

drazinhydrat bei sechsständigem Erhitzen in Wasser unter Rückfluß zu *N*-(Hydrazino-tosyliminomethyl)glycin (4) (Ausb. 50 %, Fp = 146–147 °C) um.

Bei 30-stündigem Erhitzen des Natriumsalzes von (2a) – erhalten durch Hinzufügen der äquimolaren Menge 1 N NaOC₂H₅ in Äthanol – in siedendem Äthanol entsteht unter Alkoholyse *N*-(Äthoxy-*N'*-tosylformimidoyl)glycin (5) (Ausbeute 28 %, Fp = 166–168 °C). Bei Anwendung der doppelten Menge Natriumäthylat (100-proz. Überschuß) und 15-stündigem Kochen entsteht dagegen – wahrscheinlich unter dem hydrolytischen Einfluß der im Äthanol vorhandenen geringen Wassermengen – *N*-(Tosylcarbamoyl)glycin (6) (Ausb. 22 %, Fp = 187–188 °C).

Eingegangen am 29. Juni 1967 [Z 563]

[*] Dr. J. Gante
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63–67

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

[2] R. Gompper u. W. Hägele, Chem. Ber. 99, 2885 (1966).

sche Lösung bei 10 Torr bis zur Hälfte eingeengt, mit 50 ml Petroläther versetzt, mit 20 ml Wasser, mit 20 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung und noch einmal mit 20 ml Wasser gewaschen. Die organische Schicht wird 2 Std. über wasserfreiem MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur (1 Torr, 1 Std.) entfernt. Der Rückstand (3) ist eine farblose Flüssigkeit.

Eingegangen am 26. Juni 1967 [Z 565]

[*] Dr. L. Almasi und Dipl.-Chem. L. Paskucz
Academia Republicii Socialiste Romania, Filiala Cluj,
Institutul de Chimie
Str. Donath Nr. 59–65
Cluj (Rumänien)

[1] N. N. Melnikoff, K. D. Schwezowa-Schilowskaia u. M. I. Kagan, Ž. obšč. Chim. 30, 200 (1960).

[2] W. Lorenz u. G. Schrader, DBP. 1159934; Chem. Abstr. 60, 11898b (1964).

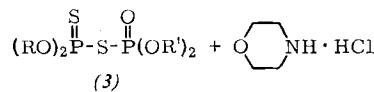
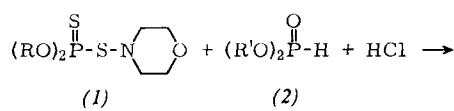
[3] J. Michalski u. J. Wassiak, J. chem. Soc. (London) 1962, 5056.

[4] Angaben über den Reaktionsverlauf werden in einer späteren Arbeit veröffentlicht.

Synthese der asymmetrischen Dithiopyrophosphorsäure-*O,O,O,O*-tetraalkylester

Von L. Almasi und L. Paskucz [*]

Wir fanden ein einfaches Verfahren zur Synthese der stark anticholinesteratisch wirkenden asymmetrischen Dithiopyrophosphorsäure-*O,O,O,O*-tetraalkylester (3), das mit 95 % Ausbeute verläuft und bei der Reinigung die in allen früheren Darstellungsmethoden [1–3] verwendete Hochvakuumdestillation vermeidet. Man setzt ein *O,O*-Dialkyl-S-morpholinodithiophosphat (1) mit einem Dialkylphosphit (2) in einem wasserfreiem HCl-Strom um [4].



	R	R'	Ausb. (%)	n _D ²⁰ [a]	d ₄ ²⁰	Molrefraktion Ber. / Gef.
(3a)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	95	1,5000	1,2175	77,95 77,87
(3b)	C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	96	1,4892	1,1351	96,54 96,26
(3c)	C ₂ H ₅	i-C ₄ H ₉	94	1,4880	1,1322	96,54 96,30
(3d)	i-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	95	1,4870	1,1302	96,54 96,33

[a] Literaturwerte: für (3a) n_D²⁰ = 1,5008 [1]; 1,4964 [3]; n_D²⁵ = 1,4969 [2].
Für (3b) n_D²⁰ = 1,4920 [3].

