

Carbäthoxy-azeten [1] mit dem Benzol, vermutlich zunächst zu dem Aza-norcaradien-Derivat (1), das sich sogleich in das valenzisomere Azepin (2) umwandelt.

(2) ist das erste monocyclische Azepin-Derivat [2]. Die katalytische Hydrierung von (2) (Pd/H_2 , $20^\circ C$) führt zu N-Carbäthoxy-hexamethylenimin ($K_{p20} = 118-120^\circ C$, $n_{D}^{20} = 1,4635$), das wir auch durch Umsetzung von Hexamethylenimin [3] und Chlorameisensäureäthylester bereiteten. Beide Produkte erwiesen sich auf Grund ihrer IR- und NMR-Spektren als identisch. Das NMR-Spektrum von (2) zeigt neben den für die Protonen der Äthylgruppe charakteristischen Signalen (Quartett bei $5,8 \tau$, Triplet bei $8,7 \tau$) das Multiplett der 6 Ringprotonen bei $3,7-4,7 \tau$.

Die Beständigkeit des cyclischen 8π -Elektronensystems (2) dürfte auf die zumindest teilweise Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Stickstoff durch die Mesomerie des Urethan-Systems zurückzuführen sein.

Versuche zur Übertragung dieser Ringerweiterungsreaktion mit Aziden auf andere aromatische Systeme sowie die Untersuchung des Azepins selbst sind im Gange.

Eingegangen am 20. November 1962 [Z 396]

[1] W. Lwoski u. Th. W. Mattingly, Tetrahedron Letters 7, 277 (1962).

[2] K. Dimroth u. H. Freyschlag, Chem. Ber. 89, 2602 (1956); 90, 1628 (1957); R. Huisgen u. M. Appel, ebenda 91, 12 (1958); R. Huisgen et al., ebenda 93, 392 (1960); Liebigs Ann. Chem. 630, 128 (1960) u. a.

[3] L. Ruzicka et al., Helv. chim. Acta 32, 544 (1949).

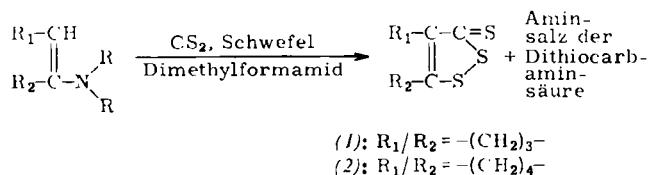
Synthese von Trithionen durch gemeinsame Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf Enamine

Schwefel-Heterocyclen, XIV [1]

Von Dipl.-Chem. J. Fabian, Dr. K. Gewald und Prof. Dr. Roland Mayer

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

Enamine bilden mit Schwefelkohlenstoff und Schwefel in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, wie Dimethylformamid, bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten exotherm Trithione:



So erhält man aus 1-Morpholino-cyclopenten-(1) in 50-proz. Ausb. 4,5-Trimethylen-trithion (1) vom Fp $123^\circ C$ (sublimiert) und aus 1-Morpholino-cyclohexen-(1) in 45-proz. Ausb. 4,5-Tetramethylen-trithion (2) vom Fp. $101-102^\circ C$ (aus Äthanol).

(1) und (2) sind mit auf anderem Wege [2] hergestelltem authentischem Material identisch.

Dieses von uns gegenwärtig intensiv bearbeitete und auf einem elektrophilen Angriff des Schwefelkohlenstoffs und einer gleichzeitigen nucleophilen Einwirkung des eingebauten Schwefels beruhende Syntheseverfahren ist weitgehend variabel.

Eingegangen am 12. November 1962 [Z 401]

[1] XIII. Mitteil.: vgl. K. Gewald, Z. Chem., im Druck.

