

durch Zusatz von Äther ausgefällt und aus Methanol/Wasser umkristallisiert (gelbe Prismen). – Das K-Salz von (4) erhielten wir durch Umsetzung von Trichloressigsäure-phenylester mit KHS in Methanol bei 50°C. $K_2C_2OS_3$ kristallisiert in tiefgelben Prismen. Daneben werden zwei Modifikationen von $K_2C_2OS_3 \cdot KCl \cdot H_2O$ gefunden. – Alle Operationen wurden unter Schutzgas ausgeführt.

durchgeführt; die Konzentration von (5) wurde spektroskopisch kontrolliert ($\lambda_{\max} = 720 \text{ nm}$, $\log \epsilon = 3.63$).

Daß sich zwei mol (5) und ein mol (3) aus drei mol (1) und drei mol NaOH bilden, ist durch die Reaktionsschritte (a), (b) und (c) zu erklären.

Als Beweis für Reaktion (a) dient die Tatsache, daß (1) mit Natriumphenolat praktisch quantitativ 5-Phenoxymethyl-

Tabelle 1. Schwingungsspektren der Kalium-thiooxalate mit den Anionen (1), (2) und (4).

$K_2C_2O_3S \cdot H_2O$		$K_2C_2O_2S_2(1,1)$		$K_2C_2OS_3$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
1603 sst	1605 (0.5)	1575 sst				$\nu_{as}CO_2$
1531 } sst	1540 (8) }			1510 sst	1510 (0.5)	νCO
1517 }	1516 (10) }					
1370 st	1376 (5)	1380 sst	1382 (1)			$\nu_s CO_2$
		1030 sst	1030 (0.5)	1024 sst	1020 (1.5)	$\nu_{as}CS_2$
1040 st	1047 (9)		1017 (4.5)	1123 st	1130 (10)	νCC
825 m	825 (2.5)			833 sst	832 (1.5)	νCS
		765 st	767 (4.5)	600 m	602 (9)	$\nu_s CS_2$
785 m	796 (3)	781 st		662 m		} weitere Banden
620 m	620 (1)	471 s	476 (10)	550 s	554 (3.5)	
560 m	555 (10)			438 m	438 (9.5)	
	432 (1.5)					
375 m	375 (1)					

Tabelle 1 enthält die Schwingungsfrequenzen der Anionen (1), (2) und (4). Ohne Kenntnis der Konformationen oder Zuhilfenahme von Modellrechnungen ist eine Zuordnung nur im Valenzschwingungsbereich möglich. Raman-spektroskopische Untersuchungen in wäßrigen Lösungen zeigen an, daß im festen und gelösten Zustand die Anionen (1), (2) und (4) in derselben Konformation vorliegen. Strukturelle Untersuchungen zur Ermittlung der Konformation sind im Gange.

Eingegangen am 17. März 1975 [Z 220]

- [1] H. O. Jones u. H. S. Tasker, J. Chem. Soc. 95, 1904 (1909).
 [2] R. Mattes u. W. Stork, noch unveröffentlicht.
 [3] R. Mattes, W. Meschede u. W. Stork, Chem. Ber. 108, 1 (1975).
 [4] F. J. Hollander u. D. Coucouvanis, Inorg. Chem. 13, 2381 (1974); zit. Lit.
 [5] G. M. Begun u. H. W. Fletcher, Spectrochim. Acta 19, 1353 (1963).

Bildungsweise von Triphenylverdazyl aus Triphenylverdazylum-Salzen oder aus Triphenylformazan