Elementarzusammensetzung, Molrefraktion und IR-Spektren (Maxima bei 555, 653, 1270 cm^{–1}, die den P–O–P-, P=S- und P=O-Gruppen entsprechen) beweisen die Reinheit und Struktur der Verbindungen (3a)–(3d).

Arbeitsvorschrift:

0,04 mmol (1) in 100 ml wasserfreiem Äther werden bei Raumtemperatur in einem mit CaCl₂- und Einleitungsrohr versehenen Zweihalskolben mit der äquimolaren Menge von (2) versetzt. Ein wasserfreier Chlorwasserstoffstrom wird unter Eiskühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Vom ausgefallenen Morpholin-hydrochlorid wird abfiltriert, die ätheri-

Cyclopentadienyl-gold(I) und Cyclopentadienyl-triphenylphosphin-gold(I)^[1]

Von R. Hüttel, U. Raffay und H. Reinheimer [*]

Reine Cyclopentadienyl-metall-Verbindungen von Elementen der I. Nebengruppe sind bisher nicht beschrieben worden. Man kennt lediglich ein Cyclopentadienyl-triäthylphosphinkupfer(I)^[2].

Uns gelang die Darstellung von Cyclopentadienyl-gold(I). Sie beruht darauf, daß man das in organischen Lösungsmitteln unlösliche AuCl durch die lockere Addition eines cyclischen Olefins löslich macht. Dicyclopentadien-gold(I)-chlorid^[3] und *trans,trans,cis-1,5,9-Cyclododecatrien-gold(I)-chlorid*^[3] sind in Tetrahydrofuran (THF) löslich und ergeben bei der Umsetzung mit Cyclopentadienyl-natrium das gesuchte C₅H₅Au.

Etwa 1 g Olefin-gold(I)-chlorid werden in 100 ml THF/Äther (1:4) gelöst und unter Stickstoff bei –60 °C im Molverhältnis 1:3 mit einer Lösung von C₅H₅Na in THF versetzt. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, der sich im Überschuß der C₅H₅Na-Lösung farblos löst. Bei Zugabe von Trocken-eis scheidet sich die gelbe Substanz wieder ab. Nach dem Zentrifugieren bei –30 °C wird der Niederschlag dreimal mit 96-proz. Äthanol und zweimal mit Äther gewaschen und in *n*-Pantan aufgenommen. Alle Lösungsmittel sind auf –70 °C gekühlt. Beim Verdampfen des Pentans im Vakuum bei –30 °C hinterbleibt eine pulverige, gelbe, unlösliche Substanz, deren Elementarzusammensetzung der Formel C₅H₅Au entspricht.

Die Substanz ist temperatur- und reibungsempfindlich. Bei Raumtemperatur hält sie sich etwa 1 Stunde, häufig verpufft sie schon bei leichtem Erwärmen.

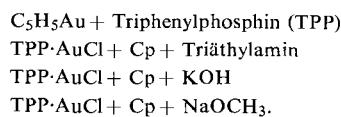
Durch Umsetzung von Olefin-gold(I)-chlorid mit Cyclopentadien (Cp) und Triäthylamin wurde die gleiche Verbindung, aber nicht analysenrein, erhalten.

Da C₅H₅Au wegen seiner Unlöslichkeit und Zersetzungslöslichkeit keine nähere Untersuchung gestattet, wurde das lösliche und stabile Cyclopentadienyl-triphenylphosphin-gold(I) dargestellt.

Etwa 1 g Tripheylphosphin-gold(I)-chlorid^[4] wurde in 20 ml Äther aufgeschlämmt und bei –30 °C unter Stickstoff mit überschüssiger C₅H₅Na-Lösung in Äther (5 × 10^{–3} mol/Liter) versetzt. Die Temperatur wurde langsam auf 0 °C gesteigert und das Gemisch 1 Stunde gerührt. Nach raschem Eingießen in 200 ml Eiswasser unter kräftigem Rühren konnte filtriert und der Rückstand erst mit Wasser, dann mit kaltem Aceton und schließlich mit Äther gewaschen werden. Zur Reinigung wurde bei 0 °C in THF/Aceton gelöst und tropfenweise mit Eiswasser versetzt. Wir erhielten farblose, rautenförmige

Kristalle der Zusammensetzung $C_{23}H_{20}AuP$, die sich ab $100^\circ C$ zersetzen.

