

durch MnS verunreinigter Alkalithiomanganate ist abhängig von der Temperaturführung bei der Herstellung der Präparate. Die Auswertung von Drehkristall- und integrierten Weissenbergdiagrammen um [010] und [001] sowie von Guinieraufnahmen ergab für $\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$ eine rhombische Elementarzelle (Raumgruppe: C_{2v}^1 -Iba2; $Z = 4$). Patterson-, Fourier- sowie Differenzsynthesen längs [010] führten zu den Koordinaten der Mn-, Cs- und S-Teilchen mit einem Zuverlässigkeitswert von $R = 0,16$ für alle beobachteten Reflexe. Aus der Intensitätsverteilung der schwachen Reflexe (h1l) und (h3l) ergab sich eine statistische Verteilung von vier Mn-Teilchen auf die Punktlagen 4a und 4b. Bei Einbeziehung der acht weiteren in den Positionen 8c liegenden Mn-Teilchen in eine statistische Besetzung wurde eine schlechtere Übereinstimmung zwischen F_o - und F_c -Werten erhalten. Parameterwerte:

4 Mn statistisch verteilt auf 4a und 4b mit z jeweils gleich 0,000.

8 Mn in 8c mit x = 0,000; y = 0,250; z = 0,000.

8 Cs in 8c mit x = 0,249; y = 0,125; z = 0,249.

8 S in 8c mit x = 0,746; y = 0,126; z = 0,099.

8 S in 8c mit x = 0,253; y = 0,124; z = 0,901.

Aus Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer und Guinier sowie aus Intensitätsrechnungen mit den für $\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$ ermittelten Parameterwerten wurde für $\text{K}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$ und $\text{Rb}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$ ein der Cäsiumverbindung analoger Strukturtyp gefunden.

	Gitterkonstanten [Å]	Dichten	Z
$\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$	a = 5,92	pyk.: 3,83	4
	b = 11,47	röntg.: 3,86	
	c = 14,16		
$\text{Rb}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$	a = 5,86	pyk.: 3,37	4
	b = 11,21	röntg.: 3,42	
	c = 13,68		
$\text{K}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$	a = 5,83	pyk.: 2,85	4
	b = 11,11	röntg.: 2,83	
	c = 13,49		

Die Alkalithiomanganate(II) haben Schichtenstruktur: Eine Folge von Mangan- und Cäsiumpschichten, die jeweils durch eine Schwefelschicht getrennt sind, steht senkrecht zur Plättchenachse c. Die Anordnung der Manganschichten ist stets gleich, während die Cäsiumpschichten „auf Lücke“ gepackt sind, d. h. erst jede dritte Schicht – bei den umgebenden Schwefelschichten sogar erst jede fünfte – ist mit der ersten identisch. Bemerkenswert sind in diesem Strukturtyp die relativ kurzen Mn–Mn-Abstände (beim $\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$ 2,87 und 2,96 Å). Sie werden dadurch ermöglicht, daß die um die Mn-Teilchen tetraedrisch angeordnete Schwefelumgebung über Kantenverknüpfungen vernetzt ist.

Magnetische Messungen an $\text{K}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$, $\text{Rb}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$ und $\text{Cs}_2\text{Mn}_3\text{S}_4$ zwischen 90 und 700 °K zeigten einen weitgehend temperaturunabhängigen Paramagnetismus. Dies deutet auf relativ starke Mn–Mn-Wechselwirkungen innerhalb der Mn-Schichten.

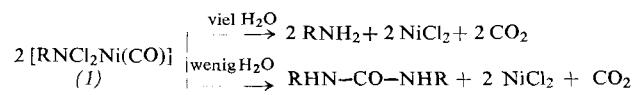
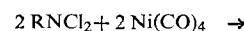
Eingegangen am 19. November 1965 [Z 111]

[1] Vgl. Versuche über „Schwefelmangan-Schwefelkalium“ von A. Völker, Liebigs Ann. Chem. 59, 35 (1846).

Die Reaktion von Alkyldichloraminen mit Nickeltriacarbonyl^[1]

Von Dr. H. Bock und Dr. K. L. Kompa

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
Tert.-butyldichloramin oder Cyclohexyldichloramin entwickelt bei der Reaktion mit überschüssigem Nickeltriacarbonyl bei -10 °C in Benzol drei Mol Kohlenmonoxyd pro Mol Nickelcarbonyl. Es fällt ein farbloser und in den üblichen Lösungsmitteln unlöslicher Niederschlag (1) mit einem Verhältnis Ni:N = 1:1 aus.



