

Zur Darstellung von (9) gingen wir aus vom 4,7-Dihydroindan-2-on-äthylenketal (3)^[4]. Es nimmt Dichlorcarben, erzeugt aus Chloroform und Kalium-tert.-butylat, bevorzugt an der nucleophileren, zentralen Doppelbindung auf, wobei (4), Fp = 97–98°C (30 %), entsteht. (4) läßt sich mit Natrium in flüssigem Ammoniak nahezu quantitativ zu (5), Kp = 71–72°C/0,4 Torr, $n_D^{20} = 1,5085$, reduzieren. Die Umwandlung von (5) in das Keton (6), Fp = 99–100°C (56 %), (NMR-Spektrum: A_2B_2 -System, zentriert bei $\tau = 4,0$ (4); Dublett bei $\tau = 7,48$ (4) und AB-System bei $\tau = 8,6$ und 9,9 (2) mit $J = 5$ Hz), bei der man zur Erhöhung der Ausbeute auf die Isolierung von Zwischenstufen verzichtet, erfolgt durch Reaktion mit Brom (0°C, CH_2Cl_2), Dehydrohalogenierung des Dibromaddukts mit NaOC_2H_5 in Äthanol und Hydrolyse des hierbei gebildeten Dienketals mit HCl in Tetrahydrofuran. Das Keton wird darauf zum Oxim (7), Fp = 77–78°C (80 %), umgesetzt, dieses mit LiAlH_4 zum entsprechenden Amin (nach dem NMR-Spektrum ein Gemisch der beiden Stereoisomeren) reduziert und letzteres in Methanol mit Methyljodid und Kaliumcarbonat erschöpfend methyliert; Ausbeute an quartärem Ammoniumjodid: 39 %, bezogen auf (7). Der Hofmann-Abbau der aus dem Jodid mit Silberoxid bereiteten Base (8) liefert schließlich mit 57 % Ausbeute den Norcaradienkohlenwasserstoff (9), frei von Isomeren, als farblose Flüssigkeit, Kp = 65–66°C/14 Torr, $n_D^{20} = 1,5470$. Das NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs zeigt ein Multiplett bei $\tau = 3,6$ –4,4 (5), ein doppeltes Triplet bei $\tau = 4,8$ (1), ein Quintett bei $\tau = 7,4$ (2) und ein AB-System bei $\tau = 8,6$ und 10,0 (2) mit $J = 3,0$ Hz. Sein UV-Spektrum (in Cyclohexan) weist ein Doppelmaximum bei $\lambda = 260$ m μ ($\epsilon = 3100$) und 270 m μ ($\epsilon = 3100$) auf und stimmt somit vorzüglich mit dem Spektrum von Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2,4-dien^[5] überein. Die katalytische Hydrierung (PtO_2 in Essigester) ergibt hauptsächlich Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]decan^[5]; Maleinsäureanhydrid wird schon in der Kälte angelagert (Addukt vom Fp = 105–106°C).

Die Verbindung (9) ist nicht acid genug, um bereits bei Raumtemperatur in $\text{CH}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{ONa}$ Wasserstoff gegen Deuterium auszutauschen. Mit Natrium-methylsulfinylmethylid ($\text{CH}_3\text{SOCH}_2^-\text{Na}^+$)^[6] in $[\text{D}_6]$ -Dimethylsulfoxid entsteht dagegen sogleich eine braunrote Lösung, in deren NMR-Spektrum folgende Signale erscheinen: ein dublettisiertes Dublett bei $\tau = 3,2$ (2), ein Multiplett bei $\tau = 4,0$ –4,6 (5) und ein AB-System bei $\tau = 10,7$ und 11,2 (2) mit $J = 7,5$ Hz. Die Veränderungen gegenüber dem Spektrum von (9), insbesondere die Verschiebung der Signale der Brückenprotonen zu hohem Feld sowie die Erhöhung der geminalen Kopplungskonstante von 3,0 auf 7,5 Hz, weisen auf die Bildung des überbrückten Cyclononatetraenyl-Anions (11) und das Vorhandensein eines Ringstroms in dessen C_9 -Perimeter hin. Bei Zugabe eines Überschusses von (9) zur Lösung von Natrium-methylsulfinylmethylid in $[\text{D}_6]$ -Dimethylsulfoxid tritt neben dem Spektrum des Anions das des Kohlenwasserstoffs auf. Damit ist gezeigt, daß (9) durch die Base vollständig in (11) umgewandelt wird und das beobachtete NMR-Spektrum nicht durch schnellen Protonenaustausch zwischen (9) und (11) zustandekommt. Deuteriumeinbau in (11) durch $[\text{D}_6]$ -Dimethylsulfoxid wurde bei Raumtemperatur

nicht festgestellt. Wird die Lösung von (11) in Dimethylsulfoxid in einen Überschuß von D_2O eingetragen, so erhält man mit 45 % Ausbeute in 9-Stellung monodeuteriertes (9) (Deuterierungsgrad: 91 %).

