

verschiedene Koordination der Alkalimetalle zum Anion hin. (58) und (59) sind nicht sublimierbar und verwittern rasch an feuchter Luft. In saurer wäßriger Lösung werden sie augenblicklich hydrolysiert [27].

Aufbau der Halogenide und Oxydhalogenide von Nb und Mo

H. G. Schnering und H. Wöhrle, Münster/Westf.

Um die Phasenbreite beim NbCl_3 [28] und die Bildung von Mischkristallen $\text{NbCl}_3/\text{NbOCl}_2$ [29] besser verstehen zu können, wurden die Kristallstrukturen von Nb_3Cl_8 , NbCl_4 , MoCl_3 , NbOCl_2 , NbO_2 und MoOCl_2 bestimmt. Ausgeprägte Fehlordnung und Zwillingsbildung erschweren die Untersuchungen. NbCl_4 bildet ein Fadengitter, während alle anderen Verbindungen Schichtengitter ähnlicher Bauart aufweisen.

				a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
Nb_3Cl_8 [30]	grün	hexagonal	$\text{P}\bar{3}\text{m}1$	6,744		12,27	
NbCl_4	braun	monoklin	$\text{C}2/\text{m}$	12,32	6,82	8,21	134
MoCl_3	schwarz	monoklin	$\text{C}2/\text{m}$	6,065	9,76	7,25	124
NbOCl_2	schwarz	monoklin	$\text{C}2$	12,79	3,93	6,70	105
NbO_2	schwarz	monoklin	$\text{C}2$	15,08	3,92	7,48	105
MoOCl_2	messing-farben	monoklin	$\text{C}2/\text{m}$	12,77	3,76	6,54	105

Im Prinzip handelt es sich bei allen Strukturen um dichteste Anionenpackungen, in deren Oktaederlücken die Me-Teilchen untergebracht sind. Hervorstechendes Merkmal ist in allen Fällen das Auftreten von verkürzten Me-Me-Abständen (2,78; 3,06; 2,76; 3,14; 3,16; 2,96 Å), die auf Me-Me-Bindungen deuten. Im Nb_3Cl_8 sind sogar Nb_3 -Gruppen vorhanden (vgl. $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ [31]). Die Auffassung, daß sich durch Überlappung von d-Orbitalen benachbarter Me-Teilchen Bindungen vom σ -Typ ausbilden, wird gestützt durch die Beobachtung, daß sich Me-Me-Paare nur dann bilden, wenn den Me-Teilchen eine Oktaederkante, nicht aber eine Oktaederfläche (Ti_3 -Typ [32]) gemeinsam ist. Auf dieser Grundlage läßt sich das anomale magnetische Verhalten der Verbindungen verstehen (Nb_3Cl_8 : 1,83 B.M./Mol; NbCl_4 , NbOCl_2 , NbO_2 : unmagnetisch; MoCl_3 , MoOCl_2 : μ_{eff} zwischen 0,30 und 0,50), insbesondere auch die völlige Verschiedenheit von MoCl_3 und MoBr_3 (Ti_3 -Typ) [33].

Aus den metrischen Verhältnissen zwischen Nb_3Cl_8 , NbCl_4 und NbOCl_2 lassen sich Vorstellungen über die Bauprinzipien im Phasengebiet NbCl_3 und im Mischkristallgebiet $\text{NbCl}_3/\text{NbOCl}_2$ gewinnen. Nach Aussage von ausführlichen Modellrechnungen läßt sich die Phase „ NbCl_3 “ als beschränktes Mischkristallgebiet $\text{Nb}_3\text{Cl}_8/\text{NbCl}_4$ auffassen.

Die Systeme Alkalichlorid-Chrom(II)-chlorid

H. J. Seifert, Gießen

Durch Differentialthermoanalyse wurden die Zustandsdiagramme der Systeme Alkalichlorid- CrCl_2 ermittelt. Mit Kalium-, Rubidium- und Cäsiumchlorid bildet Chrom(II)-

[27] Vgl. auch H. Schmidbaur u. M. Schmidt, *Angew. Chem.* 74, 589 (1962); H. Schmidbaur, *ibid.* 75, 137 (1963).

[28] H. Schäfer u. K. D. Dohmann, *Z. anorg. allg. Chem.* 300, 1 (1959).

[29] H. Schäfer, E. Sibbing u. R. Gerken, *Z. anorg. allg. Chem.* 307, 163 (1961).

