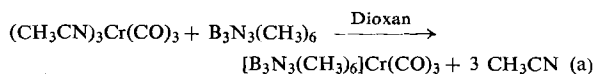


Hexamethylborazol-chromtricarbonyl [1]

Von R. Prinz und H. Werner [*]

Dem Dibenzolchrom [2] und Benzol-chromtricarbonyl [3] analoge Komplexe mit dem isoelektronischen Borazol waren bisher nicht bekannt.

Mit dem Hexamethylborazol-chromtricarbonyl wurde erstmals ein solcher Komplex gemäß Gl. (a) durch mehrstündiges Rühren bei 30 °C unter 15 Torr erhalten, dessen Zusammensetzung durch Elementaranalyse aller Bestandteile



diges Rühren bei 30 °C unter 15 Torr erhalten, dessen Zusammensetzung durch Elementaranalyse aller Bestandteile

Tabelle 1. Vergleich des Hexamethylborazol-chromtricarbonyls mit einem typischen π -Komplex und einem Lewis-Basen-Komplex.

	$\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ [1]
Aussehen	orange gelbe, nadel-förm. Krist.	gelbe Krist.	gelb. Pulver
Verhalten i. Hochvak.	sublimiert ab 90 °C ohne Zers.	sublimiert ab 90 °C ohne Zers.	sublimiert nicht
Zers.-P. (°C)	141	250	183
Luftbeständigk.	Tage	Tage	einige Std.
Löslichk. in Bzl.	gut	gut	nicht
IR: $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	1867 in C_6H_{12} 1963 (m)	1888 in C_6H_{12} 1962 [5]	1724 in KBr 1873
UV-Maxima (in C_6H_{12}) $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) u. $\log \epsilon$	25320 3,65 36760 3,78 (sh) 46080 4,37	30960 3,98 45670 4,42 49500 4,44	unlös. in Cyclohexan
Dipolmoment in Bzl. (D)	7,24 \pm 0,05	6,22 \pm 0,02 [6]	unlös.

bestätigt ist. In Benzol osmometrisch bestimmtes Molekulargewicht: 297. (Die Darstellung von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ wurde von Tate [4] beschrieben.)

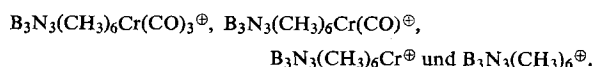
Folgende Ionen wurden massenspektrometrisch nachgewiesen [7] (Atlas Massenspektrometer CH 4, 50 eV; gef. u. ber.

Tabelle 2. Kernmagnetische Resonanzspektren [7].

	$\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3$		$\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6$	
	N-CH ₃	B-CH ₃	N-CH ₃	B-CH ₃
¹ H-NMR [a]	τ = 7,11	τ = 9,29	τ = 7,11	τ = 9,51
¹⁴ N-NMR [b]	+299 ppm		+252 ppm	

[a] Varian A 60, 60 MHz, in CDCl_3 mit CHCl_3 als internem Standard.
[b] Varian HR 100, 7,22 MHz, 23490 Gauß; Bezugssignal: NO_3 -Gruppe von NH_4NO_3 , extern; Eichung mit Seitenbandentechnik; in Dioxan.

Isotopenverhältnisse $^{10}\text{B} : ^{11}\text{B}$ und $^{14}\text{N} : ^{15}\text{N}$ stimmen überein):



Die chemischen und die spektroskopischen Eigenschaften sprechen also dafür, daß Hexamethylborazol-chromtricarbonyl eine den Aromaten-metalltricarbonylen analoge Verbindung ist. Eine Röntgenstrukturanalyse soll weitere Beweise hierfür erbringen. Nach noch nicht abgeschlossenen Versuchen scheinen auch die analogen Molybdän- und Wolfram-Komplexe des Hexamethylborazols zugänglich zu sein.

Eingegangen am 14. November 1966 [Z 379]

[*] Dipl.-Chem. R. Prinz
Dr. H. Werner
Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München
8 München
Arcisstraße 21

- [1] R. Prinz, Dissertation, Technische Hochschule München, 1967.
[2] E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforsch. 10b, 665 (1955).
[3] E. O. Fischer u. K. Öfele, Chem. Ber. 90, 2532 (1957).
[4] D. P. Tate, W. R. Knipple u. J. M. Augl, Inorg. Chem. 1, 433 (1962).
[5] R. D. Fischer, Dissertation, Universität München, 1961.
[6] E. O. Fischer u. S. Schreiner, Chem. Ber. 92, 938 (1959).
[7] Herrn Dr. K. Schwarzhans danken wir für die ¹⁴N-NMR-Untersuchung, Herrn Dr. J. Müller für die Aufnahme des Massenspektrums.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

