

Die Bildung des 2:1-Additionsproduktes bei der von Martin et al. [1] angewendeten Arbeitsweise bestätigt unsere Beobachtung [2], daß freie primäre Amine (im Gegensatz zu ihren Salzen) 2 Mol Cyansäureester unter Bildung von Imino-bis-carbamidsäureestern addieren.

Eingegangen am 22. Februar 1965 [Z 961]

[1] D. Martin, H.-J. Herrmann, S. Rackow u. K. Nadolski, Angew. Chem. 77, 96 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 73 (1965).

[2] E. Grigat u. R. Pütter, Chem. Ber. 97, 3027 (1964). Die Verbindung steht dort in der Tabelle auf S. 3032.

[3] Aus Ligroin Fp = 142–143 °C.

Über die Ammoniakate des Urantrichlorids und Urantetrachlorids

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Berthold und Dr. H. Knecht

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

UCl₃ und UCl₄ bilden mit gasförmigem NH₃ bei Raumtemperatur und mit flüssigem NH₃ unterhalb –34 °C Ammoniakate, deren Zusammensetzungen bei 22–23 °C und 760–790 Torr UCl₃·(6,8–6,9)NH₃ und UCl₄·(7,3–7,5)NH₃ betragen. Führt man die Reaktion in flüssigem NH₃ bei Raumtemperatur unter erhöhtem Druck aus, so erhält man nach dem Absieden des Ammoniaks beim UCl₃ ein Ammoniakat mit gleichem NH₃-Gehalt, während UCl₄ 9–10 Mol NH₃ aufgenommen hat.

Neben der Ammoniakatbildung tritt in flüssigem NH₃ geringfügige Ammonolyse ein (Absinken der Chlorwerte nach erschöpfender Extraktion auf 2,8 beim UCl₃ und auf 3,5 beim UCl₄).

Der isotherme Abbau der Ammoniakate im strömenden Stickstoff (70 ml/min) bei ≈20 °C führt zu UCl₃·3NH₃ und UCl₄·4NH₃, die beide bis etwa 45 °C stabil sind. Der Abbau bei höheren Temperaturen führt ohne erkennbare Zwischenstufen zu UCl₃·NH₃ und UCl₄·NH₃. Diese sind bis etwa 300 °C beständig. Oberhalb 350 °C zersetzen sie sich unter teilweiser ammonolytischer Spaltung.

Außer UCl₄·NH₃ sind alle Ammoniakate kristallin und besitzen charakteristische Röntgenspektren. Die als oberhalb Raumtemperatur beständig beschriebenen Ammoniakate UCl₄·12NH₃, UCl₄·8NH₃ [2], UCl₄·5NH₃ [3], UCl₄·3NH₃ [1,3] und UCl₄·2NH₃ [4] konnten nicht nachgewiesen werden.

Die höheren Ammoniakate des UCl₃ und UCl₄ absorbieren lebhaft CO₂, das mit einem Teil des Ammoniaks unter Bildung von Ammoniumcarbamat reagiert. Dieses tritt nicht als eigene Phase auf, sondern ist in die Gitter der höheren Ammoniakate ohne wesentliche Änderung der weiträumigen Strukturen eingebaut.

Ein Vergleich der „Ammoniakat-Carbamate“ mit den beim thermischen Abbau erhaltenen Ammoniakaten zeigt, daß nur der Teil an NH₃ mit CO₂ reagiert, der bei Raumtemperatur leicht abgegeben wird und der offenbar nur locker gebunden in großen Hohlräumen des Gitters sitzt. Es liegt daher nahe, in Analogie zu kristallwasserhaltigen Verbindungen auch bei den Ammoniakaten zwischen „Strukturammoniak“ und „Koordinationsammoniak“ zu unterscheiden. Da koordinativ gebundenes Ammoniak nicht in der beschriebenen

Weise mit CO₂ reagieren dürfte, kann mit Hilfe der CO₂-Reaktion Strukturammoniak erkannt und von Koordinationsammoniak unterschieden werden.

Eingegangen am 26. Februar 1965 [Z 937]

[1] W. Peters, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4826 (1909); Z. anorg. Chem. 77, 159 (1912).