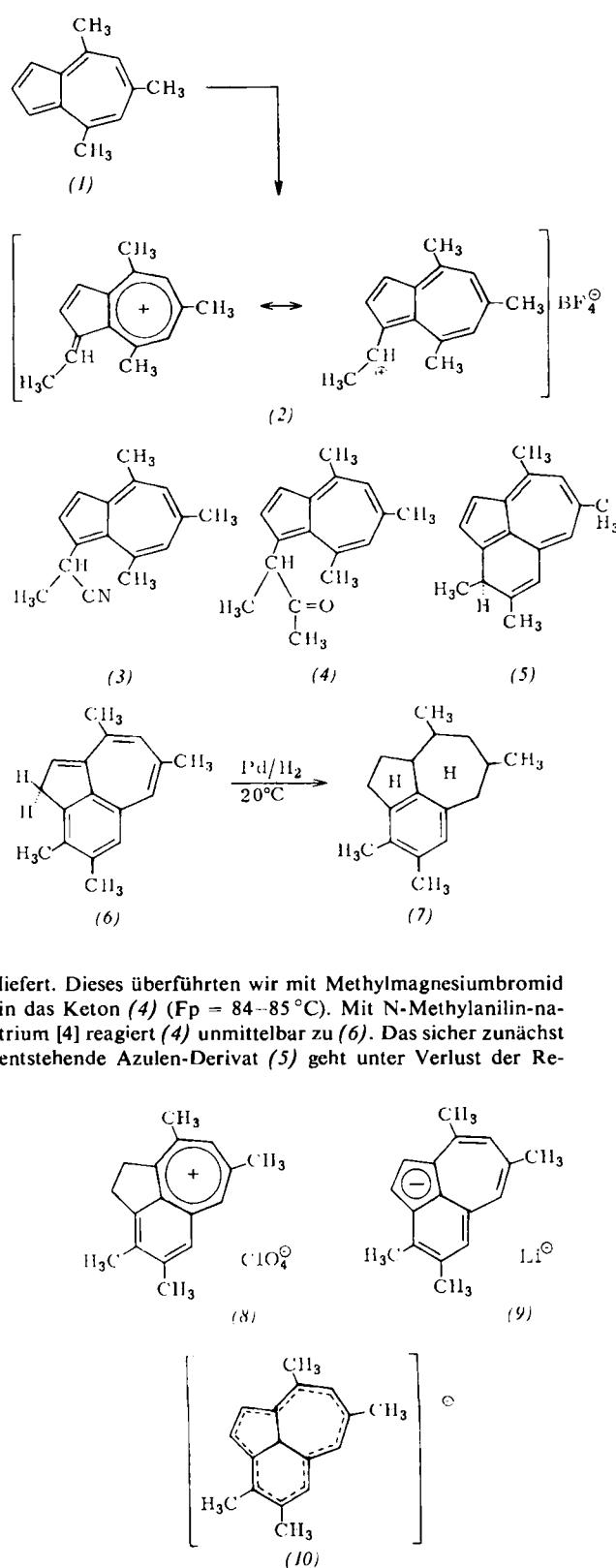
[2] DBP. 909097 v. 28. Febr. 1951, Erf. A. Lüttringhaus u. U. Schmidt; Chem. Zbl. 1954, 10104; Dipl.-Arb. U. Schmidt, Universität Freiburg/Brsq., 1951. U. Schmidt, A. Lüttringhaus u. H. Trefzger, Liebigs Ann. Chem. 631, 129 (1960); M. Fröde, Diplomarbeit TU Dresden 1961; E. Hoffmann, Diplomarbeit, TU Dresden, noch nicht abgeschlossen.

Cycloheptatrieno-inden

Von Prof. Dr. K. Hafner und cand. chem. H. Schaum

Institut für Organische Chemie der Universität München

Ausgehend vom 4,6,8-Trimethyl-azulen (1) [1] konnten wir das dem Perinaphthenen isomere, nichtbenzoide Cycloheptatrieno-inden (6) (3,4,7,9-Tetramethyl-2H-benz[cd]azulen [2]) darstellen. Durch Kondensation von (1) mit Acetaldehyd in Gegenwart von ätherischer Borfluorowasserstoffsäure erhält man (2) [3], das mit Natriumcyanid (3) ($F_p = 111-112^\circ C$)



liefert. Dieses überführen wir mit Methylmagnesiumbromid in das Keton (4) ($F_p = 84-85^\circ C$). Mit N-Methylanilin-natrium [4] reagiert (4) unmittelbar zu (6). Das sicher zunächst entstehende Azulen-Derivat (5) geht unter Verlust der Re-