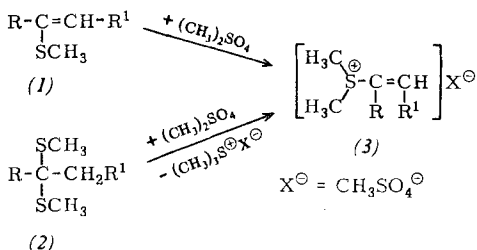


Umsetzung substituierter Vinylsulfoniumsalze mit CH-aciden Verbindungen. Ein neuer Weg zu polysubstituierten Cyclopropanen

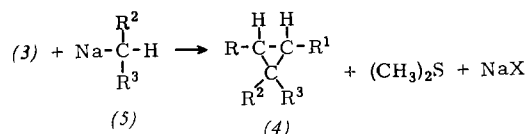
Von Priv.-Doz. Dr. J. Gosselck, Dipl.-Chem. L. Béress und Dipl.-Chem. H. Schenk

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

Am Vinylrest mono- oder disubstituierte Dimethyl-vinylsulfoniumsalze (3) erhielten wir entweder durch Methylierung der Vinyl-methylsulfide (1) mit äquivalenten Mengen Dimethylsulfat oder beim Erwärmen von Dimethylmercaptalen (2) mit überschüssigem Dimethylsulfat [1].



Fügt man äthanolische Lösungen von (3) zu den Na-Salzen CH-acider Verbindungen (5) in Äthanol, so entstehen schon bei 0 °C unter Abspaltung von Dimethylsulfid polysubstituierte Cyclopropane (4).

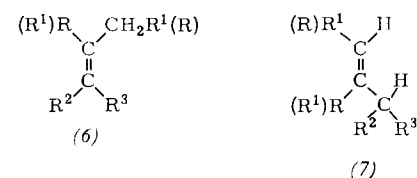


Man isoliert die Verbindungen (4), indem man das Reaktionsgemisch auf Eis/verdünnte Schwefelsäure gießt und nach dem Ausäthern rektifiziert oder umkristallisiert.

(4) [a]	R	R ¹	R ²	R ³	Kp [°C/Torr], Fp [°C]	Ausb. [%]
(a)	H—	C ₆ H ₅ —	—C≡N	—C≡N	61	30
(b)	H—	C ₆ H ₅ —	—C≡N	—COOC ₂ H ₅	122–123/0,005	60
(c)	H—	C ₆ H ₅ —	—COOC ₂ H ₅	—COOC ₂ H ₅	103/0,01	60
(d)	H—	C ₆ H ₅ —	C ₆ H ₅ —	—C≡N	141–143/0,005	40
(e)	H—	C ₆ H ₅ —	4-O ₂ N—C ₆ H ₄ —	—C≡N	176–177	30
(f)	C ₆ H ₅ —	C ₆ H ₅ —	—C≡N	—C≡N	133	30
(g)	C ₆ H ₅ —	C ₆ H ₅ —	—C≡N	—COOC ₂ H ₅	66–67	40
(h)	C ₆ H ₅ —	—COOC ₂ H ₅	—C≡N	—C≡N	68–69	25
(i)	p-Cl—C ₆ H ₄ —	—COOC ₂ H ₅	—C≡N	—C≡N	101–102	20
(j)	p-Cl—C ₆ H ₄ —	—COOC ₂ H ₅	—C≡N	—COOC ₂ H ₅	168–170/0,001	44
(k)	H—	—COOC ₂ H ₅	—C≡N	—COOC ₂ H ₅	101–102/0,005	33
(l)	H—	—COOC ₂ H ₅	—COOC ₂ H ₅	—COOC ₂ H ₅	100–101/0,4	30
(m)	C ₃ H ₇ —	—COOC ₂ H ₅	—C≡N	—COOC ₂ H ₅	118–120/0,01	50
(n)	C ₃ H ₇ —	—COOC ₂ H ₅	—COOC ₂ H ₅	—COOC ₂ H ₅	112/3,005	45
(o)	H—	C ₆ H ₅ —CH ₂ —	—COOC ₂ H ₅	—COOC ₂ H ₅	141/0,02	45

[a] Die Zwischenstufe (3) wurde für (4a)–(4e) aus einer Verbindung des Typs (1), für (4f)–(4o) aus einer Verbindung des Typs (2) gewonnen.

Die strukturisomeren Formen (6) und (7) ließen sich auf Grund der NMR-Spektren und durch Abbau der Cyclopropane zu bereits bekannten Verbindungen ausschließen [2].



