

zuschreiben können. Auf Grund dieser recht mageren Ergebnisse ist wohl anzunehmen, daß das $\text{SF}_4\text{-AsF}_3$ -Addukt in diesem speziellen Lösungsmittel als ein schwach assoziiertes Material vorliegt, in welchem die Partner entweder durch eine Donator-Acceptor-Wechselwirkung oder durch Fluorbrücken miteinander verbunden sind.

Die bisher dargestellten Addukte sind in der Gasphase durchweg vollständig dissoziiert. Aus der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks im System $\text{SF}_4\text{-BF}_3$ [58, 59] ergab sich die Dissoziationswärme für $\text{SF}_3^+\text{BF}_4^-$ zu etwa 25 kcal/Mol.

Über die chemischen Eigenschaften der SF_4 -Addukte ist nur wenig bekannt. Die Verbindungen lassen sich zur Reinigung des SF_4 verwenden. Beispielsweise kann SF_4 aus seinem festen BF_3 -Addukt durch Behandlung mit SeF_4 oder NaF , deren Affinität zu BF_3 größer ist als die des SF_4 , in Freiheit gesetzt werden [57, 61]. Thionylfluorid bildet bei normaler Temperatur keine solchen Addukte, so daß diese Methode eine besonders gute Möglichkeit zur Abtrennung des SF_4 von SOF_2 bietet. SF_4 -Addukte spielen möglicherweise auch bei der katalysierten Fluorierung sauerstoff-haltiger Substanzen mittels SF_4 in Gegenwart bestimmter anorganischer Fluoride eine Rolle. Die katalytische Wirksamkeit von Metallfluoriden bei SF_4 -Fluorierungen ist anscheinend der thermischen Stabilität ihrer Addukte mit SF_4 direkt proportional [29].

K. Elektronenacceptor-Eigenschaften des SF_4

Schwefeltetrafluorid ist ein sehr schwacher Elektronenacceptor. Zwar beobachtet man mit vielen Basen, wie Äthern oder Amiden, eine positive Reaktions- oder Lösungswärme, doch sind nur tertiäre Amine genügend basisch, um eine Veränderung der charakteristischen ^{19}F -Kernresonanz des SF_4 hervorzurufen [62]. Die ^{19}F -Spektren von Amin-SF₄-Lösungen zeigen nur eine Resonanz und sind von der Temperatur praktisch unabhängig. Aus der Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Zusammensetzung läßt sich schließen, daß Amine

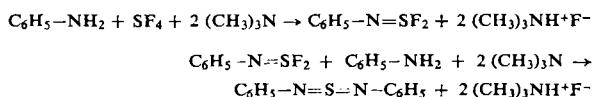
[62] E. L. Muetterties, J. Amer. chem. Soc. 82, 1082 (1960).

mit einem tertiären Stickstoff-Atom mit SF₄ im Molverhältnis 1:1 kombinieren [63]. Die Reaktionsprodukte besitzen wahrscheinlich pseudooktaedrische Struktur. Die Instabilität dieser Komplexe erkennt man u. a. aus der Tatsache, daß sie durchweg schon bei 0 °C erhebliche Zersetzungströcke aufweisen. Andere Autoren haben berichtet, daß Schwefeltetrafluorid nicht zur Bildung von Komplexen mit Platindichlorid, Cäsiumfluorid oder Nitrylfluorid befähigt ist [58].

L. Verschiedenes

Kohlenmonoxid reagiert in einem Metallautoklaven unter Druck nur in Gegenwart geeigneter Katalysatoren und bei erhöhter Temperatur, wobei Tetrafluorkohlenstoff, Schwefel und Kohlenoxysulfid entstehen [29]. Kürzlich wurde gezeigt, daß bei Normaltemperatur und Bestrahlung mit UV-Licht langsame Reaktion eintritt, die erhebliche Mengen Carbonylfluorid und Schwefelhexafluorid neben Spuren Kohlenoxysulfid liefert [64]. Es kann sein, daß diese Technik weitere Fluorierungsreaktionen mit SF₄ ermöglichen wird.

Die Reaktion zwischen zwei Äquivalenten Anilin und Schwefeltetrafluorid ergibt Bis-(phenylimino)-schwefel der Struktur $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=S-N-C}_6\text{H}_5$ [65]. Vermutlich läuft die Reaktion in zwei Schritten ab, wie nachstehend angegeben. Der zweite Schritt konnte getrennt verifiziert werden.



Die Reaktion sollte sich auch auf andere primäre Amine übertragen lassen.