Die gleiche Verbindung konnte NMR-spektroskopisch in den Produkten folgender Umsetzungen nachgewiesen werden:



Das IR-Spektrum von Cyclopentadienyl-triphenylphosphin-gold(I) ($\text{TPP}\cdot\text{AuC}_5\text{H}_5$) enthält neben den Banden, die auch im Spektrum von TPP-AuCl auftreten, Banden bei folgenden Wellenzahlen (KBr-Preßlinge):

642 s, 734 st, 803 st, 922 s-m, 970 m, 998 m, 1404 m (cm^{-1})^[5]. Eine ionische Cyclopentadienyl-metall-Bindung scheidet aus, weil im Bereich um 1000 cm^{-1} zwei Banden vorhanden sind^[6] ebenso ist eine π -Bindung vom Ferrocenotyp fraglich, weil die intensive Bande um 1100 cm^{-1} fehlt^[6]. Es steht also nur eine σ -Bindung zur Diskussion.

Das UV-Spektrum von TPP-AuC₅H₅ zeigt Ähnlichkeit mit den Spektren von σ -Cyclopentadienyl-triäthylphosphin-kupfer(I) und Bis(cyclopentadienyl)quecksilber(II)^[2]. Sein Maximum liegt bei 236,6 μm , $\epsilon = 33400$ in Dioxan. TPP und TPP-AuCl zeigen in der Nähe dieser Wellenlänge kein Maximum.

¹H-NMR-Messungen an σ -Cyclopentadienyl-metall-Verbindungen liegen nur in geringer Zahl vor^[7]. Wir finden beim TPP-AuC₅H₅ nur ein scharfes Signal ($\tau = 3,7$)^[8] für die Fünfringprotonen, entsprechend einem σ -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden mit rasch wandernder Kohlenstoff-Bindung^[9].

Das NMR-Spektrum von Methylcyclopentadienyl-TPP-gold(I), das wir durch Umsetzung von TPP-AuCl mit Methylcyclopentadienylnatrium oder mit Methylcyclopentadien + NaOCH₃ bisher nur in Lösung erzeugt haben, zeigt drei Signale^[8] bei $\tau = 3,9, 4,15$ und $7,7$ (2:2:3). Das beweist, daß hier das Metall an das CH₃-tragende Kohlenstoffatom σ -gebunden ist^[10].

Eingegangen am 3. Juli 1967 [Z 560]

[*] Prof. Dr. R. Hüttel, Dipl.-Chem. U. Raffay und Dipl.-Chem. H. Reinheimer
Institut für Organische Chemie der Universität,
Abteilung für Technische Chemie
8 München 2, Karlstraße 23

[1] 5. Mitteilung über Olefin-Gold-Komplexe. – 4. Mitteilung: R. Hüttel, H. Reinheimer u. K. Nowak, Tetrahedron Letters 1967, 1019.

[2] G. Wilkinson u. T. S. Piper, J. inorg. nucl. Chem. 2, 32 (1956).

[3] R. Hüttel, H. Reinheimer u. H. Dietl, Chem. Ber. 99, 462 (1966).

[4] M. Levi-Malvano, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Ser. 5, 17, I, 847 (1908).

[5] s = schwach, st = stark, m = mittel.

[6] H. P. Fritz in F. G. A. Stone u. R. West: Advances in Organometallic Chemistry. Academic Press, New York, London 1964, Bd. 1.

[7] G. Wilkinson u. F. A. Cotton, Progr. inorg. Chem. I, 51 (1959); H. P. Fritz u. K. E. Schwarzsans, Chem. Ber. 97, 1390 (1964); H. P. Fritz u. C. G. Kreiter, J. organomet. Chem. 4, 313 (1965).

[8] Gemessen in CCl_3 mit einem Varian A 60.

[9] T. S. Piper u. G. Wilkinson, J. inorg. nucl. Chem. 3, 104 (1956).

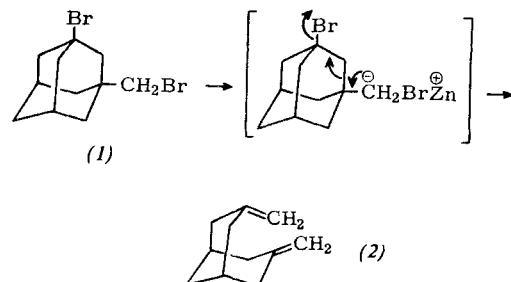
[10] H. P. Fritz u. K. E. Schwarzsans, Chem. Ber. 97, 1390 (1964).