Eingegangen am 13. Januar 1966; ergänzt am 5. Mai 1966 [Z 220]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] Vgl. J. Gosselck, L. Béress, H. Schenk u. G. Schmidt, Angew. Chem. 77, 1140 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1080 (1965).

[2] Herrn Professor F. Wessely, Wien, danken wir für eine Vergleichssubstanz, Herrn Dr. E. Hoffmann, Mülheim/Ruhr, für die Aufnahme von NMR-Spektren.

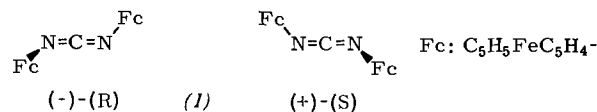
Ein optisch aktives Carbodiimid

Von Prof. Dr. K. Schlögl und cand. chem. H. Mechtler [1]

Organisch-chemisches Institut
der Universität Wien (Österreich)

Carbodiimide (R-N=C=N-R) besitzen als einziges Symmetrieelement eine C₂-Achse, sind daher chiral (Axial-Chiralität) und sollten in Analogie zu Allenen in optische Antipoden spaltbar sein [2]. Wir fanden jetzt, daß N,N'-Diferrocenylcarbodiimid (1) stabil ist und sich daher für eine Racematspaltung eignet. Wir konnten somit erstmals ein optisch aktives Carbodiimid erhalten.

Die Verbindung (1) wurde aus Fc-N=C=O [3] nach der Methode von Campbell et al. [4] mit 85 % Ausbeute als kristalline (Fp = 140–145 °C, Zers.) Verbindung erhalten. Elementaranalysen, eine scharfe IR-Bande bei 2120 cm⁻¹ und das Massenspektrum sind in Einklang mit der Struktur (1). Addition von Wasser ergibt N,N'-Diferrocenylharnstoff (Fc-NHCONH-Fc, Fp = 250 °C, Zers.) [3] und Umsetzung mit Äthanol/Äthoxid das Isoharnstoff-Derivat Fc-NH-C(OC₂H₅)=N-Fc (Fp = 147–150 °C).



Eine (teilweise) Racematspaltung von (1) gelang durch Chromatographie an partiell acetylierter Cellulose [5] in Benzol. (Länge der Säule 4 m, Durchmesser: 3 cm). Einmaliger Durchlauf von 250 mg (1), Trennung in 7 Fraktionen (je

ca. 50 ml) und Reinigung durch präparative Dünnschichtchromatographie (an Kieselgel G, in Benzol) ergab chemisch unverändertes (IR-Spektrum), rechtsdrehendes (1), das in der siebenten (letzten) Fraktion angereichert war: $[\alpha]_D^{20} = +4,1 \pm 0,2^\circ$ (c = 0,4; wasserfreies Benzol). Alle anderen Fraktionen waren optisch so gut wie inaktiv.

Durch partielle Umsetzung von (1) mit (+)-(R)- oder (-)-(S)-6,6'-Dinitrodiphenylsäure in wasserfreiem Benzol bei 25 °C zum Acylharnstoff gelang auch die kinetische Racematspaltung. Das durch präparative Dünnschichtchromatographie nach der Umsetzung zurückgewonnene, unveränderte Carbodiimid (1) war optisch aktiv: $[\alpha]_D^{20} -4,8 \pm 0,2^\circ$ (c = 0,3) bzw. $+1,6 \pm 0,1^\circ$ (c = 0,4).

Auf Grund stereochemischer Überlegungen hinsichtlich des bevorzugten Übergangszustandes (stereoselektive Addition

von $-\text{CO}_2\text{H}$ der Diphensäure an $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$ sollte (+)-(1) die (S)-Konfiguration haben. Bei Anwendung einer für Allene aufgestellten Regel^[6] gelangt man zum gleichen Schluß.

Eingegangen am 27. April 1966 [Z 227]

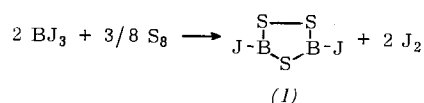
- [1] Gefördert von der U.S.-Regierung, Kontrakt 61(052)-383.
 [2] L. J. Roll u. R. Adams, J. Amer. chem. Soc. 54, 2494 (1932); W. C. Schneider, ibid. 72, 761 (1950).
 [3] K. Schlögl u. H. Seiler, Naturwissenschaften 45, 337 (1958).
 [4] T. W. Campbell, J. J. Monagle u. V. S. Foldi, J. Amer. chem. Soc. 84, 3673, 4288 (1962).
 [5] Mittlerer Acetylierungsgrad etwa 2,5. Für das Präparat danken wir der Deutschen Rhodiaceta A.G., Freiburg.
 [6] G. Lowe, Chem. Commun. 1965, 411.