[30] H. G. v. Schnering, H. Wöhrle u. H. Schäfer, *Naturwissenschaften* 48, 159 (1961).

[31] W. H. McCarroll, L. Katz u. R. Ward, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 5410 (1957).

[32] E. Holze, Dissertation Universität Münster 1957; H. G. Schnering, unveröffentlicht.

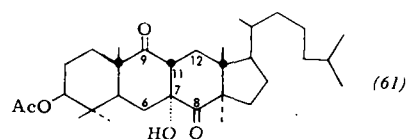
[33] D. Babel, persönliche Mitteilung; W. Klemm u. H. Steinberg, *Z. anorg. allg. Chem.* 227, 193 (1936); P. W. Smith u. L. Pauling, *Chem. and Ind.* 1960, 259.

chlorid je zwei Verbindungen vom Typ M_2CrCl_4 und MCrCl_3 , die bis auf das Cs_2CrCl_4 kongruent schmelzen. Im System $\text{NaCl}-\text{CrCl}_2$ tritt als einzige Verbindung das inkongruent schmelzende Na_3CrCl_5 auf. LiCl vermag bis zu 40 Mol-% CrCl_2 zu lösen. Die Mischkristalle zerfallen bei niedriger Temperatur. Eine merkliche Löslichkeit von LiCl in CrCl_2 wurde nicht festgestellt. Die Verbindungen vom Typ MCrCl_3 kristallisieren in perowskit-ähnlichen Strukturen. Ihre Stabilität nimmt von der Cs- zur K-Verbindung hin ab, was auf die größer werdende Differenz der Radien des Chlorid- und Alkali-Ions zurückzuführen ist. Im Gegensatz zum CsCuCl_3 und zu den binären Chrom(II)-halogeniden sind im CsCrCl_3 alle $\text{Cr}^{2+}-\text{Cl}^-$ -Abstände gleich groß. Die Koordinationszahl des Chroms im Cs_2CrCl_4 ist 6, während in der analogen Cu-Verbindung tetraedrische Koordination vorliegt. Für diesen Wechsel dürften die Unterschiede in der polarisierenden Wirkung der Übergangsmetall-Ionen maßgebend sein.

Darstellung von linear anellierten Steroidanalogen aus Lanosterin

G. Snatzke, A. Nisar und H. -W. Fehlhaber, Bonn

Δ^8 -Lanosten-3 β -ol-acetat wird von RuO_4 zum 8.9-seco-8.9-Diketon aufgespalten, das bei der Kondensation mit HCl in Eisessig ein B-nor-C-homo-Derivat gibt. Erneute Sprengung der Doppelbindung mit RuO_4 liefert ein 8.9-seco-7.8.9-Triketon, welches auch aus dem Δ^8 -Lanosten-3 β -ol-7-on-acetat erhalten werden kann, und das sehr leicht in das 8(9 \rightarrow 11)9(8 \rightarrow 7)diabeo-Lanosten-3 β ,7 α -diol-8.9-dion-3-monoacetat (61) übergeführt wird. Die 7 α -Stellung des einen



Hydroxyls folgt aus dem IR-Spektrum (keine H-Brücke zum benachbarten Keton). Mit Thionylchlorid in Pyridin erhält man in glatter Reaktion das Δ^6 -En-8.9-dion, das durch Einwirkung von HCl in Eisessig zum durchgehend konjugierten $\Delta^{7(11)}$ -En-8.9-dion umgelagert werden kann. In diesem ist die Doppelbindung durch Zink in Eisessig reduzierbar.

Zur Darstellung der Silylazide [34]

W. Sundermeyer, Göttingen

Die Darstellung der Reihe der Organoazidosilane $\text{R}_x\text{Si}(\text{N}_3)_4-x$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $x = 3, 2, 1$) gelang auf zwei Wegen:

Umsetzung der Methylchlorsilane mit Natriumazid in geschmolzenen Salzen als Lösungsmittel;

Umsetzung von so dargestelltem Trimethylazidosilan mit Organochlorsilanen in Gegenwart von Aluminiumchlorid als Katalysator (Substituentenaustausch). Weiterhin konnten erstmals gemischt halogen-pseudohalogen-substituierte Organoasilane $\text{H}_3\text{CSiCl}_2\text{N}_3$, $\text{H}_3\text{CSiCl}(\text{N}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiClN}_3$ (?) erhalten werden.

