

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.

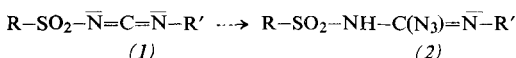
[4] C. F. Wilcox u. J. G. Zajacek, J. org. Chemistry 29, 2209 (1964).

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

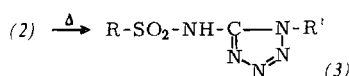
Die unseres Wissens bisher unbekannten C-Azido-N-sulfonylformamidine (2) [1] erhielten wir durch Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an N-Sulfonylcarbodiimide (1) [2–4],



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.

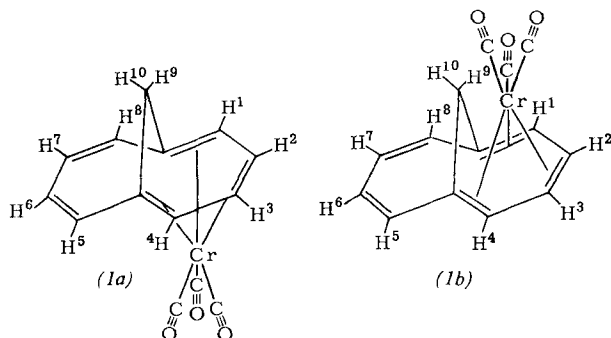
87-stündige UV-Bestrahlung [*] einer Lösung von 1,6-Methanocyclodecapentaen und Chromhexacarbonyl in n-Octan unter gereinigtem Stickstoff, Filtration der erhaltenen dunkelroten Lösung und Einengen führte zu einem roten festen Rückstand, der nach Umkristallisieren aus Benzol/Pentan (1:1) das dunkelrotviolette, 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

daß zwei mit der Kopplungskonstante $J = 8,8$ Hz aufgespaltene Dubletts bei -66 Hz (H-10) und -104 Hz (H-9) entstehen; d.h. die Chromtricarbyl-Gruppierung muß unsymmetrisch an den Liganden gebunden sein.

Wir halten die Strukturen (1a) und (1b) mit unseren Befunden für verträglich.



Die große Verschiebung der Methylenprotonen nach höheren Feldern spricht jedoch, besonders auch nach den Erfahrungen an der ursprünglich aus NMR-Daten gefolgerten^[7], inzwischen röntgenographisch bestätigten Molekelgestalt des Norbornadien-cyclopentadienyl-mangadicarbonyls $C_5H_5Mn(CO)_2C_7H_8$ ^[8], für (1b). Eine Röntgenstrukturanalyse ist im Gange. Die Umsetzung von 1,6-Methanocyclo-decapentaen mit Molybdänhexacarbonyl ergab zwei hellrote Komplexe, von denen der eine offenbar ein Analoges der Verbindung (1) ist.

Eingegangen am 11. März 1966 [Z 176]

[*] Hg-Hochdruckbrenner Q 81 der Quarzlampen-G.m.b.H., Hanau.

[1] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964); E. Vogel u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 784 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964); E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964); E. Vogel, W. Pretzer u. W. A. Böll, Tetrahedron Letters 1965, 3613.

[2] F. Sondheimer u. A. Shani, J. Amer. chem. Soc. 86, 3168 (1964).

[3] H. Günther, Z. Naturforsch. 20b, 948 (1965).

[4] M. Dobler u. J. D. Dunitz, Helv. chim. Acta 48, 1429 (1965).

[5] Für zahlreiche Diskussionen danken wir Dr. C. G. Kreiter und Dr. K. E. Schwarzhans.

[6] C. G. Kreiter, Dissertation, Universität München, 1964.

[7] H. P. Fritz u. H. Keller, Chem. Ber. 96, 1676 (1963).

[8] E. O. Fischer u. M. Herberhold: Essays in Coordination Chemistry. Experientia Supplementum IX, Birkhäuser, Basel 1964, S. 275.

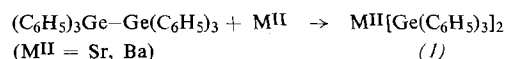
Germlylverbindungen des Strontiums, Bariums und Zinks

Von Univ.-Doz. Dr. E. Amberger, Dipl.-Chem. W. Stoeger und Dr. R. Hönigschmid-Grossich

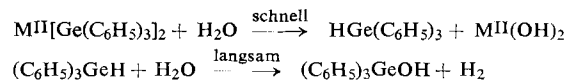
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Während Silyl- und Stannyilverbindungen $M^{II}(SiR_3)_2$ bzw. $M^{II}(SnR_3)_2$ ($R = CH_3, C_6H_5$) der Elemente der II. Haupt- und Nebengruppe eingehend untersucht wurden^[1,2], waren analoge Germlylverbindungen $M^{II}(GeR_3)_2$ unbekannt.