Eingegangen am 10. Mai 1966 [Z 235]

[1] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964); E. Vogel u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 784 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964).

[2] W. Grimme, H. Hoffmann u. E. Vogel, Angew. Chem. 77, 348 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 354 (1965).

[3] Vgl. die Synthese des Cyclononatetraenyl-Anions: T. J. Katz u. P. J. Garratt, J. Amer. chem. Soc. 86, 5194 (1964); E. A. LaLancette u. R. E. Benson, ibid. 87, 1941 (1965).

[4] A. J. Birch, P. Fitton, D. C. C. Smith, D. E. Steere u. A. R. Stelfox, J. chem. Soc. (London) 1963, 2209.

[5] E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673.

[6] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 87, 1345 (1965).

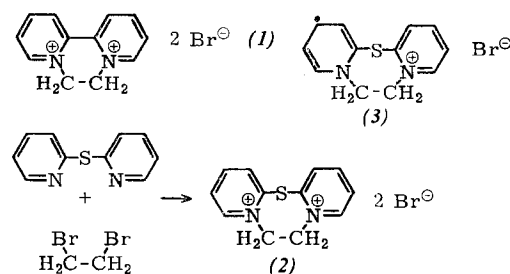
Synthese eines Dipyridothiadiazepin-Derivates

Von Dr. L. A. Summers

University of Newcastle, New South Wales (Australien)

Das 6,7-Dihydro-dipyrido[1,2-a:2',1'-c]pyrazindium-dibromid (1) ist ein Herbizid^[1]. Wir haben jetzt das damit verwandte, bisher nicht bekannte 6,7-Dihydro-dipyrido[2,1-b:1',2'-f']-[1,3,6]thiadiazepindium-dibromid (2) dargestellt.

Behandelt man 2,2'-Dipyridylsulfid (5 g) 1 Std. mit siedendem Dibromäthan (40 ml), so entsteht mit 65 % Ausbeute ein Niederschlag von (2). Bei der Kristallisation aus wäßrigem Äthanol erhält man graue Kristalle des Monohydrates,



Fp = 232°C, $\lambda_{\text{max}} = 242$ m μ ($\epsilon = 8600$), 293 (12000), 323 (15000) in Wasser. Die angegebene Struktur stimmt mit dem Ergebnis der Elementaranalyse (alles Brom liegt in ionischer Form vor) und mit dem NMR-Spektrum^[2] überein. Das in D_2O mit Natrium-3-trimethylsilylpropan-1-sulfonat als innerem Standard aufgenommene NMR-Spektrum enthält ein Singulett bei $\delta = 5,7$ ppm (vier Methylenprotonen) und ein Multiplett bei $\delta = 8,1$ bis 9,2 ppm (acht aromatische Protonen), deren Flächen sich wie 1:2 verhalten.

Behandelt man eine wäßrige Lösung von (2) mit Zinkstaub, so wird sie gelbgrün, und das ESR-Spektrum^[3] zeigt ein verhältnismäßig stabiles Radikation an, das vermutlich durch die Grenzstruktur (3) wiedergegeben werden kann. Das schwierig zu deutende ESR-Spektrum besteht aus 40 nahezu äquidistanten Linien mit einer Halbwertsbreite von insgesamt 33 Gauss. Vor der Behandlung mit Zinkstaub ist kein ESR-Signal nachzuweisen. Auch diquaternäre Salze des Bipyridyls, z. B. (1), werden leicht zu Radikalkationen reduziert^[4].

Eingegangen am 18. April 1966 [Z 214]

[1] R. C. Brian, R. F. Homer, J. Stubbs u. R. L. Jones, Nature (London) 181, 446 (1958); W. R. Boon, Chem. and Ind. 1965, 782.

[2] Das NMR-Spektrum wurde von Mr. V. A. Pickles, University of New South Wales, aufgenommen.