[2] G. Beck, Z. anorg. allg. Chem. 206, 416 (1932).

[3] P. Spacu, Z. anorg. allg. Chem. 230, 181 (1936).

[4] J. Kalnins u. G. Gibson, J. inorg. nuclear Chem. 7, 55 (1958).

Protonenaktivität im 1,3-Dithiolium-System

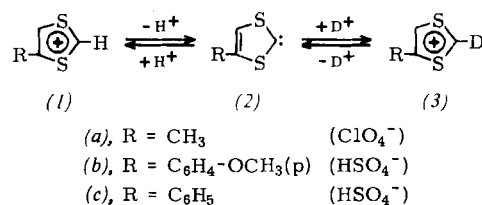
Von Doz. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. H. Berger und Prof. Dr. A. Lüttringhaus

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

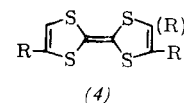
Die 1,3-Dithiolium-Kationen (1) [1] sind in 2-Stellung – wie die Thiazolium- [2], Oxazolium- [3] und Imidazolium-Analogen [4] – beträchtlich C–H-azid. In 60% (v/v) CF₃CO₂D/D₂O bei 34 ± 2 °C haben wir NMR-spektroskopisch folgende effektive Halbwertszeiten für den H/D-Austausch gemessen:

	Konz. [Mol/l]	t _{1/2} [min]	τ _{H(2)} (TMS = 10)
(1a)	1,85	166 ± 15	–1,12
(1b)	0,91	36 ± 5	–1,19
(1c)	0,91	34 ± 5	–1,31

Es fällt auf, daß mit abnehmender magnetischer Abschirmung der 2-Stellung die Halbwertszeiten kleiner werden. Im Einklang mit dem Säure-Base-Gleichgewicht (1) ⇌ (2) nimmt die Geschwindigkeit des H/D-Austausches mit zunehmender Aktivität an CF₃CO₂D ab.



Bei der Einwirkung von überschüssigem N-Äthyl-diisopropylamin auf die in Acetonitril gelösten Säuren (1a)–(1c) bei 20 °C bilden sich momentan in Ausbeuten von 30–40% die 1,4,5,8-Tetrathiafulvalene (4a)–(4c) [5] als Gemische der beiden geometrischen Isomeren:



(4a): gelbe Nadeln (aus Äthanol), Fp = 96–100 °C; λ_{max} in Tetrahydrofuran: 453 mμ (ε = 180); 298 (7500); NMR in CS₂: 4,28 τ (2H, S); 7,97 (6H, S).

(4b): orange-gelbe Nadeln (aus Benzol/Äthanol), Fp = 254–256 °C; λ_{max} in Tetrahydrofuran: 392 mμ (ε = 5100); 332 (12100); 270 (22700).

(4c): orange-gelbe Nadeln (aus Benzol), Fp = 202–206 °C; λ_{max} in Tetrahydrofuran: 403 mμ (ε = 2700); 329 (9000); 259 (12100); NMR in CS₂: 3,61 τ (2H, S); 2,71 (10H, M).

Das Massenspektrum (Hitachi RMU-6A, Glaseinlaßsystem bei 120 °C; 2000 V Beschleunigungsspannung, 80 eV Elektronenenergie) der Dimethylverbindung (4a) zeigt neben der größten Spitze des Molekülions (m/e = 232) in vergleich-

barer Häufigkeit die Masse des Dithiacarbens (2a) ($m/e = 116$) [6]. Das ist unseres Wissens der erste massenspektrometrische Nachweis eines derartigen Carbens.

Eingegangen am 19. März 1965 [Z 948]

[1] (1a), (1b): A. Lüttringhaus, H. Berger u. H. Prinzbach, Tetrahedron Letters, im Druck; (1c): D. Leaver, W. A. H. Robertson u. D. M. McKinnon, J. chem. Soc. (London) 1962, 5104.