Hexaphenyl digerman setzt sich mit Strontium und Barium im Molverhältnis 1:1 in flüssigem Ammoniak bei $-40^\circ C$ zu den entsprechenden Bis(triphenylgermyl)metall-Derivaten (1) um.

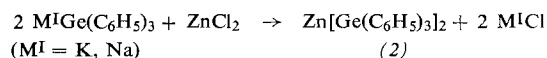


Die nach Abziehen des Ammoniaks bei $-35^\circ C$ in Tetrahydrofuran als goldgelbe Lösungen extrahierbaren Verbindungen liefern nach Abziehen des Tetrahydrofurans und Trocknen im Vakuum (≈ 2 Tage bei $+40^\circ C$) gelbe THF-Addukte (1:1). Sie zersetzen sich ohne zu schmelzen unter Schwarzfärbung bei 40 bis $45^\circ C$ (Sr) bzw. 60 bis $70^\circ C$ (Ba). Die Verbindungen (1)·THF sind luft- und etwas lichtempfindlich, reduzieren $AgNO_3$ zu Ag, sind in Ammoniak löslich, in Benzol und Kohlenwasserstoffen unlöslich; in Lösung sind sie unbeständig. Die Zusammensetzungen wurden durch Bestimmung des Erdalkalimetallgehalts und C-H-Analyse bewiesen. Die THF-freien Verbindungen (1) konnten nicht isoliert werden. Bei der Hydrolyse mit feuchtem Methanol entsteht wegen der relativ hohen Hydrolysebeständigkeit von Triphenylgerman nur zum geringem Teil Wasserstoff:



Das gebildete Triphenylgerman und das beim Erhitzen im Vakuum aus den THF-Monoaddukten freierwerdende Tetrahydrofuran wurden IR-spektroskopisch identifiziert. Eine Ammonolyse, wie sie bei den analogen Silylverbindungen beobachtet worden ist^[1], konnte nicht festgestellt werden.

Die Darstellung des Bis(triphenylgermyl)zinks (2) gelang durch doppelte Umsetzung von Zinkchlorid mit Triphenylgermyl-natrium oder -kalium in flüssigem Ammoniak (Reaktionsbedingungen: $-40^\circ C$; Molverh. 1:2):



Nach Abziehen des Ammoniaks im Vakuum bei $-35^\circ C$ kann (2) mit Tetrahydrofuran extrahiert werden (gelbe Lösung). Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben ein gelbes Addukt (2)·THF (bei Einsatz von $KGe(C_6H_5)_3$) oder ein schwach gelbes Addukt $Zn[Ge(C_6H_5)_3]_2 \cdot 0,5 THF \cdot 0,5 NH_3$ (bei Einsatz von $NaGe(C_6H_5)_3$). Beide zersetzen sich bei 110 bis $120^\circ C$, zeigen ähnliche Eigenschaften wie (1)·THF und wurden analog identifiziert.

Eingegangen am 22. März 1966 [Z 183]

[1] E. Wiberg, O. Stecher, H. J. Andrascheck, L. Kreuzbichler u. E. Staudé, Angew. Chem. 75, 516 (1963), Angew. Chem. internat. Edit. 2, 507 (1963).

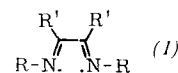
[2] R. Egger, Dissertation, Universität München, 1961.

1,4-Diazabutadien-metall-carbonyle^[1]

Von Priv.-Doz. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. H. tom Dieck^[2]

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

1,4-Diaza-1,3-butadiene besitzen in der cis-anti-Konfiguration (1) für eine zweizählige Donatorbindung geometrisch günstige n-Orbitale. Da ihr niedrigster unbesetzter π^* -Term



(Symmetrie B_2) auch die für eine π -Rückbindung aus Metall-d-Funktionen erforderliche Symmetrie und Energie aufweist, erwarteten wir^[3], daß sich diese Verbindungen als Metall(0)-Liganden eignen.

Tatsächlich sind die metallisch glänzenden, gegen Luftsauerstoff meist beständigen, in Lösung blauen bis orangefarbenen Diazabutadien-molybdän-tetracarbonyle (2) auf den im Formelschema gezeigten Wegen zugänglich. Als Lösungsmittel für die Reaktionen dient Benzol. Die Komplexe fallen sofort oder beim Einengen der Lösungen aus und können – wenn nötig – aus Benzol umkristallisiert werden.