[3] Das ESR-Spektrum wurde von Prof. R. O. C. Norman und Mr. B. C. Gilbert, University of York (England), aufgenommen (Varian V 4502, 12"-Magnet, 100-kHz-Modulation, Konzentration des Salzes: 5×10^{-3} M).

[4] R. F. Homer u. T. E. Tomlinson, Nature (London) 184, 2012 (1959); R. F. Homer, G. C. Mees u. T. E. Tomlinson, J. Sci. Food Agric. 11, 309 (1960).

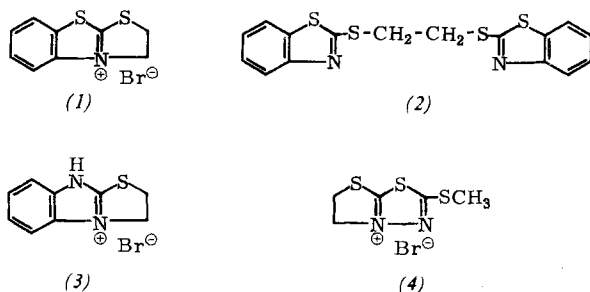
Synthese neuer heterocyclischer Thiazolo-Derivate

Von Doz. Dr. B. Stanovnik und Prof. Dr. M. Tišler

Institut für Organische Chemie
der Universität Ljubljana (Jugoslawien)

Durch Umsetzung heterocyclischer Verbindungen, die eine Thioamid-Gruppe als Bestandteil des Ringes enthalten^[1], mit 1,2-Dibromäthan, konnten wir heterocyclische Systeme synthetisieren, die unseres Wissens bisher nicht bekannt waren.

Wenn man Benzothiazolin-2-thion, 1,2-Dibromäthan und K_2CO_3 im Molverhältnis 1:1:1 in N,N-Dimethylformamid bei Zimmertemperatur 24 Stunden reagieren läßt, erhält man mit 47 % Ausbeute 2,3-Dihydrothiazolo[2,3-b]benzothiazolium-bromid (1), Fp = 255–257°C (aus N,N-Dimethylformamid). Bei erhöhter Temperatur (50°C) entsteht nicht mehr diese Verbindung, sondern man erhält mit 42 % Ausbeute die Verbindung (2), Fp = 150°C (aus Äthanol).



Auf gleiche Weise wie (1) konnte aus Benzimidazolin-2-thion mit 43 % Ausbeute das 2,3-Dihydrothiazolo[2,3-b]benzimidazolium-bromid (3) erhalten werden (Fp = 220–222°C, aus Äthanol). Aus 2-Methylthio-1,3,4-thiadiazolin-5-thion entstand das 2-Methylthio-5,6-dihydrothiazolo[2,3-b]-1,3,4-thiadiazol-4-ium-bromid (4) mit 33 % Ausbeute, Fp = 225°C (aus der Schmelze scheiden sich wieder Kristalle ab, die dann bei 280°C schmelzen).

Die Strukturen der Verbindungen (1), (3) und (4) folgen aus der Elementaranalyse und den IR-Spektren. Die Verbindungen sind wasserlöslich, geben nach Zusatz von $AgNO_3$ sofort einen Niederschlag von $AgBr$, und die Jodazid-Reaktion^[2] ist negativ.

Eingegangen am 18. April 1966 [Z 213]

[1] B. Stanovnik u. M. Tišler, Analytic. Biochem. 9, 68 (1964); Arzneimittelforsch. 14, 1004 (1964); Croat. chem. Acta 36, 81 (1964); 37, 17 (1965); A. Pollak u. M. Tišler, Mh. Chem. 96, 642 (1965).

[2] F. Feigl: Spot Tests, Organic Applications. Elsevier, Amsterdam 1954, Bd. 2, S. 198.

Anorganische Redox-Ionenaustauscher^[1]

Von Priv.-Doz. Dr. B. Sansoni^[2], Dipl.-Chem. R. Winkler und Prof. Dr. K. Starke

Institut für Kernchemie der Universität Marburg

Redox-Ionenaustauscher sind durch Beladen handelsüblicher Ionenaustauscher mit Redox-Ionen zugänglich. Bisher sind nur organische Austauschharze für diesen Zweck verwendet worden. Anorganische Ionenaustauscher sind jedoch

thermisch und strahlenchemisch beständiger und werden nicht irreversibel oxidiert. Daher haben wir jetzt anorganische Redox-Ionenaustauscher hergestellt und untersucht^[3]. Als Gerüst dienten synthetische Zirkonoxidhydrat- und Zirkonphosphat-Gele (BioRad HZO-1 bzw. ZP-1, Körner der Siebzahl 50–100 mesh). Silicatische Ionenaustauscher sind wegen ihrer geringeren Beständigkeit gegen Säuren und Basen meist weniger geeignet.