Übersetzt von Dr. Günter Koch, Karlsruhe
Eingegangen am 25. Mai 1962 [A 218]

[63] E. L. Muetterties, W. D. Phillips u. W. C. Smith, US-Pat. 2897055 (28. Juli 1959).

[64] A. G. Massey u. K. J. Packer, J. chem. Soc. (London) 5554 (1961).

[65] R. Cramer, J. org. Chemistry 26, 3476 (1961).

ZUSCHRIFTEN

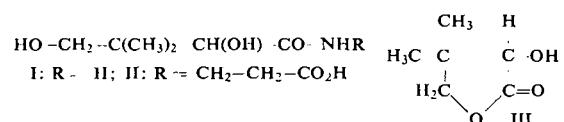
Konformationsbestimmung der Pantothensäure und des Pantoylamids durch Protonenresonanzspektroskopie

Von Doz. Dr. H. Fritz und Dipl.-Chem. W. Löwe

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Vergleicht man die Strukturen des Pantoylamids (α,γ -Dihydroxy- β,β -dimethylbutyramid) (I) und der Pantothensäure (II) mit der des Pantolactons (III), so könnte man annehmen, daß wegen der Drehbarkeit der Methylengruppe in den offenen Verbindungen ihre beiden Wasserstoffatome eine grö-

ßere Äquivalenz aufweisen als im Ring. Dies trifft jedoch nicht zu, wie aus den Protonenresonanzspektren der drei



Verbindungen hervorgeht. In der Tabelle (s. S. 752) sind für die einzelnen Substanzen die Signallagen der verschiedenen Protonen, die dazugehörigen Kopplungskonstanten sowie die Differenzwerte für die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen ($\Delta_{\text{A},\text{B}}$) und der Methylgruppen ($\Delta_{\text{CH}_3,\text{CH}_3}$) zusammengestellt.

Während im Pantolacton $\Delta_{A,B} \approx 1$ Hz, $J_{A,B} \approx 9,6$ Hz und $\Delta_{CH_3,CH_3} \approx 10$ Hz beträgt, beobachtet man bei den offenen Derivaten I und II: $\Delta_{A,B} = 3,5$ Hz, $J_{A,B} = 11$ Hz und $\Delta_{CH_3,CH_3} = 2$ Hz. Da die Protonen der Methylengruppen von I und II nur zu einem einzigen scharfen AB-Multiplett

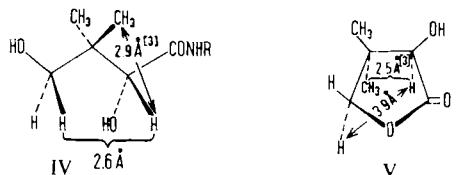
mit β -Phenyläthylbromid in siedendem Methanol und anschließende Verseifung; Fp 123 °C; 85 % bez. auf Thiosalicylsäuremethylester) bei 110 °C mit Polyphosphorsäure in 30 Minuten. I lässt sich auch in 45 % Ausbeute durch Cyclisierung des o-(β -Phenyläthylmercapto)-benzoylchlorids (gewon-

Protonenart	Na-Salz der D-(+)-Pantothensäure (II)	D-(+)-Pantoylamid (I)	D-(-)-Pantolacton (III)
O-CH ₂ - A, B	AB-„Quartett“ [I] zentriert bei 228 $\Delta_{A,B} = 3,5$ $J_{A,B} = 11$	AB-„Quartett“ [I] zentriert bei 230 $\Delta_{A,B} = 3,5$ $J_{A,B} = 11$	AB-Multiplett [2] zentriert bei 269 $\Delta_{A,B} \approx 1$ $J_{A,B} \approx 9,6$
H ₃ C-C CH ₃ c d	c: 71,5; d: 73,5 $\Delta_{CH_3,CH_3} = 2$	c: 74,5; d: 76,5 $\Delta_{CH_3,CH_3} = 2$	c: 81; d: 91 $\Delta_{CH_3,CH_3} = 10$
HO-C-H e C	e: 259	e: 262	e: 284
RN-CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ H f g	f: Triplet zentriert bei 226 $J_{f,g} = 7$ g: Triplet zentriert bei 164		

60-MHz-Protonenresonanzspektren von I, II und III in D₂O. Alle Angaben in Hz relativ zu Tetramethylsilan-O (DOH = 306). Gerät: Varian-A-60.