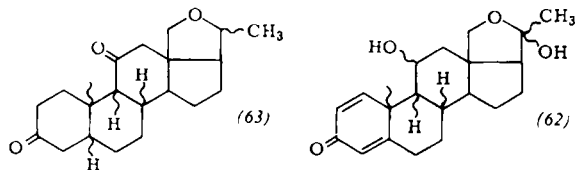
Über eine N-freie C_{21} -Steroidverbindung aus Kurchirinde

R. Tschesche, Ingrid Mörner und G. Snatzke, Bonn

Aus dem Neutralteil des Rindenextraktes von *Holarrhena antidysenterica* Wall konnte Holadyson (62), $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_4$, isoliert werden. Es kann auf Grund seiner Zusammensetzung und aus biogenetischen Gründen als Steroid angesehen werden, wofür insbesondere sein Massenspektrum spricht. We-

[34] Vgl. W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 96, 1293 (1963).

gen der UV-Absorption (247,5 m μ), der IR-Banden und einiger Farbreaktionen ist das Vorliegen einer $\Delta^{1,4}$ -Dien-3-on-Gruppierung anzunehmen; außerdem muß mindestens eine OH-Gruppe vorhanden sein. Die chemischen Eigenschaften ergeben weiterhin eine Cyclohalbacetal-Gruppierung. Bei der katalytischen Hydrierung mit Adams-Katalysator werden vier Mole Wasserstoff aufgenommen; die Nachoxydation führt zu einem Diketon $C_{21}H_{30}O_3$ (63), das keine OH-Gruppe mehr enthält und leicht ein Monoxim gibt. Die Konstitution von (63) ergibt sich aus dem NMR-Spektrum:



Holadyson (62) ist demnach eines der möglichen Stereoisomeren des $\Delta^{1,4}$ -Pregnadien-11.18-diol-3.20-dion-hemiketals (18 \rightarrow 20). Die Massenspektren von (62) und (63) geben eine unabhängige Bestätigung der angenommenen Strukturen. Der von üblichen $\Delta^{1,4}$ -Dien-3-on-Verbindungen abweichende positive Circular dichroismus von (62) kann auf dem Einfluß der Cyclohalbacetal-Gruppierung und einer 11α -OH-Gruppe oder auf anomaler Stereochemie an C-8, C-9 und/oder C-10 beruhen.

Aufbau und Verknüpfung der Zucker in den Saponinen von *Digitalis purpurea* L.

R. Tschesche und Günter Wulff, Bonn

Aus den Samen von *Digitalis purpurea* L. wurden vier Cholesterin-fällbare Saponine isoliert. Neben den schon bekannten Saponinen Digitonin und Gitonin konnten Desglucodigitonin und Digalolin [35] erhalten werden. Digitonin lieferte nach der Methylierung und Spaltung 2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose, 2.3.4-Trimethyl-D-xylose, 2.3.6- und 2.4.6-Trimethyl-D-galaktose sowie 4.6-Dimethyl-D-glucose. Durch partielle Säurehydrolyse der Zuckerkette wurden Lycobiose, Solabiose und in geringer Menge β -D-Galaktopyranosyl-(1 \rightarrow 2)-D-glucopyranose erhalten. Der Abbau mit HBr/Eisessig ergab neben Disacchariden die erstmalig isolierten kristallinen Oligosaccharide Digitotetrose und Digitotriose B mit den Strukturen $\text{Gluc} \xrightarrow[1 \rightarrow 3]{\beta} \text{Gal} \xrightarrow[1 \rightarrow 2]{\beta} \text{Gluc} \xrightarrow[1 \rightarrow 4]{\beta} \text{Gal}$ und $\text{Gal} \xrightarrow[1 \rightarrow 2]{\beta} \text{Gluc} \xrightarrow[1 \rightarrow 4]{\beta} \text{Gal}$. Demnach hat das Digitonin die Struktur eines 3[β -D-Glucopyranosyl(I)(1 \rightarrow 3Galakt.II)- β -D-galaktopyranosyl(II)(1 \rightarrow 2Gluc.III)- β -D-xylopyranosyl(1 \rightarrow 3Gluc.III)- β -D-glucopyranosyl(II)(1 \rightarrow 4Galakt.IV)- β -D-galaktopyranosyl(IV)(1 \rightarrow 3 β -Digitog.)] 5 α .20 β .25 α -spirostantriols (2 α .3 β .15 β) [36].

Digalolin enthält die gleichen Zucker, während Gitonin und Desglucodigitonin je eine D-Glucose weniger aufweisen. In der Mutterlauge der Cholesterinfällung befinden sich noch weitere Saponine, die die gleichen Genine, doch offenbar mehr Zucker enthalten.

