

Der Grundkörper selbst, also 1.3-Dithiol-2-thion (2), ist aus Acetylen oder Acetylen-Na in 20-proz. Ausbeute zugänglich [2].

Eingegangen am 2. Dezember 1963 [Z 630]

[1] L. Brandsma, H. Wijers u. J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 81, 583 (1962); M. Schmidt u. V. Potschka, Naturwissenschaften 50, 302 (1963).

[2] Vgl. R. Mayer u. B. Gebhardt, Chem. Ber., im Druck; hier auch Zugang zur Isotrithion-Literatur.

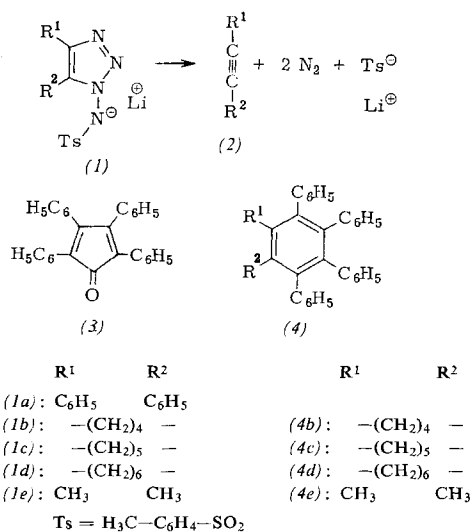
Die Photolyse von 1-Tosylamino-1.2.3-triazol-Anionen — eine neue Synthese von Alkinen

Von Dr. F. G. Willey [1]

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Bei der Photolyse von Verbindungen, die mehr als zwei Stickstoffatome in einem Ring besitzen, wurde die Abspaltung von höchstens einem Mol-Äquivalent Stickstoff beobachtet [2].

Unsubstituierte 1.2.3-Triazole und solche, die in 4- und 5-Stellung nur Kohlenwasserstoffreste tragen, sind thermisch und photochemisch sehr stabil [3]. 1-Amino-1.2.3-triazole, die entsprechenden 1-Sulfonylamino-Derivate [4] und Salze dieser Sulfonamide (1) sind gleichfalls thermisch recht stabil. [(1a) und (1e) bleiben beim Kochen in Äthylenglykol unverändert; sie verlieren langsam Stickstoff beim Erhitzen im festen Zustand auf etwa 300°C].



Dagegen führt die Photolyse von (1) (kein Maximum oberhalb 210 m μ ; Absorption beginnt bei etwa 300 m μ , ϵ_{220} = 3000–7000) unter Entwicklung von zwei Mol-Äquivalenten Stickstoff zur Bildung eines Alkalimetall-Toluolsulfonats und des entsprechenden Alkins, das in einigen Fällen (siehe Tabelle 1) mit Tetraphenylcyclopentadienon (3) abgefangen wurde. Die bisherigen Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Bei den Versuchen 5 und 6 wurde (1c) bzw. (1d) bestrahlt, die Lampe abgeschaltet, und nach etwa zwei Minuten eine Lösung von (3) in den Apparat eingespritzt. Durch Versuch 5 wird somit zum erstenmal das Auftreten von freiem Cycloheptin zweifelsfrei nachgewiesen, denn hier sowie bei (1b) zeigen Kontrollversuche, daß keine Addukte durch thermischen Zerfall von (1c) bzw. (1b) gebildet werden. Die Bestrahlung von (1e) führt zu 2-Butin, welches nur langsam mit (3) zu reagieren vermag. (1e), (1b) und (1c) oder Zwischenprodukte, die daraus vor der Stickstoffabspaltung entstehen, würden ähnliche Reaktivitäten gegenüber (3) aufweisen. Deshalb zeigt die niedrige Ausbeute an Addukt, welches man durch Bestrahlung von (1e) in Gegenwart von (3) erhält, daß

Tabelle 1. Versuchsbedingungen und Ausbeuten an (2) und (4).

