

Ersatz von Aryl- im Triphenylmethyl-Kation durch (1) bzw. im Triphenylmethyl-Anion durch (2) führt zu stabilen Isologen der Triphenylmethan-Farbstoffe.

2.2-Diphenylvinyl-tropyliumperchlorat sowie dessen p,p'-Dimethylamino-Derivate wurden durch Tropylierungs-Reaktionen synthetisiert. Isologe von Triphenylmethan-Anionen — mit dem Dibenzofulvenyl-Rest an Stelle von (2) — sind: das Dibenzofulvenyl-diphenylmethyl-, das Bis-dibenzofulvenylbenzyl- und das Tris-dibenzofulvenyl-methyl-Anion [58].

Protonenresonanz-Untersuchungen zur konformativen Beweglichkeit cyclischer Di- und Trisulfide

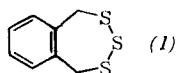
*S. Kabuß (Vortr.), H. Friebolin und A. Lüttringhaus,
Freiburg/Brsg.*

Aus der Temperaturabhängigkeit der Protonen-Resonanzfrequenzen cyclischer Disulfide (die infolge der nicht-ebenen Konformation an der S-S-Gruppe in enantiomeren Formen vorliegen) und cyclischer Trisulfide verschiedener Ringgrößen wurden Geschwindigkeit und freie Aktivierungsenthalpie

Tabelle 1. Umklapphäufigkeiten (= -frequenzen) k und freie Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger cyclischer Di- und Trisulfide bei der Aufspaltungs-(coalescence)temperatur T_A .

	T _A [°C]	k [sec ⁻¹]	ΔG [‡] [kcal/Mol]
1.3-Dithian	-80	100	9,4
1.2-Dithian [59]	-46	46	11,6
1.2.3-Trithian	-8	78	13,2
5.5-Dimethyl-1.3-dithian	-65	73	10,3
5.5-Dimethyl-1.2.3-trithian	+20	91	14,6
2 H.4 H.7 H-1.3-Dithiepin	-100	67	8,5
4 H.7 H-1.2.3-Trithiepin	-90	120	8,9
5.6-Benzo-2H.4H.7H-1.3-dithiepin	-55	64	10,9
4.5-Benzo-2H.4H.7H-1.2-dithiepin	-3	58	14,3
5.6-Benzo-4H.7H-1.2.3-trithiepin	+110	93	19,3

ΔG^\ddagger der konformativen Umlagerung bestimmt. Die ΔG^\ddagger -Werte betragen bei cyclischen Disulfiden maximal 15 kcal/Mol, das Umklappen erfolgt bei Zimmertemperatur mehr als zehnmal pro sec. Die freien Aktivierungsenthalpien der Trisulfide sind meist bedeutend größer als die der vergleichbaren 1.2- und 1.3-Dithia-Verbindungen (siehe Tab. 1). Die „Ver-



steifung“ des Ringsystems durch das dritte S-Atom ist beim 5,6-Benzo-4H,7H-1,2,3-trithiepin (1) besonders stark, ΔG^\ddagger beträgt 19,3 kcal/Mol. Die Trennung der Konformationsisomeren rückt somit in den Bereich des präparativ Möglichen.

Untersuchungen über heterocyclische Arine

*Th. Kauffmann (Vortr.), J. Hansen, K. Udluft und
R. Wirthwein, Darmstadt*

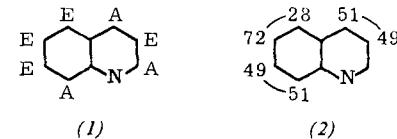
Bei der Einwirkung von Lithium-piperidid/Piperidin auf Chinoline, die am isocyclischen Ring monohalogeniert sind, in Äther von 35 °C wird 5-, 6- und 7-ständiges Halogen (Cl, Br) nach dem Eliminierungs-Mechanismus (E; vgl. [60]) über-

[58] Ch. Jutz, *Angew. Chem.* 76, 302 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 312 (1964).

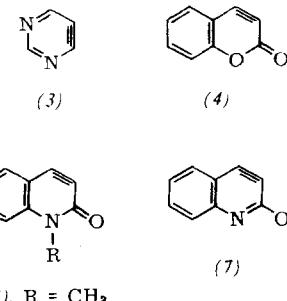
[59] G. Claeson, G. M. Androes u. M. Calvin, J. Amer. chem. Soc. 82, 4428 (1960), ibid. 83, 4357 (1961).

[60] Th. Kauffmann, F.-P. Boettcher u. J. Hansen, Liebigs Ann. Chem. 659, 102 (1962).

5.6- und 7.8-Dehydrochinolin substituiert, 8-ständiges Halogen (Cl, Br, J) dagegen überraschenderweise ganz nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus (A). Für Umsetzungen von Monohalogenchinolinen (Hal = Cl, Br) mit Lithium-piperidid/Piperidin lässt sich damit die „Mechanismen-Karte“ (1) aufstellen. Das Verhältnis der Produkte bei der Piperidin-Addition an 5.6-, 7.8- sowie 3.4-Dehydrochinolin [60] zeigt (2).



Während beim Erhitzen von Piperidin mit 4-Chlorpyrimidin, 4-Bromcumarin, 4-Brom-N-methylcarbostyryl und 4-Bromcarbostyryl nur die 4-Piperidino-Verbindungen entstehen, führt Erhitzen (180 °C) von Piperidin mit 5-Brompyrimidin zu einem Gemisch von 4- und 5-Piperidinopyrimidin und die analoge Umsetzung (40–180 °C) mit 3-Halogen-Verbindungen (Hal = Br, Cl) des Cumarins, N-Methylcarbostyryls und Carbostyryls zu Gemischen der 3- und 4-Piperidino-Verbindungen. Die Bildung der Gemische ist am einfachsten mit dem intermediären Auftreten der Zwischenstufen (3), (4), (5) bzw. (6) oder (7) zu erklären [61]. Für die Zwischenstufe (4) bei der Reaktion mit 3-Bromcumarin spricht, daß diese Verbindung, obgleich unter den Versuchsbedingungen gegen Methanol und Anilin beständig, bei gleichzeitiger Einwirkung von Piperidin + Methanol oder Piperidin + Anilin neben 3- und 4-Piperidinocumarin (Verhältnis ca. 1:2) auch 4-Methoxy- bzw. 4-Anilinocumarin liefert.



Aus Pyridin-3-diazonium-4-carboxylat erzeugtes 3,4-Dehydropyridin wurde mit Cyclopentadien abgefangen. Dem Addukt (53 %), das beim oxydativen Abbau von Cinchomeresäure bildet und im Gegensatz zum Dehydrobenzol-Cyclopentadien- oder 3,4-Dehydropyridin-Furan-Addukt Phenylazid nicht addiert, dürfte die Konstitution (8) oder (9) zu kommen.



Über die Festkörperchemie der Protactiniumoxyde

C. Keller, Karlsruhe

Nach der Festkörperchemie der Oxyde PaO_2 und Pa_2O_5 kann dem Protactinium weder die Stellung eines fünfwertigen Actinids noch die eines Tantal-Homologen der fünften Nebengruppe des Periodensystems zugeordnet werden, wenngleich der Actinidencharakter etwas stärker in den Vordergrund tritt. Dies ist besonders bei den ternären Oxyden des

[61] Vgl. Th. Kauffmann u. A. Risberg, Tetrahedron Letters 1963, 1459.