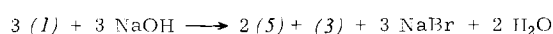
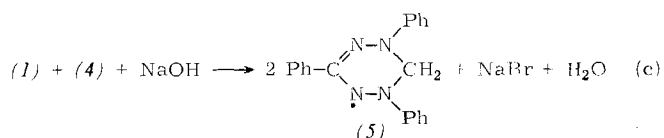
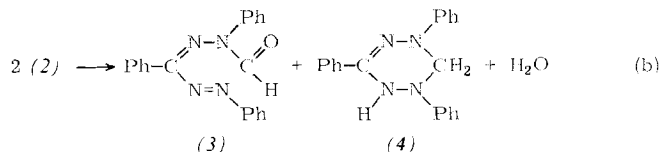
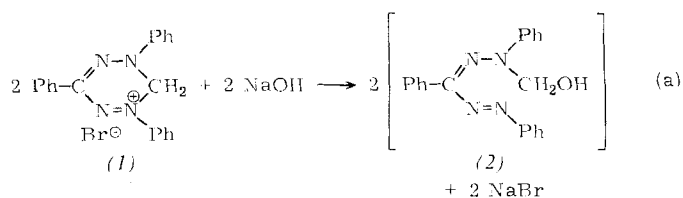
Von E. A. Ponomareva, P. V. Tarassenko und G. F. Dvorko^[*]

Das aus Triphenylformazan (6), Formaldehyd und HBr gebildete 1,3,5-Triphenylverdazylumbromid (1) wird von NaOH und CH_2O quantitativ in das Radikal 1,3,5-Triphenylverdazyl (5) überführt. Der Reaktionsmechanismus ist bisher nicht bekannt^[1]. Wir berichten hier über Versuche, die Teilschritte dieser und ähnlicher Reaktionen aufzuklären.

Wir haben gefunden, daß (1) ohne CH_2O -Zusatz im O_2 - oder N_2 -Strom mit der äquimolaren Menge NaOH zu zwei Dritteln in (5) und zu einem Drittel in 5-Formyl-1,3,5-triphenylformazan (3) übergeht. Ein NaOH-Überschuß ändert die Radikal-Ausbeute nicht, statt (3) erhält man aber (6) [in derselben Ausbeute wie (3) in obiger Reaktion]. Bei der Oxidation von (5) durch Luftsauerstoff entsteht der Aldehyd (3); er wird von NaOH schnell und quantitativ in (6) und Formiat zerlegt^[2]. In unserem Fall wird (5) nicht zu (3) oxidiert. Die Versuche wurden in DMF (oder CH_3CN)/ H_2O (4:1 v/v)

[*] Doz. E. A. Ponomareva ^[+], Dipl.-Chem. P. V. Tarassenko und Dr. G. F. Dvorko
 Chemische Fakultät des Kiewer Polytechnischen Instituts
 Kiew 56 (UdSSR)

[+] Korrespondenzautor.



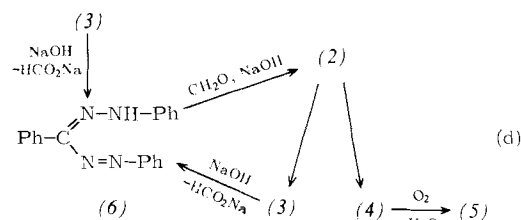
1,3,5-triphenylformazan bildet; $F_p = 97^\circ\text{C}$ (Zers.), UV (Dioxan): $\lambda = 236 \text{ nm}$ ($\epsilon = 29300$) und $343 (19400)$; 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$): $\delta = 2.95$ (d, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{O}$).

Als Bestätigung für die vorgeschlagene Reaktion (b) werten wir den Befund, daß Alkoholate – in den entsprechenden Alkoholen oder auch in DMF gelöst – an der Luft oder im N_2 -Strom (1) quantitativ in (5) überführen. Die Reaktion verläuft anscheinend über 5-Alkoxymethyl-1,3,5-triphenylformazan, das dann schnell in Leukoverdazyl (4) und eine Carbonylverbindung zerfällt.

Reaktion (c) ist die Umkehrung der Disproportionierung von (5) in Gegenwart von Säure^[1]. Kinetische Versuche in 75proz. wäßrigem CH_3CN zeigen, daß sich das Salz (1) mit NaOH in einer S_N2 -Reaktion umsetzt. Da Reaktion (a) geschwindigkeitsbestimmend ist, so vermag das in Reaktion (b) gebildete Leukoverdazyl (4) mit (1) quantitativ zu reagieren, was die Bildung von (5) und (3) im Verhältnis 2:1 ermöglicht.