Eine neue Fragmentierung in der Adamantanreihe

Von F. N. Stepanow und W. D. Suchowerchow^[*]

Kürzlich berichteten wir^[1] über die Herstellung des 1-Brom-3-brommethyladamantans (1), das später auch von Stetter und Gartner aus 3,7-Dimethylenbicyclo[3,3,1]nonan (2) synthetisiert wurde^[2].

Wir fanden jetzt, daß das Dibromid (1) in Gegensatz zum 1-Bromadamantan, mit Magnesium in Äther leicht reagiert. Als Hauptprodukt entsteht eine harzige Masse, die wir nicht näher untersuchten. Anders verläuft die Reaktion bei der Einwirkung von Zink auf das Dibromid (1) in Dimethylformamid. In diesem Fall werden zwei Bromatome abgelöst und man erhält 3,7-Dimethylenbicyclo[3,3,1]nonan (2). Diese Umsetzung ist die Umkehrung der Synthese von (1) aus dem Kohlenwasserstoff (2) mit Brom^[2].



Eine Mischung aus 10 g (1), 6,5 g Na_2CO_3 , 0,3 g NaJ, 5 g Zinkstaub und 10 ml Dimethylformamid wird 5 Stunden gekocht. Nach Verdünnung mit Wasser wird der gebildete Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf abdestilliert. Ausbeute: 3,6 g (75 %), $F_p = 78-79^\circ C$ (aus Methanol) (Lit.^[2] $F_p = 75^\circ C$).

Eingegangen am 3. Juli 1967 [Z 566]

[*] Prof. Dr. F. N. Stepanow und Dipl.-Ing. W. D. Suchowerchow
Polytechnisches Institut
Kiew 56 (Ukr. SSR)

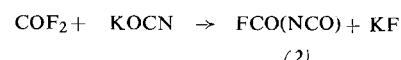
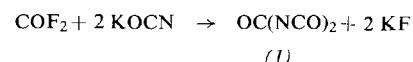
[1] F. N. Stepanow, W. F. Baklan u. S. D. Issaew, Ž. org. Chim. I, 280 (1965).

[2] H. Stetter u. J. Gartner, Chem. Ber. 99, 3888 (1966).

Darstellung von Carbonyl- und Fluorcarbonylpseudohalogeniden in der Salzsiedelze

Von W. Verbeek und W. Sundermeyer^[*]

Beim Einleiten von Carbonyldifluorid in eine Lithiumchlorid/Kaliumchlorid-Schmelze ($\text{LiCl}: \text{KCl} = 58:42$ Mol-%), in der ca. 10 Gew.-% Kaliumcyanat gelöst sind ($400^\circ C$), entstehen mit quantitativer Ausbeute bezogen auf umgesetztes COF_2 Carbonyldiisocyanat (1)^[1] und Fluorcarbonylisocyanat (2)^[2] im Mengenverhältnis 78:22.



Bei geringerer Konzentration an Kaliumcyanat wird der Anteil an (2) größer.

(1) ist eine wasserhelle Flüssigkeit ($F_p = -50,5^\circ C$, $K_p = 104^\circ C$). Die Verbindung wurde durch Analyse, IR-Spektrum^[1] und Massenspektrum identifiziert. Neben dem Molekülion bei $m/e = 112$ treten Bruchstücke bei $m/e = 70$ (OCNCO), 42 (NCO) und 28 (CO) auf. Bei Raumtemperatur polymerisiert reines (1) innerhalb weniger Tage zu einem weißen kristallinen Festkörper, der beim Erhitzen im Hochvakuum auf über $150^\circ C$ wieder quantitativ in monomeres (1) übergeht.

Leitet man Carbonyldifluorid in eine äquimolare Kaliumthiocyanat/Natriumthiocyanat-Schmelze bei ca. $140^\circ C$ ein, so erhält man Fluorcarbonylisothiocyanat (3)^[3] mit ca. 20 % Ausbeute.

