

nach der Hydrolyse des gesamten Ansatzes (25 °C) als 2,4-Dinitrophenylhydrazone (5) isoliert.

Wahrscheinlich entsteht zunächst das Alkalisalz (2) des Formamids, das teils in Alkalidialkylamid (3) zerfällt, zum Teil das Alkalisalz (4) eines tetraalkylierten Amino-hydroxyessigsäureamids bildet.

Bei höherer Temperatur (z. B. in Mesitylen bei 140–150 °C) entsteht fast nur Natriumdialkylamid, das in dieser Form für weitere Umsetzungen verwendet werden kann (z. B. M=Na, R=R¹=CH₃ oder C₂H₅).

Eingegangen am 9. August 1965 [Z 52]

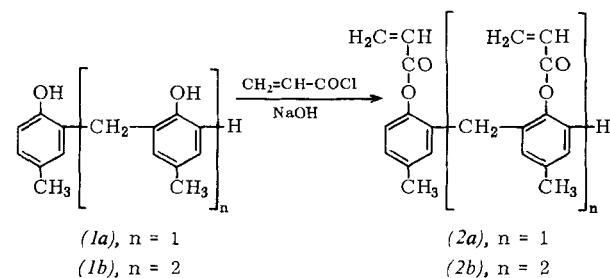
[1] J. C. Powers, R. Seidner u. Th. G. Parsons, Tetrahedron Letters 1965, 1713, berichteten über die Bildung von Natriumdialkylamiden aus N,N-disubstituierten Formamiden und Natriumhydrid.

Synthese molekulareinheitlicher Oligoacrylsäure mit Hilfe einer Matrizenreaktion

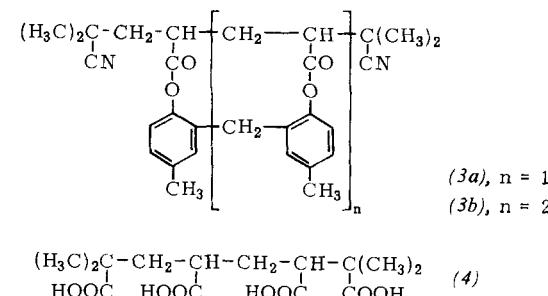
Von Prof. Dr. H. Kämmerer

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

Wir haben Oligoacrylsäure-Derivate des Typs (4) mit Hilfe einer Matrizenreaktion synthetisiert. Als Matrizen dienten molekulär- und struktureinheitliche Verbindungen (1), die



durch Methylengruppen verknüpfte 4-Methylphenol-Bau- steine enthalten [1]. Die Umsetzung dieser Verbindungen mit Acrylsäurechlorid (Molverhältnis 1:6; Lösungsmittel: wäßrige NaOH/Benzol; Zutropfen des Acrylsäurechlorids unter Rühren und Eiskühlung während 3 Std.) ergab die Verbindungen (2) mit quantitativ veresterten Hydroxygruppen (Ausbeute: 95 %, durch Aufarbeiten der benzolischen Schicht). Mit überschüssigem Azo-diisobuttersäurenitril wurde an den Verbindungen (2) eine Polymerisation ausgelöst (Zutropfen von \approx 25 mMol (2) in 200 ml Benzol und 129 mMol Azo-diisobuttersäurenitril in 200 ml Benzol zu 3 l Benzol während 36 Std.). Durch die hohe Verdünnung hat die Polymerisation nur so viele Wachstumsschritte wie Acylreste in den Verbindungen (2) enthalten sind. Das Produkt, das nach den Erfahrungen der Cyclopolymerisation die Struktur (3) haben dürfte, wird durch Verdampfen des Benzols, Ver- setzen mit Petroläther, Filtrieren und Waschen mit Petrol- äther in 70-proz. Ausbeute isoliert. Bei der Hydrolyse von (3a) mit wäßrig-benzolischer NaOH beim Kochen unter



Rückfluß entsteht das Derivat (4) der trimeren Acrylsäure, das man in 25-proz. Ausbeute isoliert und dessen Struktur durch Überführen in den isolierbaren Methylester mit Diazomethan und Identifizieren der phenolischen mehrkernigen Verbindung bewiesen wurde. Die oligomere Matrix hat dem Produkt also ihre Molekülgröße „aufgeprägt“. Unseres Wissens ist in der Polymerchemie bisher keine andere Synthesereaktion bekannt, die in einem Schritt molekulareinheitliche Produkte liefert.