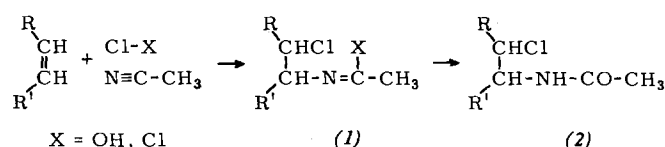
Gekoppelte Addition an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung

Von W. Theilacker [*]

Bei Versuchen, die Addition von HOCl aus wäßriger Lösung an Cyclohexen mit Acetonitril als Lösungsvermittler kinetisch zu verfolgen, wurde gefunden, daß das Acetonitril mitreagiert und so in einer gekoppelten Reaktion 2-Chlorcyclohexylacetamid (2) [$\text{X} = \text{OH}$; $\text{R} + \text{R}' = (\text{CH}_2)_4$] entsteht.

[*] Prof. Dr. W. Theilacker
Institut für organische Chemie
der Technischen Hochschule Hannover
3 Hannover
Callinstraße 46

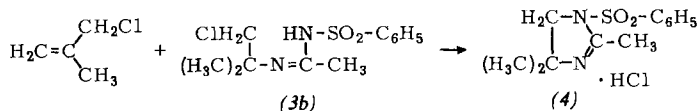
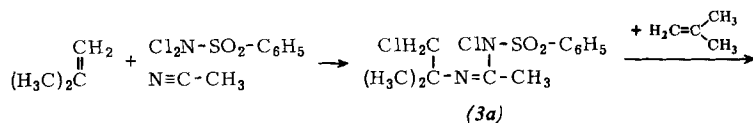
Diese Reaktion läßt sich auf andere Olefine und Nitrile übertragen, an Stelle von HOCl kann man Chlor und Wasser anwenden. Cairns, Graham, Barrick und Schreiber [1] haben Chlor unter Ausschluß von Wasser an Olefin-Nitril-Gemische addiert und so Imidchloride (1) [$\text{X} = \text{Cl}$] erhalten,



[1] T. L. Cairns, P. J. Graham, P. L. Barrick u. R. S. Schreiber, J. org. Chemistry 17, 751 (1952).

die durch Hydrolyse in Amide (2) übergeführt werden können. Die Addition in Gegenwart von Wasser verläuft glatter und mit besseren Ausbeuten.

Verwendet man an Stelle von Olefinen α,β -ungesättigte Säuren ($R' = CO_2H$), so erhält man mit Chlor in wäßrigem

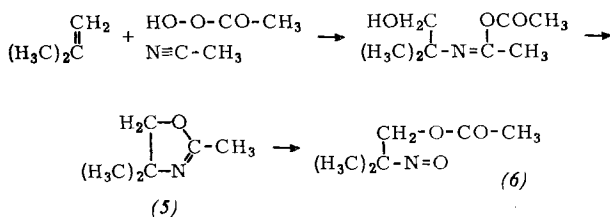


Acetonitril und folgender Hydrolyse β -Amino- α -hydroxycarbonsäuren in Ausbeuten bis zu 70% (z.B. Isoserin, Isothreonin, Isoallothreonin, Isohydroxyvalin).

Eine gekoppelte Addition tritt auch mit N,N -Dichlor-benzolsulfonamid an Stelle von $HOCl$ oder Cl_2 ein. Die auf diese Weise entstehenden Amidine (3b) gehen zum Teil spontan, z.T. durch Erhitzen in Lösungsmitteln, z.T. mit Basen in Imidazolin-hydrochloride (4) über (Ausbeuten: 30 bis 90%).

Olefin und Nitril kann man in weiten Grenzen variieren, an Stelle von N,N -Dichlor-benzolsulfonamid auch seine ring-substituierten Analoga oder N,N -Dichlor-methansulfonamid verwenden. Auch N,N' -Dichlor-carbonsäureamide lassen sich, soweit sie beständig sind, anwenden. Nur ein Chloratom beteiligt sich an der Additionsreaktion, das zweite wird für eine Chlorierung des Olefins in Allylstellung verbraucht. Aus dieser Beobachtung läßt sich eine Methode zur Chlorierung von Olefinen in Allylstellung entwickeln.

Olefine vom Typ des Isobutens lassen sich auch mit Nitrilen und Peressigsäure umsetzen, wobei über Oxazoline, z.B. (5), hinweg aliphatische tertiäre Nitrosoverbindungen, z.B. (6), entstehen.