Anlaß geben und eine rasche Rotation der Hydroxymethylen-Gruppen, wegen sterischer Hinderung und der im Vergleich zum γ -Lacton größeren $\Delta_{A,B}$ -Werte, kaum in Frage kommt, sprechen die Ergebnisse dafür, daß die acyclischen Derivate überwiegend die Konstellation IV einnehmen.

nen durch Behandeln von II mit Thionylchlorid, Kp_{0,2} 191–196 °C) in einem Gemisch von Schwefelkohlenstoff-Nitrobenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid darstellen. Die zu II isomere Säure o-(β -Phenylmercaptoäthyl)-benzoësäure gibt mit Polyphosphorsäure nur 10 % Ausbeute.



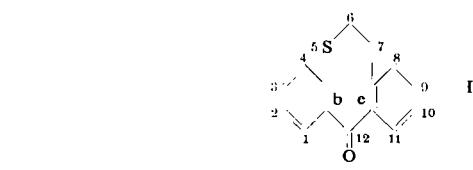
In IV befinden sich die beiden Protonen der Methylen-Funktion näher an den Substituenten des asymmetrischen C-Atoms als im Lacton (V), wodurch sich die Differenz in ihrer diamagnetischen Abschirmung vergrößert. In Übereinstimmung mit der Geometrie der Konstellation IV, in der die beiden Methylgruppen weiter von den ungleichen Substituenten des Asymmetriezentrums entfernt sind als im Lacton, verringert sich der Δ_{CH_3,CH_3} -Wert, beim Übergang vom Lacton zu den acyclischen Derivaten, von 10 auf 2 Hz. – Die angegebenen Atomabstände sind durch Vermessung von Molekülmödellen ermittelt worden und dienen lediglich als Anhalt für die Abstandsänderungen.

Eingegangen am 28. August 1962 [Z 338]

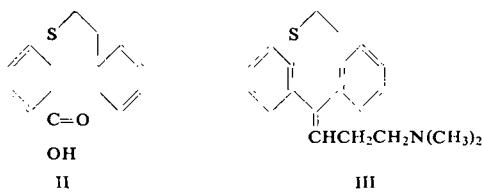
[1] Zwei scharf ausgeprägte Dublette.

[2] Erscheint als „Triplet“, da die beiden mittleren Signale nicht mehr aufgelöst werden.

[3] Abstand des Methyl-C zum benachbarten H.



Dies ist bemerkenswert, da man die um eine Methylengruppe kleineren heterocyclischen Ringsysteme, also das 6,11-Dihydro-dibenzo[b,e]thiepin- [1–3] bzw. -oxepin-11-on [1] in 80–90 % Ausbeute durch Cyclisierung der o-(Phenylmercaptoethyl)- bzw. o-(Phenoxyethyl)-benzoësäure oder ihrer Derivate erhält.



Die Umsetzung von I mit Grignardverbindung, wie ClMg(CH₂)₃N(CH₃)₂ in Tetrahydrofuran, führt wie in der Cycloocten- [1c] bzw. Thiepin- [1c, 2, 3] und Oxepinon-Reihe [1c] zum Carbinol Fp 138,5–140 °C, 93 %, aus dem man durch Wasserabspaltung, z. B. mit alkoholischer Salzsäure das 12-(3-Dimethylamino-propyliden)-7,12-dihydro-6H-dibenzo[b,e]thiocin erhält (III; Kp_{0,3} 184–185 °C; 83 %; Fp HCl = 209–210,5 °C aus Isopropanol).

Eingegangen am 31. August 1962 [Z 334]

[1] a) K. Stach u. H. Spangler, Angew. Chem. 74, 31 (1962); b) K. Stach u. H. Spangler, Mh. Chem., im Druck; c) K. Stach u. F. Bickelhaupt, Mh. Chem., im Druck.

[2] M. Protiva, M. Rajšner, V. Seidlová, E. Adlerová u. Z. J. Vejdělek, Experientia (Basel) 18, 326 (1962).

[3] Sandoz, Belg. P. 607 503 v. 24. 8. 1961 (veröffentl. 26. 2. 1962).

Neue heterocyclische Ringsysteme

Von Dr. K. Stach und Dr. F. Bickelhaupt

Chemische Forschungslaboratorien der Firma
C. F. Boehringer und Soehne G.m.b.H., Mannheim-Waldhof

Die Darstellung von 7,12-Dihydro-6H-dibenzo[b,e]thiocin-12-on (I; Fp 149–149,5 °C aus Diäthylketon) gelingt glatt und in 70 % Ausbeute durch Dehydratisierung der o-(β -Phenyläthylmercapto)-benzoësäure (II; erhalten durch Umsetzung des Natriumsalzes des Thiosalicylsäuremethylestes