Reaktion von Bor-Verbindungen mit Metallchelaten und Chelatbildnern

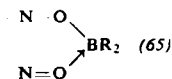
F. Umland und D. Thierig, Hannover

Bor-Verbindungen $M^+[BR_4]^-$, BR_3 und R_2BOH (R = Aryl, Alkyl, -O-Aryl, -O-Alkyl, Halogen oder H) lassen sich mit Verbindungen umsetzen, die intramolekulare Wasserstoffbrücken tragen oder bilden können. Dabei tritt an die Stelle

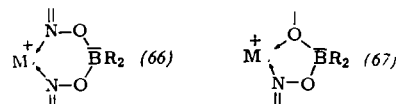
[35] R. Tschesche u. G. Wulff, Chem. Ber. 94, 2019 (1961).

[36] R. Tschesche u. G. Wulff, Tetrahedron 19, 621 (1963).

des Protons der Wasserstoffbrückenbindung eine R_2B -Gruppe, z. B. bei der Reaktion von Diphenylborinsäure mit HF_2^- -Ionen unter Bildung von $[F_2BR_2]^-$, das als Ammoniumsalz aus konz. NH_4HF_2 -Lösung gefällt werden kann. Es konnten kohlenstoff-freie Chelatringe des Typs (65), z. B. mit Kupferron, und solche mit der BH_2 -Gruppe, z. B. mit 8-Hydroxychinolin, hergestellt werden.



Metallchelate mit intramolekularen H-Brücken vom Typ der Bis-(dimethylglyoximato)- [37] oder Bis-(salicylaldoximato)-metallverbindungen bilden 6- oder 5-gliedrige kohlenstoff-freie borhaltige Metallchelatränge der Typen (66) und (67).



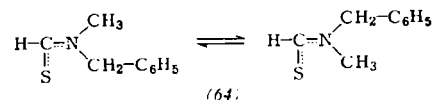
Diese Verbindungen, insbesondere solche mit R = Phenyl, sind außerordentlich stabil. Sie ermöglichen sehr empfindliche indirekte Spurenbestimmungen von Cu, Ni, Co, Fe und Pd, die sich auch in Nanogramm-Mengen noch quantitativ erfassen lassen [38].

Untersuchungen an Thioformamiden

W. Walter, Hamburg

Durch Umsetzung von Chloroform mit primären und sekundären Aminen und NaSH werden N-substituierte Thioformamide erhalten. N-Methyl-N-benzylthioformamid (64) tritt in zwei Modifikationen auf, die ineinander umgewandelt werden können, und von denen die eine rein dargestellt werden konnte.

Aus IR- und NMR-Spektren wird auf eine cis-trans-Isomerie geschlossen.



Damit sind erstmalig bei einem offenkettigen Thioamid beide cis-trans-Isomeren getrennt erhalten worden.

Neue Reaktionen des Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinylidens-(2)]

H.-W. Wanzlick, H. Ahrens, B. König und M. Riccius, Berlin

Das Dimere des 1.3-Diphenyl-imidazolidinylidens-(2) (68) dient als Carbenquelle [39]. Der Umsatz mit CH-aciden Verbindungen führt zu Imidazolidin-Derivaten, die (als potentielle Aldehyde) z. T. präparativ interessant sind. So hat sich z. B. ein Zugang zur bislang unbekannten Klasse der β -Sulfon-aldehyde ergeben. Die Reaktionsbereitschaft des Partners wächst mit steigender Protonenbeweglichkeit. Acetanhydrid reagiert auch als CH-acide Verbindung; die Hydrolyse des Primärproduktes liefert 1.3-Diphenyl-2-methyl-imidazolidin und monoacetyliertes Dianilino-äthan. Mit Schwefel erhält man bereits bei Raumtemperatur das Thioharnstoff-Derivat von (68). Diazoverbindungen reagieren mit (68) nicht wie mit Dichlorcarben unter Stickstoffabspaltung [40], sondern unter Ketazinbildung. Mit Carbonsäurechlori-

[37] F. Umland u. D. Thierig, Angew. Chem. 74, 388 (1962); G. N. Schrauzer, Chem. Ber. 95, 1438 (1962).

[38] G. S. Spicer u. I. D. H. Strickland, Analytica chim. Acta 18, 231 (1958).

[39] Vgl. H.-W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962).

[40] H. Reimlinger, Angew. Chem. 74, 153 (1962).