Eintragen von (1) in Wasser liefert äquimolare Mengen des Ausgangsamins und Nickel(II)-chlorid (Kohlendioxyd wurde qualitativ nachgewiesen). Vorsichtige Hydrolyse von (1) mit feuchtem Benzol oder feuchtem Diäthyläther erlaubt dagegen die Isolierung von N,N'-Dialkylharnstoff in Ausbeuten bis zu 80 %, bezogen auf umgesetztes Nickeltriacarbonyl; beim Eindampfen der Zersetzungslösung hinterbleibt die stöchiometrische Menge Nickel(II)-chlorid. Vorsichtige Hydrolyse von (1), R=C(CH₃)₃, mit D₂O liefert den N,N'-deuterierten Harnstoff, dessen ¹H-NMR-Spektrum erwartungsgemäß nur eine Protonensorte zeigt.

Eingegangen am 1. Juli 1963; in veränderter Form am 12. Oktober 1965 [Z 86]

[1] II. Mitteilung über N-Halogenamine. — I. Mitteilung: H. Bock u. K. L. Kompa, Angew. Chem. 74, 327 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 264 (1962).

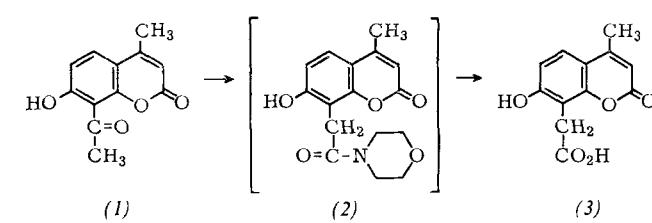
Synthese von 4-Methyl-ostenolsäure durch Willgerodt-Kindler-Reaktion^[1]

Von Dr. K.-H. Boltze und Dr. H.-D. Dell

Chemische Abteilung der Troponwerke, Köln-Mülheim

Die Willgerodt-Kindler-Reaktion (Umwandlung von Ketonen in ω -Carbonsäureamide gleicher Kettenlänge^[2]) ist bisher nicht zur Darstellung von Carbonsäure-Derivaten des Cumarins angewendet worden. Entsprechende vom Umbelliferon abgeleitete Verbindungen wurden vielmehr durch Abbau von Naturstoffen gewonnen.

Wir haben 4-Methyl-ostenolsäure (3) aus 8-Acetyl-4-methylcumarin (1)^[3] durch Willgerodt-Kindler-Reaktion dargestellt.



0,03 Mol (1), 0,045 Mol Morpholin und 0,06 g-Atom Schwefel wurden 4 Std. auf 140 °C erhitzt. Nach Zusatz von 32 ml eines Gemisches aus Eisessig, konz. H_2SO_4 und Wasser (80:12:18 v/v) wurde 4–6 Std. zum Sieden erhitzt, das heiße Gemisch anschließend in 500 ml heißes Wasser gegossen, aufgekocht und heiß filtriert. Beim Abkühlen scheidet sich die Säure (3) aus (Rohausbeute: 81 %). Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Wasser beträgt die Reinausbeute ca. 50 %. Die Säure (3) kristallisiert in schwach rosa Nadeln vom Fp = 240–242 °C.

Geht man bei der Synthese nicht von (1), sondern vom 7-O-Methylderivat aus, so entsteht infolge Ätherspaltung gleichfalls die Säure (3) und nicht ihr 7-O-Methylderivat.

Analog konnten wir aus 4-Methyl-8-allylumbelliferon^[4] 4-Methylumbelliferon-8-propionsäure, Fp = 167–170 °C, gewinnen. Entsprechend der Kindler-Reaktion aminomethylierter Phenole nach Mansfield^[5] wurde aus der Mannich-Base 4-Methyl-8-dimethylaminomethyl-umbelliferon das 4-Methylumbelliferon-8-N,N-dimethylthioformamid [Nadeln vom Fp = 250–260 °C (Zers.)] und daraus die 4-Methyl-

umbelliferon-8-carbonsäure, $F_p = 254\text{--}257^\circ\text{C}$ (aus Äthanol/Dimethylformamid), erhalten.