Ein neuer Weg zur Darstellung von 1,3,4-Trithia-diborolanen und 1,3,5-Trithiatriboranan

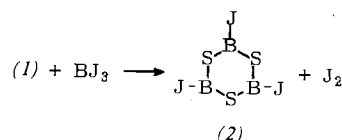
Von Prof. Dr. Max Schmidt und Dr. Walter Siebert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

In wäßrigem Medium werden HS-Gruppen durch Jod zu $-\text{S}-\text{S}-$ Gruppen oxidiert. In wasserfreiem Medium ist diese Reaktion quantitativ umkehrbar^[1]. Wir haben nun gefunden, daß auch Bortriiodid und substituierte Borjodide Schwefel-Schwefel-Bindungen spalten können. So führt die Umsetzung von elementarem Schwefel mit BJ_3 in CS_2 (20 Std. bei 21 °C) mit ca. 80 % Ausbeute zu 2,5-Dijod-1,3,4-trithia-diborolan (1)^[2] (farblose Nadeln, Fp = 27 °C).



Erhitzen von (1) mit BJ_3 (bei Zimmertemperatur keine Reaktion) auf ca. 90 °C führt unter formaler Einschiebung des „Borens“ JB_2 in die $-\text{S}-\text{S}-$ Bindung unter Ringverweiterung zum schon bekannten^[3] 2,4,6-Triiod-1,3,5-trithiatriborolan (2) (Fp = 145 °C, Lit.^[3] = 122 °C).



Auch die B-J-Gruppierung in (1) kann noch $-\text{S}-\text{S}-$ Gruppen spalten, wie die Bildung von 2,5-Bis-methylthio- (bzw. 2,5-Bis-phenylthio-)1,3,5-trithiadiborolan aus $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$ und (1) beweist ($\text{R} = \text{CH}_3$, Kp = 74 °C/2 Torr, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, Kp = 207 °C/2 Torr). BJ_3 an Stelle von (1) liefert mit den Disulfiden $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$ glatt die entsprechenden Trithioborsäureester $\text{B}(\text{SR})_3$. (Mit Diphenylsulfid bildet BJ_3 erwartungsgemäß nur ein 1:1-Addukt vom Fp = 150 °C.)

Das im Vergleich mit BJ_3 schwächer elektrophile BBr_3 reagiert zwar noch mit Sulfanen^[4,5], aber nicht mehr mit Schwefel^[2]. Die stärkere Lewis-Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$ soll mit Schwefel den Sechsring $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_2\text{S}_4$ bilden^[6]. Wir erhielten bei dieser Umsetzung in exothermer Reaktion neben violetten polymeren B-S-Verbindungen, BBr_3 und einer kristallinen Substanz vom Fp = 50 °C das auf anderem Wege^[3] bereits dargestellte 2,5-Dibrom-1,3,4-trithiadiborolan. Es dürfte aus primär gebildetem 2,5-Diphenyl-1,3,4-trithiadiborolan durch Reaktion mit gleichzeitig (aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{BBr}_2$) entstandenem Brom hervorgehen.

Eingegangen am 4. April 1966 [Z 195]

- [1] M. Schmidt u. D. Eichelsdörfer, Z. anorg. allg. Chem. 330, 113 (1964).
 [2] W. Siebert, Dissertation, Universität Marburg, 1965.
 [3] E. Wiberg u. W. Sturm, Z. Naturforsch. 8b, 529 (1953).

[4] M. Schmidt u. W. Siebert, Angew. Chem. 76, 687 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 637 (1964).

[5] M. Schmidt u. W. Siebert, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

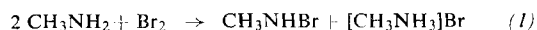
[6] R. H. Cragg u. M. F. Lappert, Organometal. Chem. Rev. 1, 43 (1966).