Das Produkt (4) ist ein Stereoisomerengemisch noch unbekannter Zusammensetzung. Eine stereospezifische Oligomerisierung wird versucht. — Reaktionen der hier beschriebenen Art sind möglicherweise Modelle für die Proteinsynthese in der lebenden Zelle.

Eingegangen am 27. August 1965 [Z 59]

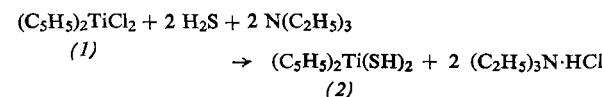
[1] Synthese: H. Kämmerer, W. Rausch u. H. Schweikert, Makromolekulare Chem. 56, 123 (1962).

Di- π -cyclopentadienyltitan-bishydrogensulfid

Von Dr. H. Köpf und Prof. Dr. Max Schmidt

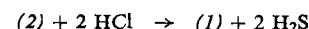
Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Durch Umsetzung von Di- π -cyclopentadienyltitan-dichlorid (1) [1] mit Schwefelwasserstoff und stöchiometrischen Mengen Triäthylamin in wasserfreiem Äther (1 Std., 20 °C) konnten wir das Di- π -cyclopentadienyltitan-bishydrogensulfid (2), in praktisch quantitativer Ausbeute darstellen:



Die gegen Luftoxydation und Hydrolyse überraschend stabile Verbindung wird durch Extrahieren mit Wasser vom gleichzeitig entstandenen Aminhydrochlorid befreit und aus Chloroform umkristallisiert. Sie bildet schwarzbraune, übliche Kristalle, die sich bei 150–160 °C zersetzen. In Chloroform ist sie monomer [2] gelöst. Ihr ¹H-NMR-Spektrum [3] enthält zwei scharfe Signale bei 6,34 (C₅H₅) und 3,44 (SH) ppm im Intensitätsverhältnis 5:1, während im Spektrum [4] der aus D₂S dargestellten S-deuterierten Verbindung (C₅H₅)₂Ti(SD)₂ das Protonensignal bei 3,44 ppm fehlt. Im IR-Spektrum [5] von (2) erscheinen HS-Banden bei 2575 (ν) und 917 (δ) cm⁻¹.

Die beiden SH-Gruppen in (2) lassen sich durch jodometrische Bestimmung des mit Chlorwasserstoff gemäß



quantitativ freigesetzten Schwefelwasserstoffs sowie durch Methylierung mit Dimethylsulfat zum Di- π -cyclopentadienyltitan-bismethylsulfid [6] nachweisen. Mit Diazomethan reagiert (2) nicht. In siedendem Benzol spaltet es langsam H₂S ab, wobei sich feinkristalline Oligomere mit Ti–S–Ti-Bindungen abscheiden.

Eingegangen am 3. September 1965 [Z 57]

[1] G. Wilkinson u. J. M. Birmingham, J. Amer. chem. Soc. 76, 4281 (1954).

[2] Molgewicht osmometrisch bestimmt (Mechrolab 301 A).

[3] Gesättigte Lösung in CHCl₃, TMS als äußerer Standard (Varian A 60).

[4] Gesättigte Lösung in CDCl₃, sonst wie unter [3].

[5] Gesättigte Lösung in CHCl₃, (Perkin-Elmer, Modell 221).

[6] S. A. Giddings, U.S.-Pat. 3030395 (17. April 1962); Chem. Abstr. 57, 9881 (1962).