Eingegangen am 4. Oktober 1965 [Z 101]

- [1] Erste Mitteilung über Versuche in der Cumarin-Reihe.
- [2] F. Asinger, W. Schäfer, K. Halcour, A. Saus u. H. Triem, Angew. Chem. 75, 1050 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 19 (1964).
- [3] Synthese: Org. Syntheses, Collect. Vol. III, S. 283.
- [4] Synthese: W. Baker, J. chem. Soc. (London) 1935, 628.
- [5] R. C. Mansfield, 146th Meeting, Amer. chem. Soc. 1964, Abstracts of Papers 26C, 49.

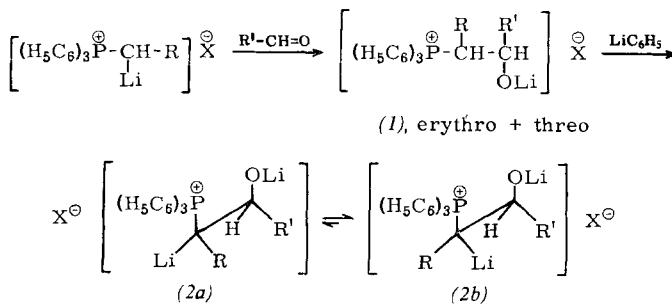
Trans-selektive Olefinsynthesen^[*]

Von Dr. M. Schlosser und cand. chem. K. F. Christmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Mit Hilfe der Wittig-Reaktion gelang es bisher nur gelegentlich, trans-^[1] oder cis-Olefine^[2] als überwiegende Komponente im Gemisch darzustellen. Trans-selektive Olefinierungen durfte man erwarten, sobald sich die Einstellung des Gleichgewichts zwischen erythro- und threo-Betain (1)^[1c] beschleunigen ließ.

Wir fanden nun, daß die diastereomeren Betain-Ylide (2)^[3] außerordentlich rasch ineinander übergehen^[4]. Sie entstehen, wenn Phenyllithium oder n-Butyllithium in Äther/Tetrahydrofuran (1:1) bei -30°C auf die Betain-LiX-Addukte (1) einwirkt, und liefern mit Protonendonatoren (z. B. HCl, HOCH₃) die Betain-LiX-Addukte (1) zurück.



Das Gleichgewicht der diastereomeren Betain-Ylide liegt weit auf der Seite der Form (2b), so daß die Protonierung hauptsächlich zum threo-Betain [threo-(1)] führt. Die anschließende Behandlung mit Kalium-t-butanolat setzt dann fast reines trans-Olefin frei.

Olefin	R	R'	Ausb. [%]	trans: cis
2-Octen	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	70 [b]	99:1
2-Octen	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	60 [b]	96:4
4-Octen	n-C ₅ H ₇	n-C ₃ H ₇	72 [b]	96:4
1-Phenyl-n-1-propen	CH ₃	C ₆ H ₅	69 [a]	99:1
1-Phenyl-n-1-butene	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	72 [a]	97:3
1-Phenyl-n-1-hexen	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	75 [a]	96:4
1-Phenyl-1,3-pentadien	CH ₃	trans-C ₆ H ₅ -CH=CH	63 [b]	97:3
2-Phenyl-n-2-butene	CH ₃	[c]	55 [a]	89:11

[a] Gaschromatographisch bestimmt.

[b] Präparativ isoliert.

[c] Mit Acetophenon als Carbonyl-Komponente, d. h. R' = C₆H₅ und außerdem CH₃ statt H.

Arbeitsvorschrift:

30 mMol Phosphoniumsalz werden in 50 ml Tetrahydrofuran und 30 ml Äther suspendiert und mit 30 mMol ätherischer Phenyllithium-Lösung gerührt, bis der Gilman-Test negativ ist (etwa 10 min). Zu der auf -70°C gekühlten Lösung läßt man 30 mMol Aldehyd (in 20 ml Äther gelöst) fließen. Bei heftigem Rühren entfärbt sich die Mischung dann bei -70°C

bis -40°C wiederum fünf Minuten. Man fügt erneut 30 mMol Phenyllithium-Lösung hinzu und wartet bis bei -30°C der Gilman-Test wieder negativ ist. Dann versetzt man mit 33 mMol ätherischem Chlorwasserstoff und mit 45 mMol Kalium-tert.butanolat (als 1:1-Komplex mit tert.Butanol). Nach 2 Std. Rühren bei Raumtemperatur wird zentrifugiert, der klare Überstand abgegossen, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel fraktioniert man das Olefin, gegebenenfalls im Vakuum.