Ver-such	Aus-gangs-stoff [*]	Bedin-gungen [b]	Ausb. an (2) [%] [a]	Ausb. an (4) [%] [a]
1	(1a)	[c]	85	
2	(1a)	[d]	85	
3	(1b)	[c, e]		(4b), 54
4	(1c)	[c, e]		(4c), 56
5	(1c)	[f]		(4c), 26
6	(1d)	[c]		(4d), 77
7	(1e)	[c, e]		(4e), <2

[*] Kation K anstatt Li.

[a] Bezogen auf entwickelten Stickstoff oder umgesetztes Ausgangsmaterial. Stickstoff + zurückgewonnenes Ausgangsmaterial = 100 %.

[b] Belichtet mit Tauchlampe Q 81 der Quarzlampengesellschaft m.b.H. Hanau unter Stickstoffatmosphäre bei 35–40°C, wenn nicht anders angegeben.

[c] In absolutem Dioxan.

[d] In 90 % Dioxan/10 % Wasser.

[e] In Gegenwart eines Mol-Äquivalents (3).

[f] In Diäthylenglykol-dimethyläther bei etwa –25°C.

die Addukte (4) auf das Vorhandensein von freien Alkinen und nicht von irgendwelchen stickstoffhaltigen Intermediärprodukten zurückzuführen sind.

Diese Methode ist als allgemeine Synthese von Alkinen, insbesondere symmetrischen Alkinen von Interesse. Die Ergebnisse in der Cycloalkinreihe stützen frühere Arbeiten, in denen die Existenz von niedriggliedrigen Cycloalkinen ebenfalls postuliert wird [4b, 5].

Die Untersuchung des Mechanismus dieser Photolyse sowie ihre Anwendung auf das Astringebiet werden weiter bearbeitet.

Eingegangen am 9. Dezember 1963 [Z 635]

[1] United States National Science Foundation Postdoctoral Fellow, 1963. Der Verfasser dankt Herrn Professor Wittig sehr herzlich für die Gastfreundschaft, die ihm während des vergangenen Jahres gewährt wurde.

[2] W. Kirmse, Angew. Chem. 71, 381 (1959); Chem. Ber. 93, 2353 (1960); B. Jambor, Agrochimica et Talajtan 5, 89 (1956); Chem. Abstr. 51, 1150 (1957); R. Kuhn u. D. Jerchel, Liebigs Ann. Chem. 578, 1 (1952).

[3] W. Kirmse, Angew. Chem. 71, 537 (1959). Manche 1.2.3-Triazole zersetzen sich bei Bestrahlung äußerst langsam. Definierte Produkte wurden nicht gefaßt. (W. Kirmse, persönliche Mitteilung).

[4] Leicht zugänglich über die entsprechenden 1.2-Bistosylhydrazone, vgl. a: W. R. Bamford u. T. S. Stevens, J. chem. Soc. (London) 1952, 4735; b: G. Wittig u. A. Krebs, Chem. Ber. 94, 3260 (1961).

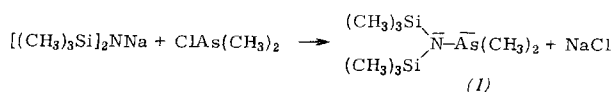
[5] G. Wittig u. R. Pohlke, Chem. Ber. 94, 3276 (1961) und dort zitierte Arbeiten.

Bis-trimethylsilylamino-dimethylarsin und Tris-dimethylarsino-amin

Von Dr. Otto J. Scherer und Prof. Dr. Max Schmidt

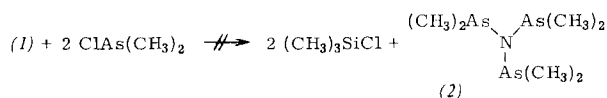
Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg

Im Zusammenhang mit dem Studium von Hetero-tris-trimethylsilylaminen [1] haben wir aus Dimethylchlorarsin und Natrium-bis-trimethylsilylamid [2] in trockenem Äther in 75-proz. Ausbeute nach



Bis-trimethylsilylamino-dimethylarsin (1) hergestellt. Die sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche, farblose Flüssigkeit (Fp = –46 bis –44°C, Kp = 45–46°C/1 Torr) wird von

Methylolithium an der As–N-Bindung unter Bildung von $[(CH_3)_3Si]_2NLi$ und $As(CH_3)_3$ gespalten. Das NMR-Spektrum von (1) [zwei Signale, Flächenverhältnis 1 ($\delta = -77,8$ Hz):3 ($\delta = -10,0$ Hz)] beweist, daß keine Silylwanderung von N zu As erfolgt ist. Mit überschüssigem Chlorarsin läßt sich (1) selbst bei 120 °C nicht nach



spalten.