[2] R. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 80, 3719 (1958); H. W. Wanzlick u. H. J. Kleiner, Angew. Chem. 75, 1204 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 65 (1964); H. Quast u. S. Hünig, Angew. Chem. 76, 989 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 800 (1964); H. Balli, Angew. Chem. 76, 995 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 809 (1964).

[3] P. Haake u. W. B. Miller, J. Amer. chem. Soc. 85, 4044 (1963); H. A. Staab, M. Th. Wu, A. Mannschreck u. G. Schwabach, Tetrahedron Letters 1964, 845.

[4] R. A. Olofson, W. R. Thompson u. J. S. Michelman, J. Amer. chem. Soc. 86, 1865 (1964).

[5] W. R. H. Hurttley u. S. Smiles, J. chem. Soc. (London) 1926, 2263.

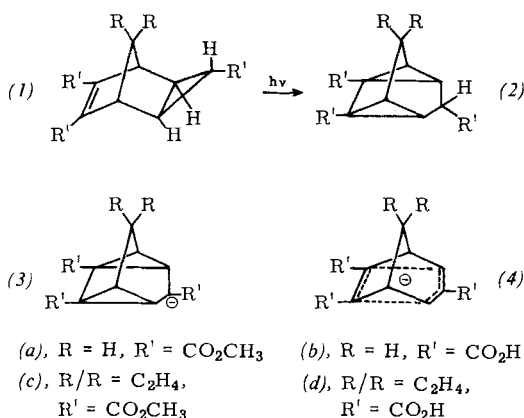
[6] Das Massenspektrum wurde von Dr. J. Seibl, ETH Zürich, aufgenommen.

Photochemische Isomerisierung des Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen-Systems, eines Homovinylcyclopropan-Systems

Von Doz. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. W. Eberbach und Dipl.-Chem. G. von Veh

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Die exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen-Derivate (1a), $K_p = 136$ bis $140^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, (1b), $F_p = 235^\circ\text{C}$, (1c), $F_p = 80,5^\circ\text{C}$ und (1d), $F_p = 240-241^\circ\text{C}$, lassen sich photochemisch (Hanau-Q-81-Lampe; Uviol-Filter) zu den Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-Verbindungen (2a)–(2d) isomerisieren [1]. Während bei der Belichtung der Ester [(1a): $\lambda_{\max} = 230,2 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 6770$); (1c) 240,8 (5170)] [3] die Verbindungen (2a) und (2c) in höchstens 40 % Ausbeute neben mindestens drei weiteren Produkten gebildet werden, verläuft die Valenzisomerisierung der Säuren [(1b): $\lambda_{\max} = 254,3 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 6700$); (1d) 261,5 (5330)] [4] weitgehend (mindestens 90 %) einheitlich [5].



(2a): $F_p = 59^\circ\text{C}$; IR: keine C=C-Valenzschwingungsbande; UV(Äthanol): Endabsorption ($\epsilon_{220 \text{ m}\mu} = 440$); NMR (CCl₄): 6,25 τ ; 6,34 [CH₃O; (CH₃O)₂]; 7,27 (1H, S); 7,5–8,5 (6H, M); Molgewicht 280 (Massenspektrum [6]).
(2b): $F_p = 228^\circ\text{C}$.

(2c): $F_p = 92,5^\circ\text{C}$; IR: keine C=C-Valenzschwingungsbande; UV (Äthanol): Endabsorption ($\epsilon_{220 \text{ m}\mu} = 570$); NMR (CCl₄): 6,25 τ ; 6,31 [CH₃O; (CH₃O)₂]; 7,05 (1H, S); 7,98 (4H, AB-Spektrum; $\delta_A - \delta_B = 46,5 \text{ Hz}$; $J_{AB} = 9,0 \text{ Hz}$); 9,33 (4H, S); Molgewicht 306 (Massenspektrum [6]).
(2d): $F_p = 244-245^\circ\text{C}$.

