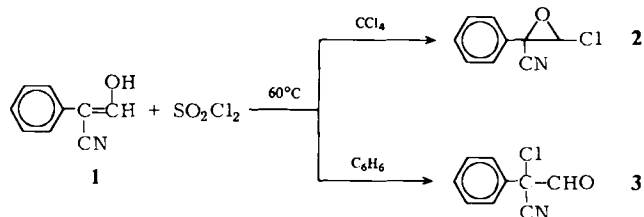


Umsetzung von α -Cyan-phenylacetaldehyd mit Sulfonylchlorid

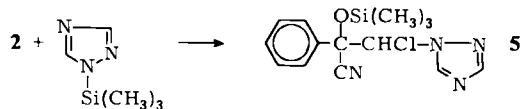
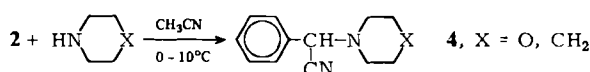
Von Ulrich Hertenstein*

Professor Klaus Weissmerl zum 60. Geburtstag gewidmet

α -Cyan-phenylacetaldehyd **1** reagiert^[1] mit Sulfonylchlorid in CCl_4 zu dem neuen 3-Chlor-2-cyan-2-phenyloxiran **2** (85%)^[2a], in Benzol hingegen zum α -Cyan- α -chlor-phenylacetaldehyd **3** (88%)^[2b]; **2** und **3** sind stark tränenreizend und allergen.



2 setzt sich mit sekundären Aminen wie Morpholin oder Piperidin unter Spaltung zu den Cyaniden **4**^[3] (Ausb. 74% bzw. 68%) um.



Mit Trimethylsilyl-1,2,4-triazol erhält man das Addukt **5** (71%)^[4].

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 137]

[1] **1** wird bei 60°C im Lösungsmittel suspendiert und mit Sulfonylchlorid versetzt. Die Lösung wird bei 60°C gehalten, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Dann wird 15 min mit Stickstoff entgast, am Rotationsverdampfer eingengt und destilliert.

[2] a) **2**: $K_p = 115-116^\circ\text{C}/10$ Torr; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.9$ (s, 1 H), 7.5 (s, 5 H); IR: keine Absorption zwischen 2000 und 1610 cm^{-1} ; b) **3**: $K_p = 91-93^\circ\text{C}/0.3$ Torr; IR: $\nu_{\text{C=O}} = 1740\text{ cm}^{-1}$.

[3] D. B. Luten, *J. Org. Chem.* **3** (1939) 588; H. M. Taylor, C. R. Hauser, *Org. Synth.*, Coll. Vol. V (1973) 437.

[4] Zu reinem **2** wird unter Feuchtigkeitsausschluß und Eiskühlung die äquivalente Menge Trimethylsilyl-1,2,4-triazol getropft. Nach 20 min wird destilliert. $K_p = 132-134^\circ\text{C}/0.005$ Torr; $F_p = 98^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.25$ (s, 9 H), 5.55 (s, 1 H), 7.45 (m, 5 H), 8.05 (s, 1 H), 8.20 (s, 1 H).

[*] Dr. U. Hertenstein
Hoechst Aktiengesellschaft
Postfach 101567, D-8906 Gersthofen

(Oxamidoximato)(oxamidoxim)platin(II)-7,7,8,8-Tetracyaninodimethanid: Eine Kristallstruktur mit getrennten parallelen Stapeln**

Von Helmut Endres*

Der organische Acceptor 7,7,8,8-Tetracyaninodimethan („tcnq“, 2,2'-(2,5-Cyclohexadien-1,4-diylidene)bispropandinitril) ist als Komponente „organischer Metalle“ bekannt, die getrennte parallele Stapel aus tcnq und planaren organischen Donormolekülen enthalten^[1]. Versuche, in

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Endres
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Degussa, Hanau, durch eine Chemikalienspende unterstützt.