Das gesuchte Tris-dimethylarsino-amin (2) erhielten wir in 50-proz. Ausbeute beim lösungsmittelfreien Umsatz von Bis-trimethylsilylamin und Dimethylchlorarsin (6-stündiges Erhitzen auf 100–120 °C) als farblose säulenförmige Kristalle (Fp = 22–25 °C, Kp = 57–58 °C/1 Torr). Sein NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal ($\delta = -69,0$ Hz). (2) ist extrem sauerstoff- und feuchtigkeits-empfindlich.

Eingegangen am 2. Januar 1964 [Z 636]

[1] O. J. Scherer u. M. Schmidt, Angew. Chem. 75, 642 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 478 (1963); J. organometall. Chem., im Druck.

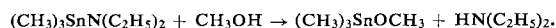
[2] U. Wannagat u. H. Niederpruem, Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

Darstellung von Trimethylzinn-methoxyd

Von Priv.-Doz. Dr. E. Amberger, Dr. Maria-Regina Kula und Dipl.-Chem. J. Lorberth

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Bei der Umsetzung von Trimethylzinnchlorid mit Natrium-methoxyd konnte kein reines Trimethylzinn-methoxyd (1) isoliert werden [1]. Die Reindarstellung gelang nun durch vorsichtige Methanolyse von Trimethylzinn-diäthylamid bei –50 °C in Diäthyläther.



Nach Abziehen der flüchtigen Stoffe bei –50 bis –10 °C im Vakuum hinterbleibt Trimethylzinn-methoxyd als farbloses Pulver (95 % Ausbeute). Durch Sublimation bei 0,1 Torr kann es in Nadeln und Prismen erhalten werden. Oberhalb 45 °C zersetzt es sich allmählich und zeigt deshalb je nach Aufheizgeschwindigkeit einen Schmelzbereich von 45–75 °C. Das NMR-Spektrum (VARIAN A 60, 32 °C, gesättigte Lösung in CCl_4) zeigt zwei Signale im Verhältnis 1:3, die gegen das interne TMS-Signal um 209 bzw. 21,5 Hz nach niedrigeren Feldern verschoben sind. Die Spin-Spin-Kopplungskonstanten betragen $J_{119}SnCH_3 = 56,7$ Hz und $J_{117}SnCH_3 = 54,9$ Hz. Eine Kopplung mit den Protonen der über den Sauerstoff gebundenen Methylgruppe wird nicht beobachtet. Das IR-Spektrum (in Nujol) zeigt die Sn–O–C-Schwingung bei 1035 cm^{-1} und stimmt sonst mit dem früher angegebenen [1] überein.

Eingegangen am 2. Januar 1964 [Z 637]

[1] E. Amberger u. M.-R. Kula, Chem. Ber. 96, 2562 (1963). Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemie für die großzügig gewährte Unterstützung.

Synthese eines Cyclodecapentaens

Von Prof. Dr. Emanuel Vogel und Dipl.-Chem. H. D. Roth

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

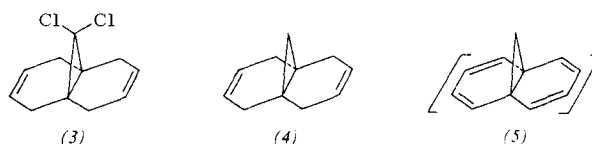
Für das 10 π -Elektronen enthaltende Cyclodecapentaen (1) ist nach der Hückel-Regel aromatischer Charakter zu erwarten [1]. Eine hohe Resonanzstabilisierung scheint bei (1) indessen nicht möglich, da der Kohlenwasserstoff wegen Überlappung der van der Waals-Radien der 1,6-ständigen Wasser-

stoffatome an den trans-Doppelbindungen keine planare Lage einzunehmen vermag.