Gleichgewichte zwischen Mono- und Dibromaminen. Violettes Monobromamin

Von Prof. Dr. J. Jander und Dr. Chr. Lafrenz

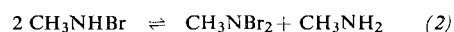
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

Kondensiert man in eine ätherische Bromlösung bei -60°C die nach Gleichung (1) erforderliche Menge CH_3NH_2 ein, so fällt sofort $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Br}$ aus und es entsteht eine gelbe



Lösung, die oxidierend wirkt und nach der Analyse ($\text{N}:\text{Br} = 1:1$) CH_3NHBr enthalten sollte^[1]; freies Brom ist nicht mehr nachweisbar. Diese Lösung zeigt bei 20 °C drei UV-Banden; $\lambda_{\text{max}} = 370, 305$ und $245 \text{ m}\mu$. Lediglich die zweite Bande ist dem CH_3NHBr zuzuordnen, da CH_3NH_2 -reichere Lösungen nur diese ($\epsilon_{\text{max}} = 465$) und das vergleichbare $(\text{CH}_3)_2\text{NBr}$ ^[2] in Pentan ebenfalls nur eine Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 318 \text{ m}\mu$ ($\epsilon_{\text{max}} = 575$) aufweisen. Die erste und dritte Bande gehören dem CH_3NBr_2 ^[3] an, da das Umsetzungsprodukt von CH_3NH_2 und Brom (Molverh. 3:4) in Äther oder Pentan, nämlich das CH_3NBr_2 ($\text{N}:\text{Br} = 1,98:1$), praktisch nur diese beiden Banden ($\epsilon_{\text{max}} = 350$ bzw. 3380) zeigt, von denen die längerwellige bisher nicht angegeben worden ist^[4].

Ein einfaches Gleichgewicht (2) wird durch die drei isosbestischen Punkte bei 340, 280 und 210 $\text{m}\mu$ bewiesen. Eine Zeitabhängigkeit der Spektren konnte nicht festgestellt werden.



Analog steht das Umsetzungsprodukt zwischen NH_3 und Brom (Molverh. 1:1) in Dimethyl- oder Diäthyläther bei -78°C (nach Abtrennung des NH_4Br ist $\text{N}:\text{Br} = 1:1$), das nach früherer Ansicht^[5-8] NH_2Br sein sollte, im Gleichgewicht mit NHBr_2 und NH_3 . Es zeigen sich bei -110°C Schultern um 350 und 288 $\text{m}\mu$; die erste ist dem NHBr_2 zuzuordnen, da NH_3 -reichere Lösungen (ähnlich Lösungen in flüssigem NH_3) nur ein Maximum bei 288 $\text{m}\mu$ ($\epsilon_{\text{max}} = 600$) haben. Ein entsprechendes Gleichgewicht existiert in wäßriger Lösung^[9].

Die bei der Isolierung von NH_2Br durch Abziehen des Äthers beobachtete Abweichung vom $\text{N}:\text{Br}$ -Verhältnis 1:1^[8] ist – außer durch Zersetzung – damit zu erklären, daß infolge des Gleichgewichts auch NH_3 abgezogen wurde und die isolierte Substanz NHBr_2 enthielt.

Aus der Lösungsmittelabhängigkeit des UV-Spektrums (λ_{max} in H_2O 277^[4] – 278^[9], fl. NH_3 280, Äther 284^[9] – 288 $\text{m}\mu$) ist auf verschiedene starke Solvation des NH_2Br zu schließen. Setzt man Brom mit NH_3 (Molverh. 1:1) im nicht solvatisierenden Pentan bei -78°C um, so fällt neben NH_4Br schwarzviolettes „ NH_2Br “ aus. Gießt man eine ätherische gelbe „ NH_2Br “-Lösung ($\text{N}:\text{Br} = 1:1$) in einen etwa zwanzigfachen Pentan-Überschuß bei -120°C ein, so fällt auch hier schwarzviolettes „ NH_2Br “ ($\text{N}:\text{Br} = 1:1$). Ätherische gelbe „ NH_2Br “-Lösungen ($\text{N}:\text{Br} = 1:1$) werden beim Einfrieren reversibel rotviolett^[10]; dabei war bisher nicht zu entscheiden, ob der rotviolette Stoff im festen Äther suspendiert ist oder ob eine feste echte Lösung vorliegt.

Ein Zusatz des starken Elektronendonators $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ zu ätherischen „ NH_2Br “-Lösungen (λ_{max} dann bei 332 $\text{m}\mu$) verhindert jegliche violette Fällung beim Eingießen in Pentan und jegliche Violettfärbung beim Einfrieren. Ätherische „ NHBr_2 “-Lösungen ($\text{N}:\text{Br} = 1,9:1$) oder Lösungen der Methylbromamine werden weder mit noch ohne Zusätze gefärbt oder violett gefärbt.