Zum Vergleich wurden die aufgeföhrten Olefine in Parallelansätzen durch konventionelle Wittig-Reaktion hergestellt. Das trans:cis-Verhältnis (gaschromatographisch ermittelt) schwankte dann zwischen 75:25 (Phenylhexen) und 20:80 (2-Octen).

Eingegangen am 14. Oktober 1965 [Z 91]

[*] Dem Landesgewerbeamt Baden-Württemberg danken wir für finanzielle Unterstützung, Herrn W. Haseloff für gaschromatographische Analysen.

[1] a) H. O. House u. G. R. Rasmussen, J. org. Chemistry 24, 4278 (1961). — b) H. J. Bestmann u. O. Kratzer, Chem. Ber. 95, 1894 (1962). — c) M. Schlosser u. K. F. Christmann, Angew. Chem. 77, 682 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 689 (1965).

[2] H. Pommer, Angew. Chem. 72, 811 (1960), speziell S. 817; L. D. Bergelson, V. A. Vaver, L. I. Barsukov u. M. M. Shemyakin, Tetrahedron Letters 1964, 2669; H. Machleidt u. R. Wessendorf, Liebigs Ann. Chem. 674, 1 (1964); P. A. Chopard, R. F. Hudson u. R. J. G. Searle, Tetrahedron Letters 1965, 2357.

[3] Es ist nicht sicher, ob die Betain-Ylide tatsächlich die gezeichnete Konformation bevorzugen. Diese Schreibweise wurde wegen ihrer Anschaulichkeit gewählt.

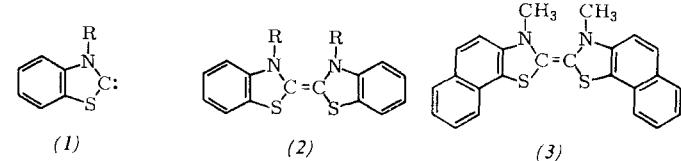
[4] Vgl. die rasche Racemisierung optisch aktiver Lithiumorganyle: R. L. Letsinger, J. Amer. chem. Soc. 72, 4842 (1950).

Halogenwasserstoff-Abspaltung aus Benzo- und Naphthothiazoliumhalogeniden^[1]

Von Prof. Dr. H.-W. Wanzlick, Dr. H.-J. Kleiner,
Dipl.-Ing. I. Lasch und Dipl.-Chem. H. U. Füldner

Organisch-Chemisches Institut
der Technischen Universität Berlin

Die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Benzothiazoliumhalogeniden, die mit Triäthylamin in der Hitze^[2], mit Triäthylamin (oder anderen tertiären Aminen) in polaren Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur^[3,4], mit Natriumhydrid in Dioxan^[4] und mit Triäthylamin in siedendem Aceton^[5] gelingt, führt über die kurzlebigen nucleophilen Carbene (1)^[6] zu den Dimeren (2), deren Konfiguration allerdings noch nicht gesichert ist. Die Carbenhälfte (1) sind – entgegen unserer früheren Annahme^[3] – nicht in Substanz isolierbar.



N-Methyl-naphtho[2,1-d]thiazoliumjodid (aus Naphtho[2,1-d]-thiazol und Methyljodid in Dimethylformamid, 92 %, $F_p = 203\text{--}204^\circ\text{C}$) gibt mit Triäthylamin in Dimethylformamid (zweckmäßig unter N₂) bereits bei 0°C innerhalb weniger Sekunden das leuchtend rote Dimere (3) (87 %, Zers. ab ca. 195°C ; Konfiguration noch unbekannt).

Die Verbindung (3) reagiert bei vielen Umsetzungen wie (2) und verwandte Systeme als „halbes Molekül“ (vgl. [1]), so erhält man beispielsweise mit Diazoverbindungen Azine.

Während bisher untersuchte Verbindungen vom Typ (2) massenspektroskopisch^[7] keine Dissoziation erkennen lassen, zeigt das Massenspektrum des Dimeren (3) außer der