

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.

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

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

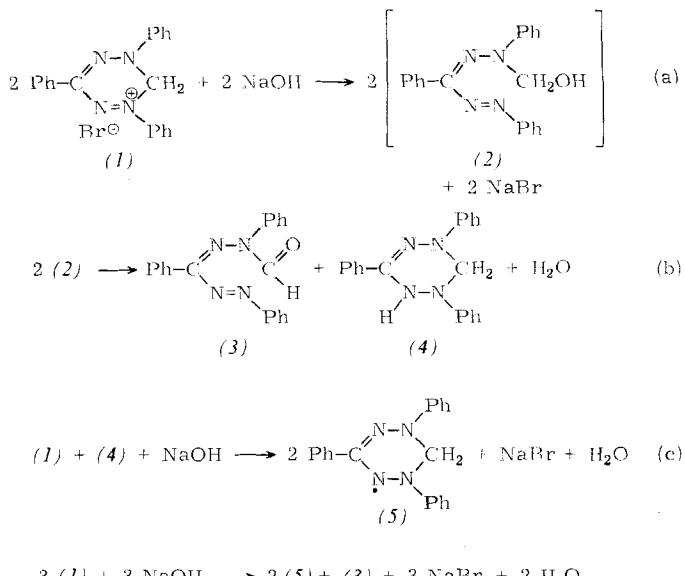
[*] Doz. E. A. Ponomareva [+], Dipl.-Chem. P. V. Tarassenko und Dr. G. F. Dvorko
Chemische Fakultät des Kiewer Polytechnischen Instituts
Kiew 56 (UdSSR)

[+] Korrespondenzautor.

durchgeführt; die Konzentration von (5) wurde spektroskopisch kontrolliert ($\lambda_{max} = 720$ 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-Phenoxy-methyl-



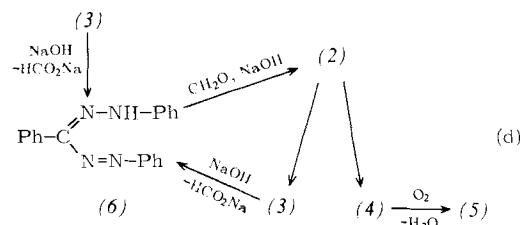
1,3,5-triphenylformazan bildet; $F_p = 97^\circ\text{C}$ (Zers.), UV (Dioxan): $\lambda = 236$ nm ($\epsilon = 29\,300$) und 343 (19400); 60-MHz- ^1H -NMR ($CCl_2=CCl_2$): $\delta = 2.95$ (d, 2 H, $N-\text{CH}_2-\text{O}$).

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-Alkoxy-methyl-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 gestalten 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 intermedierer 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:

CAS Registry Number(s):
(1): 51940-11-5 / (3): 17135-56-7 / (4): 22459-57-0 /
(5): 2154-65-6 / (6): 531-52-2 / 5-Phenoxyethyl-1,3,5-triphenyl-formazan: 55162-20-4.

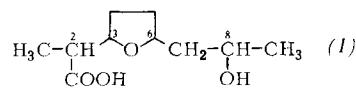
- [1] *F. A. Neugebauer*, *Angew. Chem.* 85, 485 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 455 (1973).
 - [2] *R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann*, *Monatsh. Chem.* 98, 726 (1967).
 - [3] *O. M. Polumbrik, G. F. Doorko u. O. M. Grischin*, *Ukr. Khim. Zh.* 35, 1046 (1969).

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 Tri-nactin 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 Waldensesche 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 Isomeren ist in $(2S,3R,6S,8S)$ - $(2R,3S,6R,8S)$ - $(2S,3S,6R,8S)$ - $(2R,3R,6R,8S)$ -Nonactinsäuremethylester zu 75% vermischt.

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 NaBH_4 nicht stereoselektiv und mit Lithium-tris(1-methylpropyl)hydridoborat vorwiegend zu den 8-*epi*-Alkoholen reduziert.

Arsiniden-Komplexe: Stabilisierung von Phenylarsan-diyl, C_6H_5As , in $C_6H_5As[Cr(CO)_5]$,^[**]

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 Absangreaktionen wahrscheinlich gemacht^[1], während solche Nachweise für Arsinidene fehlen. Es wird vermutet, daß sie bei der Bildung von Cyclooligoarsanen, (RA)_n, als Zwischenstufe fungieren^[2]. Mit der Synthese von $C_6H_5As[Cr(CO)_5]_2$ (1) ist es uns erstmals gelungen, das „Arsiniden“ Phenylarsandiyl in einem Metallkomplex zu stabilisieren.

Der hellgelbe Komplex $(OC_5CrAs(C_6H_5)H_2)_2$ (2) läßt sich mit n-Butyllithium zu orangefarbenem $(OC_5CrAs(C_6H_5)Li_2$ 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 U
niversität Berlin, D-1000 Berlin 33

8 München 2, Arcisstraße 21
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und
vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt