

drazinhydrat bei sechsstündigem 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*-(Tosylcarbamoil)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

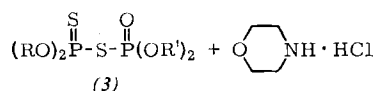
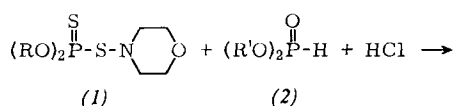
[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

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

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

Von L. Almasi und L. Paskucz[*]

Wir fanden ein einfaches Verfahren zur Synthese der stark anticholinesteratisch wirkenden asymmetrischen Dithiopyrophorsäure-*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-

sche Lösung bei 10 Torr bis zur Hälfte eingengt, 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.

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 Trockeneis 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*-Pentan 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 Zersetzlichkeit keine nähere Untersuchung gestattet, wurde das lösliche und stabilere Cyclopentadienyl-triphenylphosphin-gold(I) dargestellt.

Etwa 1 g Triphenylphosphin-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