Modellbetrachtungen zeigen, daß sich durch Austausch der beiden inneren Wasserstoffatome in (1) durch eine CH_2 -Gruppe eine weitgehende, wenn auch nicht vollständige Einebnung des Cyclodecapentaengerüsts erreichen lassen sollte.

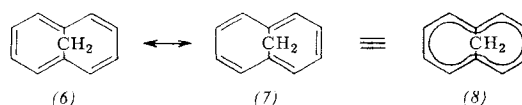
Zur Synthese von 1,6-Methano-cyclodecapentaen (2) [oder von (5)] ging man aus von 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin [2]. Das Trien nimmt Dichlorcarben (aus $CHCl_3$ und K-tert.-butylat) mit hoher Selektivität [3] an der zentralen Doppelbindung auf, wobei (3), Fp = 83–84 °C, entsteht. Natrium in flüssigem Ammoniak führt (3) in (4) über, Kp = 80–81 °C/11 Torr, das mit Brom in der Kälte überwiegend ein Tetrabromid



vom Fp = 128–129 °C liefert. Dieses reagiert mit Basen wie alkoholischer KOH in guter Ausbeute zu dem gesuchten $C_{11}H_{10}$ -Kohlenwasserstoff; farblose Kristalle vom Fp = 28–29 °C.

Für den Kohlenwasserstoff kommen hauptsächlich drei Strukturen in Betracht: 1. (5); 2. (2) mit fluktuierender Struktur gemäß $(6) \rightleftharpoons (5) \rightleftharpoons (7)$; 3. (2) mit delokalisiertem π -Elektronensystem [(6)–(8)].

Das UV-Spektrum des Kohlenwasserstoffs zeigt Maxima bei 256 m μ ($\epsilon = 68000$), 259 m μ ($\epsilon = 63000$) und 298 m μ ($\epsilon = 6200$) und deutet somit auf ein ausgedehntes konjugiertes System hin (mit (5) nicht vereinbar). Als besonders aufschlußreich erweist sich das NMR-Spektrum: es zeigt ein A_2B_2 -System (8 Protonen) im Bereich von 2,5–3,2 τ , zentriert bei 2,8 τ , sowie ein scharfes Signal bei 10,5 τ (2 Protonen). Die Absorption der olefinischen Protonen bei sehr niedrigem Feld, verbunden mit der starken Abschirmung der über dem peripheren Zehring befindlichen CH_2 -Protonen, kann als



ein Kriterium für das Vorhandensein eines Ringstroms [4] und demzufolge für die 1,6-Methano-cyclodecapentaen-Struktur (6)–(8) gewertet werden [5]. Das erheblich gespannte 1,6-Methano-cyclodecapentaen ist jedoch sicher keine aromatische Verbindung im klassischen Sinne, denn es entfaltet ähnlich dem [18]- und [30]-Annulen [6] olefinische Reaktivität.

Eingegangen am 2. Januar 1964 [Z 638]

[1] Negativ geladene 10- π -Elektronen-Carbocyclen mit aromatischem Charakter, nämlich das Cyclooctatetraen-Dianion sowie das Cyclononatetraenyl-Anion beschrieben T. J. Katz, J. Amer. chem. Soc. 82, 3784 (1960), T. J. Katz u. P. J. Garratt, ibid. 85, 2852 (1963) bzw. E. A. LaLancette u. R. E. Benson, ibid. 85, 2853 (1963).

[2] W. Hückel u. H. Schlee, Chem. Ber. 88, 346 (1955).

[3] E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 11, 673 (1963).

[4] L. M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky u. A. A. Bothner-By, J. Amer. chem. Soc. 84, 4307 (1962).

[5] Eine fluktuierende Struktur ist auf Grund der Lage der olefinischen Protonen im NMR-Spektrum wenig wahrscheinlich, bleibt jedoch vorläufig eine Alternative.

[6] F. Sondheimer, R. Wolovsky u. Y. Amiel, J. Amer. chem. Soc. 84, 274 (1962).