Diese Ergebnisse gestatten es nun, die quantitative Bildung von (5) bei der Reaktion von (6) oder (1) mit CH_2O und NaOH zu erklären. Wesentlich ist die zyklische Umsetzung des 5-Formylformazans (3). Bei NaOH- und CH_2O -Über-

schuß reagiert (3) schließlich zum Radikal (5) unter intermediärer Bildung von (6), (2) und (4).



Die Leukoverbindung (4) wird durch Luftsauerstoff zu (5) dehydriert^[1]; in alkalischer Lösung verläuft diese Reaktion schnell^[3]. Die Gültigkeit des hier vorgeschlagenen Schemas (d) wird dadurch bestätigt, daß (3) und (6) im N₂-Strom zu (4), im O₂-Strom jedoch zu (5) reagieren. (1) kann beim Vermischen mit CH₂O und NaOH nicht direkt vom Formaldehyd zu (4) reduziert werden, wie es angenommen worden ist^[1], denn in diesem Fall bildet sich das Radikal (5) sowohl im N₂- als auch im O₂-Strom. – Auch die Formiatbildung läßt sich durch Schema (d) erklären.

Eingegangen am 24. März 1975 [Z 211]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 51940-11-5 / (3): 17135-56-7 / (4): 22459-57-0 /

(5): 2154-65-6 / (6): 531-52-2 / 5-Phenoxymethyl-1,3,5-triphenylformazan: 55162-20-4.

[1] F. A. Neugebauer, *Angew. Chem.* 85, 485 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 455 (1973).

[2] R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, *Monatsh. Chem.* 98, 726 (1967).

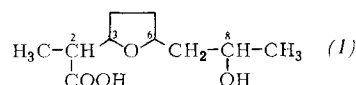
[3] O. M. Polubriki, G. F. Doorko u. O. M. Grischin, *Ukr. Khim. Zh.* 35, 1046 (1969).

Hoch stereoselektive Synthese der racemischen Nonactinsäure und Synthese der rechtsdrehenden (2S,3S,6R,8R)-Nonactinsäure

Von Hans Zak und Ulrich Schmidt^[*]

Die Makrotetrolide Nonactin, Monactin, Dinactin und Trinactin mit spezifischem Komplexbildungsvermögen für Kalium-Ionen enthalten Nonactinsäure (1); der Hauptmetabolit Nonactin ist aus zwei Molekülen rechtsdrehender (2S,3S,6R,8R) und zwei Molekülen linksdrehender (2R,3R,6S,8S) Nonactinsäure aufgebaut^[1]. Eine Synthese des Gemisches der Diastereomerenpaare^[2], zwei Synthesen der racemischen^[3,4] und eine Synthese der linksdrehenden^[4] Nonactinsäure wurden unlängst mitgeteilt. Alle diese Synthesen verlaufen kaum stereoselektiv und liefern Nonactinsäure und 2-*epi*-Nonactinsäure in annähernd gleicher Konzentration wie 8-*epi*-Nonactinsäure und 2,8-Di-*epi*-Nonactinsäure.

Durch praktisch vollständige Waldensche Umkehr an C-8 gelang es uns, die von uns entwickelte Synthese der racemischen Nonactinsäure^[4] hoch stereoselektiv zu gestalten. Nach dem gleichen Prinzip ließ sich die bei der Herstellung der linksdrehenden Nonactinsäure^[4] aus (–)-Propylenoxid anfallende 8-*epi*-Nonactinsäure in (+)-(2S,3S,6R,8R)-Nonactinsäure „umkehren“.



[*] Dr. H. Zak und Prof. Dr. U. Schmidt^[+]
Organisch-Chemisches Institut der Universität
A-1090 Wien 9, Währinger Straße 38

[+] Korrespondenzautor.

