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bei Acylierungsversuchen nach Friedel-Crafts mit $AlCl_3$ an $C_5H_5CrC_6H_6$ [1] bzw. $C_5H_5MnC_6H_6$ [2] erhielten wir unter schonenden Bedingungen überraschend in ca. 10 % Ausbeute Cyclopentadienylmetall- π -Komplexe, die an Stelle eines substituierten Benzols einen substituierten Siebenring als zweiten komplex gebundenen Liganden enthalten. So ergab die Acylierung in CS_2 nach der Hydrolyse als Hexafluorophosphat fällbare, gut beständige Kationen der Summenformeln $[C_{13}H_{14}Cr]^+$ bzw. $[C_{13}H_{14}Mn]^+$. Der Sauerstoff des Säurehalogenids ist darin nicht mehr enthalten. Das ihn ursprünglich tragende C-Atom schiebt sich in den Sechsring ein und erweitert ihn zum Siebenring, die daran gebundene Methylgruppe wird zum Substituenten am Siebenring.



Der Strukturbeweis für das Vorliegen von Cyclopentadienyl-methylcycloheptatrienyl-mangan(I)-kation $[C_5H_5MnC_7H_6-CH_3]^+$ in dem diamagnetischen, rosafarbenen Komplexen Mn-Kation ergibt sich aus dem NMR-Spektrum [3] des Hexafluorophosphats, das in Aceton 3 Signale mit τ -Werten bei 5,53; 5,61 und 7,55 im Verhältnis 6:5:3 zeigt. Das mit dem Mn-Komplex im IR-Spektrum praktisch identische paramagnetische (Hexafluorophosphat: 2,1 B.M., entspr. I ungesp. Elektron), grünlichgelbe $[C_{13}H_{14}Cr]^+$ -Kation lässt sich mit alkalischem $Na_2S_2O_4$ -Lösung zum neutralen, diamagnetischen, blauschwarzen Komplex (Fp = 78 °C) reduzieren, für den sich aus dem NMR-Spektrum [3] in C_6D_6 mit τ -Werten bei 5,11; 6,83 und 8,00 im Verhältnis 6:5:3 eine analoge Struktur als Cyclopentadienyl-methylcycloheptatrienyl-chrom(0), $C_5H_5CrC_7H_6-CH_3$, ableiten lässt.

Die neuartige Ringerweiterung gelingt auch mit aromatischen Säurehalogeniden. Durch Umsetzung mit $C_6H_5COCl/AlCl_3$ und nachfolgende Hydrolyse gelangten wir so zu $[C_5H_5MnC_7H_6-C_6H_5]^+$ bzw. $[C_5H_5CrC_7H_6-C_6H_5]^+$ -Kat-

ionen, von denen letzteres wieder zum hellgrünen ungeladenen Komplex (Fp = 90–91 °C) reduziert werden konnte.

Die Struktur der erstmalig durch eine Ringerweiterung an Aromaten-metall-Komplexen gewonnenen, neuen Fünfringsiebenring-metall-Verbindungen ließ sich beim Chrom durch eine unabhängige Synthese bestätigen. Unter Anwendung des zu $C_5H_5CrC_7H_7$ [4] führenden Verfahrens konnten Methyl- und Phenyltropylienen unter Hydridabspaltung als substituierte Tropylumkationen durch Verdängung des Benzols in $C_5H_5CrC_6H_6$ eingeführt werden. Dabei entstanden in übersichtlicher Reaktion mit guten Ausbeuten $[C_5H_5CrC_7H_6-CH_3]^+$ und $[C_5H_5CrC_7H_6-C_6H_5]^+$, die sich im IR- und nach Reduktion auch im NMR-Spektrum mit den durch Ringerweiterung gewonnenen Komplexen als identisch erwiesen.

Eingegangen am 19. Dezember 1962 [Z 417]

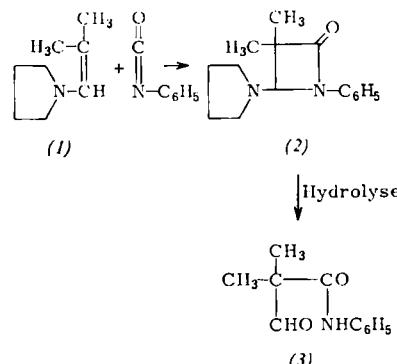
- [1] E. O. Fischer u. H. P. Kögl, Z. Naturforsch. 13b, 197 (1958).
- [2] S. Breitschaft, Diplomarbeit, Univers. München 1962.
- [3] Untersuchungen von H. P. Fritz.
- [4] E. O. Fischer u. S. Breitschaft, Angew. Chem. 75, 94 (1963).

β -Amino- β -lactame

Von Doz. Dr. G. Opitz und cand. chem. Jürgen Koch

Chemisches Institut der Universität Tübingen

β -Amino- β -lactame entstehen glatt durch Cycloaddition von Isocyanaten an β,β -disubstituierte Vinylamine.



1-Pyrrolidino-isobuten (1) liefert mit Phenylisocyanat in exothermer Reaktion 84% 1-Phenyl-3,3-dimethyl-4-pyrrolidino-azetidinon-(2) (2), Fp = 54 °C. Hydrolyse mit 0,1 n HCl führt zu Dimethyl-malonaldehydsäureanilid (3) (Fp = 59–61 °C, 2,4-Dinitrophenylhydrazone Fp = 147–148 °C). Durch Oxydation von (3) mit Permanganat in Pyridin erhält man Dimethylmalonsäure-monoanilid [1] vom Fp und Misch-Fp = 132 °C, durch anschließende Decarboxylierung Isobuttersäureanilid vom Fp und Misch-Fp = 106–107 °C.

Analog liefert Phenylisocyanat bei 50–70 °C mit 1-Morpholino-isobuten 95% 1-Phenyl-3,3-dimethyl-4-morpholino-azetidinon-(2) (Fp = 98–99 °C), mit 1-Piperidino-isobuten 92% 1-Phenyl-3,3-dimethyl-4-piperidino-azetidinon-(2) (Fp = 56 °C), mit 1-Morpholino-2-äthylbuten-(1) 94% 1-Phenyl-3,3-däthyl-4-morpholino-azetidinon-(2) (Fp = 103–104 °C) und α -Naphthylisocyanat mit 1-Morpholino-isobuten 85% 1- α -Naphthyl-3,3-dimethyl-4-morpholino-azetidinon-(2) (Fp = 96 °C).

Die Cycloadditionsprodukte, die beim Destillationsversuch in die Komponenten zerfallen, zeigen im IR-Spektrum die β -Lactambande bei 1730–1750 cm^{-1} . Die durch die Ringspannung erhöhte Reaktivität der N-C-N-Gruppierung äußert sich in leichter Hydrolyse zu (3)-analogen Amid-aldehyden und in spontaner Reaktion mit H-aciden Verbindungen wie Nitromethan und α -Naphthol.

Eingegangen am 21. Dezember 1962 [Z 426]

- [1] R. Scarpatti, G. del Re u. T. Maone, C. A. 55, 11423 (1961).