diesem Typ kristallisierende Verbindungen zu erhalten, in denen eine der beiden organischen Komponenten durch einen planaren Metallkomplex ersetzt ist, waren bisher ergebnislos. Lediglich von einigen Bis(aren)metall-tcnq-Salzen sind Kristallstrukturen mit getrennten Stapeln der beiden Komponenten bekannt^[2]. Ein solcher Strukturtyp mit einem planaren Übergangsmetallkomplex sollte durch Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Komponenten begünstigt sein. Als Metallkomplex schien Bis(oxamidoximato)platin(II) geeignet, da die α,β -Diondioximato-komplexe der Ni-Triade in Stapelstrukturen kristallisieren^[4] und da Oxamidoxim („Diaminoglyoxim“, oaoH_2) mit seinen Aminogruppen besonders leicht H-Brücken bildet.

Zur Herstellung der schwarzblauen Titelverbindung werden methanolische Lösungen von $\text{Li}(\text{tcnq})$ und $\text{Pt}(\text{oaoH}_2)_2\text{Cl}_2$ vereinigt. Die Röntgen-Strukturanalyse^[11] (Fig. 3) zeigt, daß das Salz in dem gewünschten Strukturtyp kristallisiert. Da die Verbindung paramagnetisch ist und nicht erhalten wird, wenn anstelle von $\text{Li}(\text{tcnq})$ neutrales tcnq verwendet wird, ist anzunehmen, daß tcnq als Monoanion vorliegt. Hiermit stimmt auch die Lage der CN-Valenzschwingung überein, die als Dublett bei 2165 und 2200 cm^{-1} beobachtet wird (zum Vergleich: $\text{Li}(\text{tcnq})$: 2180 und 2210 cm^{-1} , tcnq: 2225 cm^{-1}). Der Metallkomplex muß ein Monokation sein, da das Verhältnis Metallkomplex:tcnq = $1:1$ beträgt; es hat also nur einer der beiden Oximliganden ein Proton abgegeben. Obwohl die Positionen der H-Atome nicht bestimmt werden konnten, gibt die Strukturanalyse einen Hinweis auf die Lage des „überzähligen“ H-Atoms: Der intermolekulare O-O-Abstand (255 pm) zwischen Oxim-Sauerstoffatomen von in y -Richtung benachbarten Metallkomplexen weist auf eine intermolekulare H-Brücke zwischen diesen hin; daneben liegen die für Bis(dioximato)komplexe üblichen intramolekularen H-Brücken vor. Das „zusätzliche“ Proton verbindet also benachbarte Metallkomplexe; Derartiges wurde z. B. auch beim Komplex $\text{Ni}(\text{oaoH})_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ beobachtet, für den die Lage dieses H-Atoms bestimmt werden konnte.

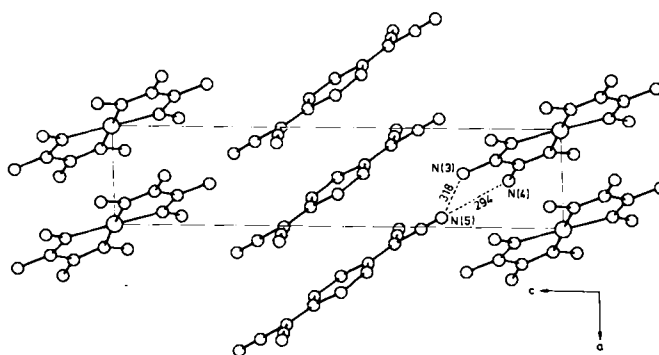


Fig. 3. Projektion der Struktur der Titelverbindung auf die ac -Ebene. Einige der H-Brücken zwischen Metallkomplex und tcnq sind angedeutet. Pt befindet sich im Ursprung der zentrischen Elementarzelle, der Mittelpunkt von tcnq im Inversionszentrum bei $1/2, 1/2, 1/2$.

