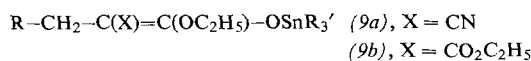
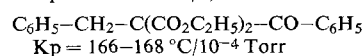
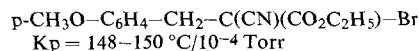
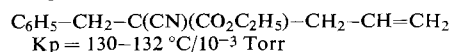


thermer Reaktion. Das Nebenprodukt, Trialkylzinn-halogenid bzw. -alkoholat, kann leicht durch Destillation abgetrennt und wieder in Organozinnhydrid übergeführt werden, mit dem man die Verbindungen (1) und (9) gewinnt. Aus den O-Stannyl-ketenacetalen (9) [1]



erhielten wir in gleicher Weise und mit guten Ausbeuten die folgenden Verbindungen:



Diese Verbindungen sowie (2)–(8) waren zum Teil bisher unbekannt oder nur auf kompliziertem Weg oder mit geringen Ausbeuten zugänglich.

Unter Spaltung der C–C-Bindungen werden aus (7) und (8) die Acylgruppen schon durch Luftfeuchtigkeit als Säure, rascher durch Alkohol als Ester freigesetzt.

Eingegangen am 7. März 1966 [Z 175b]

[1] W. P. Neumann, R. Sommer u. E. Müller, Angew. Chem. 78, 546 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 5 (1966).

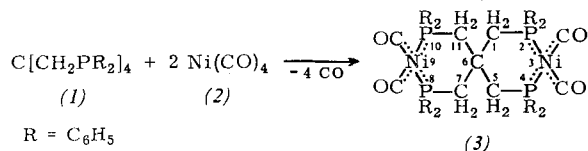
[2] Zusammenfassung über Ketenacetale: S. M. McElvain, Chem. Rev. 45, 453 (1949).

Eine spiroheterocyclische Nickel-Kohlenoxid-Verbindung [1]

Von Dr. J. Ellermann und Dipl.-Chem. K. Dorn

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Der vierzählige Komplexligand Tetrakis-(diphenylphosphino-methyl)-methan (1) [2] reagiert im allgemeinen als zweimal zweizähliger Reaktionspartner und ist daher für die Synthese spiroheterocyclischer Metall- [1,3] und Nichtmetallverbindungen [4] geeignet. Setzt man (1) mit Nickel-tetracarbonyl (2) im Molverhältnis 1:2 oder mit einem Überschuß von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Benzol bei Raumtemperatur und unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss um, so entsteht in ca. 15 Stunden unter Eliminierung von 2 Mol CO pro Mol $\text{Ni}(\text{CO})_4$ das 2,2,4,4,8,8,10,10-Octaphenyl-3,3,9,9-tetracarbonyl-2,4,8,10-tetraphospha-3,9-dinickel-spiro[5.5]undecan (3).



Nicht umgesetztes (2) und Benzol werden im Hochvakuum abdestilliert und der nicht einheitliche schmutzig-weiße Rückstand 20 min mit wasserfreiem, N_2 -gesättigtem Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Die äthanolische Suspension wird filtriert, der feinkristalline, farblose Rückstand mit wenig Äthanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung beweisen die Zusammensetzung. Die Verbindung ist gut löslich in Trichloräthylen, Aceton, Benzol, weniger löslich in CCl_4 und nahezu unlöslich in Cyclohexan, Petroläther, Äthanol und Äther. In CS_2 tritt Zersetzung ein. Beim Erhitzen wird (3) ab 140°C gelb, bei

205°C schmilzt die Verbindung unter Zersetzung. Das IR-Spektrum (in CCl_4) zeigt neben den Banden des spirocyclischen Ringsystems und der Phenylsubstituenten zwei intensive CO-Valenzschwingungen bei 2008 (A_1) und 1952 (B_2) cm^{-1} (Punktgruppe C_{2v}), wie man sie auch für andere Diposphin-nickelcarbonyl-Derivate [5] findet. Aus dem Auftreten von nur zwei CO-Valenzschwingungen folgt, daß die zwei $\text{P}_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Gruppen nicht miteinander koppeln, was dies für ein gewelltes Spiroundecan-System zu erwarten ist. In den Ringen ist das Nickel covalent gebunden; für die Ni-P- und Ni-C-Bindungen kann auf beträchtliche π -Bindungsanteile geschlossen werden [5,6].

Eingegangen am 10. März 1966 [Z 177]

[1] 4. Mitteilung über spiroheterocyclische Verbindungen; – 3. Mitteilung: J. Ellermann u. K. Dorn, J. organomet. Chemistry 5 (1966), im Druck.

[2] J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966).

[3] J. Ellermann u. K. Dorn, Z. Naturforsch. 20b, 920 (1965).

[4] J. Ellermann et al., unveröffentlichte Arbeiten.

[5] J. Chatt u. F. A. Hart, J. chem. Soc. (London) 1960, 1378.