Die Tetracyclen (2a) und (2c) sind thermisch sehr stabil; bis 250°C beobachtet man weder Isomerisierung noch Fragmentierung. Die Massenspektren [6] (CEC 21–103C; Temperatur des Einlaßsystems: 125°C ; Temperatur der Ionenquelle: 250°C) der valenzisomeren Paare (1)/(2) sind sich in der Häufigkeitsverteilung der Massenzahlen weitgehend gleich [7]. Das aus (2a) mit Natriummethylat erzeugte Carbanion (3a) liefert bei der Reaktion mit Methanol mindestens vier Produkte (Mengenverhältnis ca. 68:18:13:1), mit deren Strukturaufklärung wir beschäftigt sind.

Das Carbanion (3a) läßt sich formal als nicht-klassisches Bishomocyclopentadienyl-Anion (4a) beschreiben [8]. Verbindungen vom Typ (2) sind also Systeme, die das Studium solcher nicht-klassischen Anionen gestatten.

Eingegangen am 19. März 1965 [Z 949]

[1] Das unsubstituierte Tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan (2a), R'=H, sowie dessen 7-Methoxycarbonyl-Derivat sind durch Bestrahlung der entsprechenden exo-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octen-Verbindungen [2] nicht direkt zugänglich; die Möglichkeit der photosensibilisierten Energieübertragung wird gegenwärtig untersucht.

[2] G. v. Vehl, Dissertation, Universität Freiburg/Brsg., 1965; R. R. Sauers u. P. E. Sonnet, Chem. and Ind. 1963, 786; Tetrahedron 20, 1029 (1964).

[3] 1 g Ester/300 ml Äther, 5°C , Bestrahlungsdauer: 3 Std.

[4] 1 g Säure/300 ml Wasser, 5°C , Bestrahlungsdauer: 6,5 Std.

[5] Bemerkenswerterweise verläuft die Photoisomerisierung der (1b) und (1d) entsprechenden endo-Verbindungen in Wasser mit weit geringerer Spezifität; neben den zu (2) in 7-Stellung epimeren Tetracyclen entsteht in vergleichbarer Ausbeute ein zweites, noch nicht identifiziertes Produkt.

[6] Die Massenspektren wurden von Dr. W. Benz, Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen, aufgenommen.

[7] Z. Dolejšek, V. Hanuš u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 74, 902 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 598 (1962).

[8] S. Winstein, P. Bruck, P. Radlick u. R. Baker, J. Amer. chem. Soc. 86, 1867 (1964); N. A. Le Bel, A. G. Phillips u. R. N. Liesemer, J. Amer. chem. Soc. 86, 1876 (1964).

(Tetra-O-acetyl- β -D-glucos-2-yl)-carbodiimide

Von Dr. J. C. Jochims

Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

(1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucos-2-yl)-thioharnstoffe [1] liegen sich mit gelbem HgO zu nicht mutarotierenden, sehr stabilen (1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucos-2-yl)-carbodiimiden entschweifeln. Wir schüttelten 5 g des Thioharnstoffs mit 2,5 Moläquiv. HgO (DAB 6, Merck) in 50 ml CHCl₃ + 25 ml CS₂ bei Zimmertemperatur, bis die Suspension, oft erst nach 20–30 Std., schwarz war. Die filtrierte Lösung wurde eingedampft und der verbleibende Sirup aus Äther/Benzin [(1) aus Benzol/Benzin, (5) aus Äthanol/Benzin] kristallisiert. Die Struktur der Carbodiimide ergibt sich aus den IR-Spektren und für (2) aus der Hydrierung zur Formamidin-Stufe [2].

Lediglich das symmetrische Carbodiimid (1) kristallisiert erst im Laufe vieler Wochen im Eisschrank. Es wird nach

(1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucos-2-yl)-carbodiimide, R–N=C=N–R'

	R'	F_p [$^\circ\text{C}$]	$[\alpha]_D^{20}$ [a]	Ausb. [%]
(1)	1.3.4.6-Tetra-O-acetyl- β -D-glucos-2-yl [3]	ab 72	25,4°	89
(2)	p-Tolyl	62–64	25,7°	62
(3)	Cyclohexyl	78–79	17,4°	93
(4)	Benzyl	72–73	19,9°	88
(5)	Fluoren-9-yl (Zers.)	171–172	9,0°	83
(6)	Diphenylmethyl	93–97	11,5°	87

[a] c = 1 in Dimethylformamid.