Kationen und Anionen bilden regelmäßige parallele Stapel in x -Richtung; die Abstände zwischen den Ebenen betragen 341 pm im Metallkomplex- und 320 pm im tcnq⁻-Stapel. Diese Struktur, bei der jedes tcnq-Molekül eine ganze negative Ladung trägt, läßt für die Verbindung Halbleiterverhalten erwarten^[10]. In Übereinstimmung hiermit ist die Leitfähigkeit der Verbindung etwa um den Faktor 50 höher als die von $\text{Li}(\text{tcnq})$. Es konnte somit erstmals eine Verbindung mit getrennten parallelen Stapeln eines

planaren Metallkomplexes und tcnq hergestellt und durch Röntgen-Strukturanalyse charakterisiert werden.

Eingegangen am 19. Februar 1982 [Z 151]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1309–1321

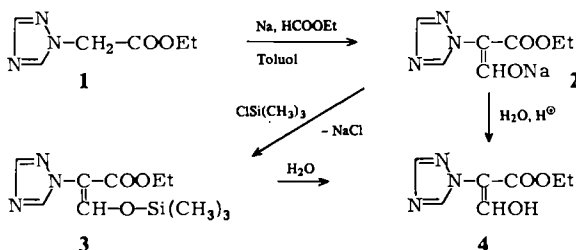
- [1] W. E. Hatfield: *Molecular Metals*, Plenum Press, New York 1979.
[2] H. Endres in J. S. Miller: *Extended Linear Chain Systems*, Bd. III, Plenum Press, New York 1982, im Druck.
[4] H. Endres, H. J. Keller, R. Lehmann, A. Poveda, H. H. Rupp, H. van de Sand, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 516.
[10] J. B. Torrance in [1], S. 7: *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 79.
[11] Trösklin, P., $a = 379.7(3)$, $b = 755.0(5)$, $c = 1737.1(10)$ pm, $\alpha = 89.24(5)$, $\beta = 92.44(5)$, $\gamma = 94.42(4)^\circ$, $V = 496 \times 10^6$ pm³, $Z = 1$, $\rho_c = 2.12$ g cm⁻³, $R_w(R) = 0.065$ (0.078) für 2152 Reflexe.

3-Hydroxy-2-(1,2,4-triazol-1-yl)acrylsäure-ethylester und O-funktionelle Derivate

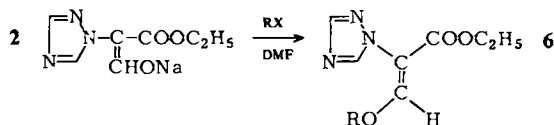
Von Thomas Maier* und Friedrich Cavagna

Professor Klaus Weissmehl zum 60. Geburtstag gewidmet

Der Triazolylessigester **1** kann mit Ameisensäure-ethylester formyliert werden^[1]. Durch Ansäuern des Natrium-enolats **2** erhält man die 3-Hydroxy-2-(1,2,4-triazol-1-yl)acrylsäureester **4** in guten Ausbeuten. Mit Chlortrimethylsilan reagiert **2** zum Trimethylsilylenolether **3**, dessen Hydrolyse, die schon beim Absaugen vom gebildeten Natriumchlorid in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit eintritt, in quantitativer Ausbeute ebenfalls **4** ergibt.



Das ¹H-NMR-Spektrum des Esters **4** in CDCl₃ und Dimethylsulfoxid (DMSO) zeigt, daß nur die Enole vorliegen. Bei **4** wurde ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch gefunden, daß in DMSO nur die Z-Form existiert, in CDCl₃ dagegen Z- (ca. 88%) und E-Form (ca. 12%) vorliegen [³J(H,CO_{trans}) = 8 Hz, E-Form; ³J(H,CO_{cis}) = 2 Hz, Z-Form]. In CDCl₃ bilden die OH-Protonen der Z-Form Wasserstoffbrücken mit N2 des Triazolrests und die der E-Form solche mit dem Sauerstoff der Carbonylgruppe.



Alkylierung und Acylierung der Enolate **2** in Dimethylformamid (DMF) geschehen nur am Sauerstoff (Tabelle 1)^[2]; die Produkte **6** sind stets Z-konfiguriert.

[*] Dr. T. Maier, Dr. F. Cavagna
Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80

Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen **6** (Auszug).