[6] Vgl. M. Bigorgne, J. organomet. Chemistry 2, 68 (1964).

β -Heterosubstituierte Lithiumalkyle und Lithiumalkenyle

Von Dr. M. Schlosser und Dr. V. Ladenberger [1]

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Ergebnisse von H–D-Austauschversuchen an Styrylchloriden [1] sprachen für die Existenzfähigkeit der Carbanionen (1a) und (1b).

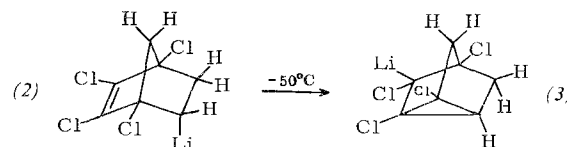


Demnach sollten auch metallorganische Verbindungen vom Typ des β -Chlorvinylolithiums und des β -Chloräthylolithiums zumindest kurzlebig auftreten können. Faßbar waren bislang jedoch nur β -heterosubstituierte Lithiumorganyle, deren C–Li-Bindung durch Einbau in ein Ringsystem, durch einen mesomeriefähigen Substituenten in α -Stellung oder durch eine Häufung benachbarter Fluoratome stabilisiert war.

In einem Solvensgemisch aus Methylal, Tetrahydrofuran, Äther und Pentan (2:2:1:1) haben wir bei -130°C einige β -heterosubstituierte Alkyljodide und Alkenyljodide mit n-Butyllithium behandelt [2]. Durch Jod-Lithium-Austausch entstanden die in der Tabelle aufgeführten „vicinal konterpolarierten“ Verbindungen; sie wurden zur Charakterisierung carboxyliert, die resultierenden Säuren wurden mit Diazomethan verestert, die Methylester wurden teils abgetrennt und analysiert, teils durch gaschromatographischen Vergleich identifiziert.

β -heterosubstituiertes Lithiumorganyl	Methylester, Ausb. [%]
$\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Li}$ (trans)	0
$\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Li}$ (cis)	0,2
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Li}$	5,0
$\text{F}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Li}$	8,0
$\text{H}_3\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Li}$	5,3
(2)	42

Das 1,4,5,6-Tetrachlor-bicyclo[2.2.1]-5-hepten-2-yl-lithium (2) lagert sich bei -50°C zum Tricyclen-Derivat (3) um [3].



Die Verbindungen (2) und (3) liefern beim Carboxylieren und Behandeln mit Diazomethan die Methylester (Fp = 86–88 °C bzw. 63–65 °C). Die Hydrolyse führte zu den Chlorkohlenwasserstoffen: Kristalle vom Fp = 38–40 °C aus (2) [4], farblose Flüssigkeit aus (3). C–H-Analysen, Infrarot-, Kernresonanz- und Massenspektren beweisen die Strukturen.

Eingegangen am 17. März 1966 [Z 179]

[*] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für großzügige Unterstützung.

[1] M. Schlosser u. V. Ladenberger, unveröffentlicht.

[2] Zur Darstellung und Stabilität „geminal konterpolarisierter“ Verbindungen in THF bei tiefen Temperaturen vgl. G. Köbrich, Angew. Chem. 77, 75 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. 4, 49 (1965).

[3] G. Wittig u. E. Hahn, Angew. Chem. 72, 781 (1960); G. Wittig u. J. Otten, Tetrahedron Letters 1963, 601; G. Wittig u. G. Klumpp, ibid. 1963, 607.

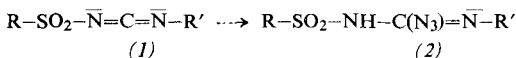
[4] C. F. Wilcox u. J. G. Zajacek, J. org. Chemistry 29, 2209 (1964).

C-Azido-N-sulfonylformamidine und ihre Umlagerung zu C-(N-Sulfonylamino)-tetrazolen

Von Doz. Dr. R. Neidlein und E. Heukelbach

Pharmazeutisch-Chemisches Institut
der Universität Marburg/Lahn

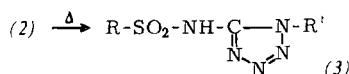
Die unseres Wissens bisher unbekannten C-Azido-N-sulfonylformamidine (2) [1] erhielten wir durch Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an N-Sulfonylcarbodiimide (1) [2–4],



indem man die beiden Reaktanten (Molverh. 1:1) etwa 8 Tage in wasserfreiem Benzol bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß stehen läßt und anschließend das Lösungsmittel bei maximal +5 °C abzieht. Bei höherer Temperatur besteht die Gefahr einer Umlagerung (2) → (3).

	R	R'	Fp (Zers.) [°C]	Ausb. [%]
(2a)	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ CH	69–71	69
(2b)	C ₆ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₃	68–69	78
(2c)	C ₆ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₂	70–71	75
(2d)	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ CH–CH ₂	65–66	79
(2e) [*]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₁	110–111	54

Die C-Azido-N-sulfonylformamidine zeigen zwischen 2140 und 2160 cm^{–1} die für die N₃-Gruppe charakteristischen IR-Absorptionsbande, zwischen 3060 und 3200 sowie 1590 und 1625 cm^{–1} jene für die NH-Gruppierung.