Da auch diese Nitrosoverbindungen von Peressigsäure weiteroxidiert werden, müssen definierte Reaktionsbedingungen eingehalten werden. Der Reaktionsverlauf ist durch eingehende Versuche bewiesen.

[GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen, am 21. September 1966, und Colloquium der Chemischen Werke Hüls, Marl, am 23. September 1966] [VB 27]

Sesquiterpenoide mit zehngliedrigem Ring

Von F. Šorm^[*]

Die derzeitigen Untersuchungen der Sesquiterpenoide zeigen, daß diese Gruppe in struktureller Hinsicht sehr reichhaltig und mannigfaltig ist. Beachtenswert ist vor allem, daß einige Sesquiterpene wie Caryophyllen und Humulen mittelgroße Kohlenstoffringe aufweisen, deren Vorkommen in der Natur früher für unwahrscheinlich gehalten wurde. Die größte dieser Gruppen umfaßt Sesquiterpenoide mit zehngliedrigem

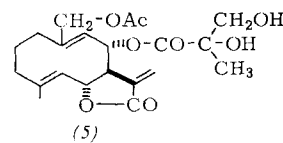
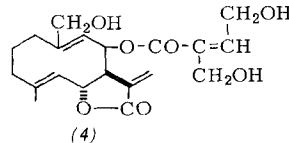
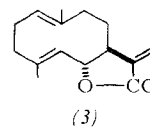
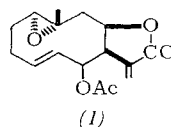
[*] Prof. Dr. F. Šorm

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Prag 6/CSSR
Flemingovo náměstí 2

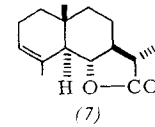
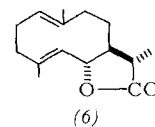
Ring, die vom 1,7-Dimethyl-4-isopropylcyclodecan (Germacran) abgeleitet werden.

Die Verbindung, in der dieser Zehnring erstmals festgestellt wurde, war das Lacton Pyrethrosin (1)^[1], die erste Verbindung, an der ein vollkommener Strukturbeweis erbracht

wurde, das Keton Germacron (2)^[2]. Später wurden aus Pflanzen der Familie *Compositae* weitere Lactone dieser Gruppe isoliert und als Germacranolide bezeichnet^[3]. Neben den länger bekannten Santanoliden und den neu entdeckten Guajanoliden, Ambrosanoliden und Eremophylanoliden bilden sie eine weitere Gruppe von Sesquiterpenlactonen. Die natürlichen Germacranolide sind entweder einfache ungesättigte Lactone wie das Costunolid (3), oder sie enthalten zusätzlich eine freie (Balchanolid, Isobalchanolid) oder veresterte (Acetylbalchanolid, Eupatoriopicrin) Hydroxygruppe; auch Verbindungen mit zwei freien oder ganz oder teilweise veresterten Hydroxygruppen wurden festgestellt. Zu den letztgenannten Verbindungen gehören die Bitterstoffe Arctiopicrin (4), Cnicin (5), Scabiolid und Saloniolid.



Die Strukturen und die Stereochemie aller genannten Germacranolide wurden voll geklärt und der Beweis erbracht, daß diese Verbindungen in enger Beziehung zu den Santanoliden und Guajanoliden stehen. Beachtenswert ist, daß die Germacranolide leicht unter stereospezifisch verlaufendem transanularem Ringschluß in Verbindungen der Santoninreihe übergehen. Das Dihydrocostunolid (6) beispielsweise geht in saurem Medium in das Santenolid (7) über.



Das Cyclodecadiensystem natürlicher Germacranolide unterliegt auch anderen interessanten chemischen Umwandlungen: So wurde bei der Pyrolyse des Germacrons (2) das β -Elemenon (8) gebildet, wobei zum erstenmal die heute als Cope-Reaktion bekannte Reaktion beobachtet wurde.

[1] D. H. R. Barton u. P. de Mayo, J. chem. Soc. (London) 1957, 150; D. H. R. Barton, O. C. Böchmann u. P. de Mayo, ibid. 1960, 2263.

[2] J. Ognjanov, D. Ivanov, V. Herout, M. Horák, J. Pliva u. F. Šorm, Collect. czechoslov. chem. Commun. 23, 2033 (1958); V. Herout u. M. Suchý, ibid. 23, 2169 (1958); M. Suchý u. F. Šorm, ibid. 23, 2175 (1958).

[3] F. Šorm u. L. Dolejš: Guaianolides and Germacranolides. Hermann, Paris 1965.