R	Fp [°C]	R	Fp [°C]
H	157–159		94–96
C ₆ H ₅ CH ₂	79–82		74–75
p-Cl-C ₆ H ₄ CH ₂	100–102		Öl
m-C ₆ H ₄ -O-C ₆ H ₄ CH ₂	Öl		133–135

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 135]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1246–1254

- [1] a) Übersicht zur Formylierung von Methylengruppen: J. Mathieu, J. Weill-Raynal: *Formation of C—C-Bonds*, Vol. 1, *Introduction of a Functional Carbon Atom*, Thieme, Stuttgart 1973, S. 176. b) **2**: Zu einer Suspension von 31.05 g (1.35 mol) Natrium in Toluol wird innerhalb 15 min ein Gemisch aus 144.3 g (1.95 mol) Ameisensäure-ethylester, 38.3 g (0.83 mol) Ethanol und 201.5 g (1.3 mol) **1** getropft. Man erwärmt kurz auf 30°C, wobei eine exotherme Reaktion einsetzt. Die Innentemperatur bleibt 2 h auf 31°C, und Feststoff beginnt sich abzuscheiden. Nach 12 h hat sich eine dicke, gelbliche Masse gebildet. Man rührt dann noch 6 h bei 60–70°C, saugt nach Abkühlen ab und wäscht mit Diisopropylether. Nach Trocknen erhält man 262.5 g (98.5%) **2**, Fp = 232–235°C.
[2] Allgemeine Arbeitsvorschrift für **6**: Eine Lösung von 0.1 mol **2** in ca. 50 mL DMF wird innerhalb ca. 5 min tropfenweise mit 0.1 mol der Halogenverbindung (bei Feststoffen mit einer konzentrierten Lösung der Halogenverbindung in DMF) versetzt. Man rührt 60 min bei Raumtemperatur (bei exothermer Reaktion läßt man das Reaktionsgemisch sich erwärmen und wieder auf Raumtemperatur abkühlen) und 90 min bei 60–70°C. Nach Abkühlen wird vom Natriumhalogenid abgesaugt, die DMF-Lösung wird im Vakuum eingedunstet und mit Aceton versetzt; das ungelöste Natriumhalogenid wird abgesaugt und das Aceton im Vakuum abdestilliert. Die Rohprodukte werden bei Feststoffen mit Diisopropylether und Wasser gewaschen, bei Ölen mit H₂O/Chloroform (1:1) versetzt; das Produkt wird aus der Chloroformphase isoliert.

Synthese bicyclischer β-Sultame

Von Friedrich Cavagna, Wolfgang Koller*, Adolf Linkies, Herbert Rehling und Dieter Reuschling

Professor Klaus Weissmehl zum 60. Geburtstag gewidmet

Die biologische Aktivität der β-Lactam-Antibiotica hängt von der Reaktivität des β-Lactamrings ab; Ersatz der CO-Gruppe des β-Lactams durch die SO₂-Gruppe führt zu den reaktiveren β-Sultamen. Wir berichten über die Synthese bicyclischer β-Sultame (Schema 1), deren Grundgerüst dem der Penicilline ähnelt.

Mesityloxid wird durch Bromierung des Silylenolethers **1**^[2] und nachfolgende Reaktion mit Thiobenzylalkohol regioselektiv zum Benzylthiomesityloxid **2** umgesetzt, das mit N-Benzyliden-glycinmethylester^[3] das Addukt **3** bildet; dieses läßt sich mit 2 N Salzsäure in Amin und Benzaldehyd spalten. Nach Extraktion des Aldehyds aus der sauren Lösung cyclisiert das Amin bei Zugabe von K₂CO₃ zum Pyrrolin **4**, das mit NaBH₃CN zum Pyrrolidin **5** (Verhältnis der Diastereomere = 4:1) reduziert wird. Oxidation von **5** mit Chlor in Gegenwart von Ethanol liefert das Sulfonsäurechlorid **7** und Benzylchlorid; **7** wird ohne Reini-

[*] Dr. W. Koller, Dr. F. Cavagna, Dr. A. Linkies, Dr. H. Rehling, Dr. D. Reuschling
Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80