Durch mehrstündiges Erhitzen von (2) in siedendem wasserfreiem Toluol werden die C-Azido-N-sulfonylformamidine in substituierte C-(N-Sulfonylamino)-tetrazole (3) umgelagert. Die Strukturen der Verbindungen (3) sind durch die IR-Spektren gesichert. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen deuten außerdem darauf hin, daß einheitliche Substanzen vorliegen. Das acide Wasserstoffatom in (3) kann mit Basen wie 0,1 N NaOH in Äthanol exakt titriert werden.

	R	R'	Fp [°C]	Ausb. [%]
(3a)	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ CH	113–114	93
(3b)	C ₆ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₃	96–97	90
(3c)	C ₆ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₂	99–100	83
(3d)	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ CH–CH ₂	155–156	87
(3e)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₁	197–198	88
(3f)	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₃ C	165–166	64
(3g)	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	118–120	72
(3h)	CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₂	72–73	68
(3i)	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH–CH ₂	74–76	60
(3k)	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	132–133	75

Eingegangen am 21. März 1966 [Z 190]

[1] Über die sehr beständigen C-Chlor-N-sulfonylformamidine siehe: R. Neidlein u. W. Haussmann, Tetrahedron Letters, im Druck.

[2] R. Neidlein u. E. Heukelbach, Tetrahedron Letters 1965, 149.

[3] R. Neidlein u. E. Heukelbach, Tetrahedron Letters 1965, 2665.

[4] B. Anders u. E. Kühle, Angew. Chem. 77, 430 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. 4, 430 (1965).

[*] Die Verbindungen (2f) bis (2k) (vgl. die zweite Tab.) konnten nur als Öle erhalten werden. Eine Destillation kam wegen Explosions- und Umlagerungsgefahr nicht in Frage. Die IR-Spektren der Öle zeigten eine intensive Azidbande; die Carbodiimid-Banden waren verschwunden.

1,6-Methanocyclodecapentaen-chromtricarboxyl

Von Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. H. Rühle

Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

und Prof. Dr. E. Vogel und Dr. W. Grimme

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Für die in letzter Zeit bekanntgewordenen Cyclodecapentaene mit einer 1,6-Brücke (CH₂,O,NH) wurde hauptsächlich aufgrund NMR-spektroskopischer Untersuchungen die Gegenwart eines delokalisierten 10 π-Elektronensystems abgeleitet [1–3]. In Übereinstimmung hiermit hat eine Röntgenstrukturanalyse [4] der 1,6-Methanocyclodecapentaen-2-carbonsäure ergeben, daß diese Verbindungen einen weitgehend eingezeichneten C₁₀-Perimeter besitzen und die Längen der C–C-Bindungen im Gegensatz zu denen beim Cyclooctatetraen nicht nennenswert alternieren. Wir haben daher die π-Komplexbildung derartiger Systeme untersucht.

87-stündige UV-Bestrahlung [*] einer Lösung von 1,6-Methanocyclodecapentaen und Chromhexacarbonyl in n-Octan unter gereinigtem Stickstoff, Filtration der erhaltenen dunkelroten Lösung und Einengen führte zu einem roten festen Rückstand, der nach Umkristallisieren aus Benzol/Pentan (1:1) das dunkelrotviolette, in Benzol monomer lösliche 1,6-Methanocyclodecapentaen-chromtricarboxyl (1) (sintert ab 126 °C unter Zersetzung) ergab. Ausbeute: 65 %.

Das IR-Spektrum (in n-Hexan) zeigt im Carbonylbereich drei starke ν-CO-Banden bei 1976, 1919 und 1892 cm^{–1}. Besonders aufschlußreich ist das NMR-Spektrum in C₆D₆ [bei 60 MHz Arbeitsfrequenz, chemische Verschiebung positiv nach kleineren Feldstärken, Tetramethylsilan als innerer Standard] [5]: Das A₂B₂-System der nicht an Metall gebundenen Ringhälfte erscheint, im Einklang mit Studien an Naphthalin-chromtricarboxyl-Komplexen [6], gegenüber dem des freien Liganden nur um 26 Hz nach höherem Feld verschoben, bei 410 Hz (H-5, H-8) und 389 Hz (H-6, H-7).

Die Protonen der am Metall gebundenen Ringhälfte bilden ein im Mittel um 110 Hz verschobenes A₂B₂-System bei 374 Hz (H-1, H-4) und bei 262 Hz (H-2, H-3). Besonders äußert sich die Komplexbildung in der Verschiebung und Aufspaltung der Signale der Methylenprotonen. Im freien Liganden sind sie äquivalent und liegen bei –25 Hz. Die Äquivalenz wird bei der Komplexbildung aufgehoben, so