Anorganische Redox-Ionenaustauscher erhält man durch Beladung von Zirkonoxidhydrat-Gel mit wässrigen Lösungen von Phosphit, Dithionit, Thiosulfat, Sulfat, Dichromat, Permanganat und Oxalat oder aus Zirkonphosphat-Gel mit Hydrazinium-, Hydroxylammonium-, Eisen(II oder III)- und Cer(III oder IV)-Ionen (Tabelle).

Ion	Beladungslösung		Kapa- zität [a] [mVal/g]	Zeit [min]	
	Kon- zen- tration	pH		halbe ganze Beladung	
a) Zirkonoxidhydrat-Gel					
Dithionit	1 N	7	0,8	1,5	70
Phosphit	1 N	6,2	1,2	2,5	90
Sulfit	1 N	9,4	1,4	2,5	120
Thiosulfat	1 N	6,2	0,75	0,5	35
Dichromat	0,1 N	3,9	0,97	9	480
	0,8 N	3,7	2,5	—	—
Permanganat	0,1 N	6,3	0,36	1,0	12
Oxalat	1 N	6,2	1,4	3	120
b) Zirkonphosphat-Gel					
Hydrazinium	1 N	3,9	1,6	0,2	4
Hydroxyl- ammonium	1 N	2,8	1,1	0,2	4
Eisen(II)	0,1 N	1 N H ₂ SO ₄	0,06	0,5	2
	1 N	1 N H ₂ SO ₄	0,13	0,5	2
Eisen(III)	0,1 N	1 N H ₂ SO ₄	0,78	15	420
	1 N	1 N H ₂ SO ₄	2,1	60	600
Cer(III)	0,1 N	1 N H ₂ SO ₄	0,06	0,5	2
Cer(IV)	0,1 N	1 N H ₂ SO ₄	0,87	40	1800

[a] 0,5 g Austauscher wurden mit 50 ml Beladungslösung bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt und die gebundenen Ionen radiometrisch oder oxidimetrisch bestimmt.

Zirkonoxidhydrat-Gel ist ein amphoterer und nur wenig dissoziierter, Zirkonphosphat-Gel ein schwach saurer, bifunktionaler Ionenaustauscher.

Gelegentlich reagieren Zirkon- und Phosphat-Ionen des Gerüsts irreversibel mit Ionen der Beladungslösung. Daher hängen die gefundenen Austauschkapazitäten stärker von den Versuchsbedingungen ab als bei organischen Ionenaustauschern. — Zum Beispiel zeigt Zirkonoxidhydrat-Gel für Chromat und Dichromat eine starke pH-Abhängigkeit der Kapazität. Bei pH = 1 beträgt die Kapazität 1,4 mVal/g, bei pH = 10,5 jedoch nur 0,15 mVal/g. — Zirkonphosphat-Gel hat für Hydrazinium-Ionen bei pH = 7,5 die Kapazität 7,5 mVal/g und für Hydroxylammonium-Ionen bei pH = 5,5 eine Kapazität von etwa 5 mVal/g.

Hohe Kapazitäten und auch der zeitliche Verlauf der Beladungsreaktion sprechen bei Eisen(III)-Zirkonphosphat für eine Fällungsreaktion am Zirkonphosphat-Gerüst und bei Oxalat-Zirkonoxidhydrat für eine Komplexbildung mit dem Zirkonoxidhydrat-Gerüst. Letzteres trifft vermutlich auch für Hydrazinium- und Hydroxylammonium-Ionen an Zirkonphosphat zu.

Sehr starke Oxidationsmittel greifen organische Ionenaustauscherharze an. Daher sind Cer(IV)-Zirkonphosphat und Permanganat- sowie Dichromat-Zirkonoxidhydrat die ersten Beispiele für stabile Redoxaustauscher mit extrem hohem Redoxpotential.

Eingegangen am 28. April 1966 [Z 221]

[1] XIII. Mitteilung über Redoxaustauscher. — XII. Mitteilung: B. Sansoni u. O. Sigmund, Angew. Chem. 74, 695 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 554 (1962). — Die Untersuchungen wurden mit Mitteln des Bundesministers für wissenschaftliche Forschung (Förderungsvorhaben St. Sch. 161) gefördert.