Das bei unserer Synthese der racemischen Nonactinsäure^[4] gebildete Gemisch der vier Diastereomerenpaare wurde zum Gemisch der 8-Ketosäure und 2-*epi*-8-Ketosäure oxidiert^[5]. Katalytische Hydrierung der Ketogruppe mit Raney-Nickel ergab praktisch ausschließlich ein Gemisch von 8-*epi*-Nonactinsäure mit 2,8-Di-*epi*-Nonactinsäure. Mit sehr guter Ausbeute verlief die Umsetzung zu den 8-Tosylestern und deren Reaktion mit Kaliumacetat in Dimethylsulfoxid. Dabei trat vollkommene Waldensche Umkehr ein. Nach vollständiger Verseifung und Veresterung mit Diazomethan bestand das Reaktionsprodukt ausschließlich aus einem Gemisch von Nonactinsäureester und 2-*epi*-Nonactinsäureester (1.5:1), das leicht getrennt werden konnte. 2-*epi*-Nonactinsäureester läßt sich mit Na-Methanolat zu einem Gemisch von Nonactinsäureester und 2-*epi*-Nonactinsäureester äquilibrieren (1.5:1); das in^[3] beschriebene Verhältnis 4:1 konnten wir nicht bestätigen.

Mit (–)-Propylenoxid (aus (+)-Milchsäureester) erhielten wir bei unserer Synthese^[4] eine Mischung, aus der 25% (–)-(2R,3R,6S,8S)-Nonactinsäuremethylester durch Säulenchromatographie abgetrennt wurde. Die Mischung der anderen drei Diastereomeren – (2S,3R,6S,8S), (2R,3S,6R,8S) und (2S,3S,6R,8S) – wurde durch Waldensche Umkehr an C-8 in ein Gemisch umgewandelt, aus dem (+)-(2S,3S,6R,8R)-Nonactinsäureester in etwa gleich großer Menge wie der (–)-Antipode durch Chromatographie an Kieselgel abgetrennt wurde. – Die beiden im Naturstoff enthaltenen links- und rechtsdrehenden Nonactinsäuren sind so durch asymmetrische Synthese aus einem optisch aktiven Ausgangsmaterial zugänglich.

Eingegangen am 1. April 1975 [Z 212]

CAS-Registry-Nummern:

(±)-(1): 55220-86-5 / (+)-(1): 16221-10-6.

[1] W. Keller-Schierlein u. H. Gerlach, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* 26, 161 (1968).

[2] G. Beck u. E. Henseleit, *Chem. Ber.* 104, 21 (1971).

[3] H. Gerlach u. H. Wetter, *Helv. Chim. Acta* 57, 250 (1974).

[4] J. Gombos, E. Haslinger, H. Zak u. U. Schmidt, *Monatsh. Chem.* 106, 219 (1975).

[5] Diese Verbindungen werden in [3] mit NaBH₄ nicht stereoselektiv und mit Lithium-tris(1-methylpropyl)hydridoborat vorwiegend zu den 8-*epi*-Alkoholen reduziert.

Arsiniden-Komplexe: Stabilisierung von Phenylarsandiyl, C₆H₅As, in C₆H₅As[Cr(CO)₅]₂^[**]

Von Gottfried Huttner und Hans-Georg Schmid^[*]

Über Phosphinidene, R–P, und Arsinidene, R–As, ist im Gegensatz zur Chemie ihrer niedrigeren Homologen, der Nitrene, R–N, wenig bekannt. Das Auftreten von Phosphinidenen wurde immerhin durch einige organische Abfangreaktionen wahrscheinlich gemacht^[1], während solche Nachweise für Arsinidene fehlen. Es wird vermutet, daß sie bei der Bildung von Cyclooligoarsanen, (RAs)_n, als Zwischenstufe fungieren^[2]. Mit der Synthese von C₆H₅As[Cr(CO)₅]₂ (1) ist es uns erstmals gelungen, das „Arsiniden“ Phenylarsandiyl in einem Metallkomplex zu stabilisieren.

Der hellgelbe Komplex (OC)₅CrAs(C₆H₅)H₂ (2)^[3] läßt sich mit n-Butyllithium zu orangefarbenem (OC)₅CrAs(C₆H₅)Li₂ metallieren, das durch Umsetzung mit N,N-Dichlorcyclohexylamin und chromatographische Aufarbeitung in (1) übergeführt werden kann.

[*] Doz. Dr. G. Huttner und H.-G. Schmid
Anorganisch-chemisches Laboratorium
Fachbereich Chemie der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.