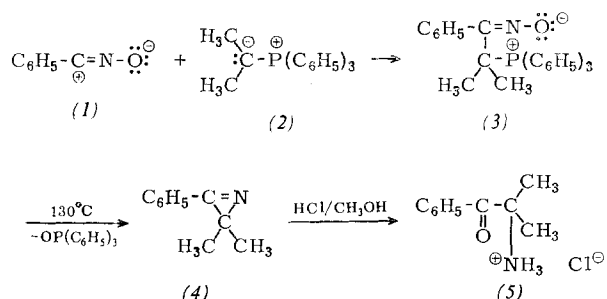
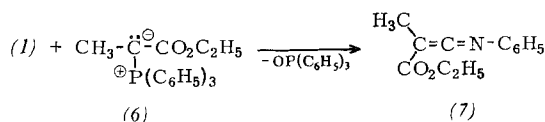


rotierenden Kugelrohr auf 130 °C, so spaltet sich Triphenylphosphinoxid ab, und es destilliert quantitativ das Azirin (4) über, das im IR-Spektrum eine charakteristische Bande bei 5,7 μ und im UV-Spektrum eine Absorption bei 246 m μ zeigt^[1] (Kernresonanz: Singulett für die Methylprotonen bei $\tau = 8,51$, Multipl. für die aromatischen Protonen bei $\tau = 2,3$). (4) wird in methanolischer Salzsäure zum Aminoketonhydrochlorid (5) verseift (Pikrat, Fp = 174 °C, Lit.^[2] 175 °C).

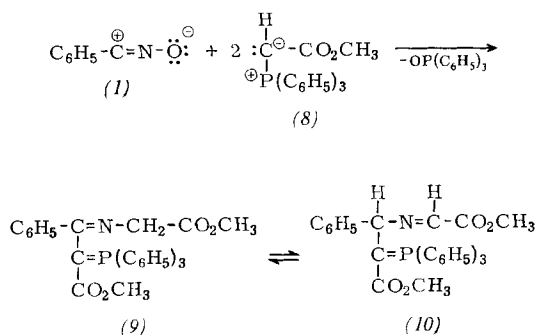


Das Nitriloxid (1) reagiert in Benzol mit 1-Äthoxycarbonyl-äthyliden-triphenylphosphoran (6) zum Ketenimin-Derivat (7), dem β -Phenylimino- α -methylacrylsäure-äthylester (Kp = 140 °C/0,05 Torr; charakteristische IR-Bande bei 4,92 μ ; Ausb. 68 %). In welchem Stadium der Reaktion der Phenyl-



rest wandert, kann noch nicht entschieden werden; Zwischenstufen wurden bisher nicht isoliert. (7) ergibt bei der alkalischen Verseifung Methylmalonsäure und Anilin.

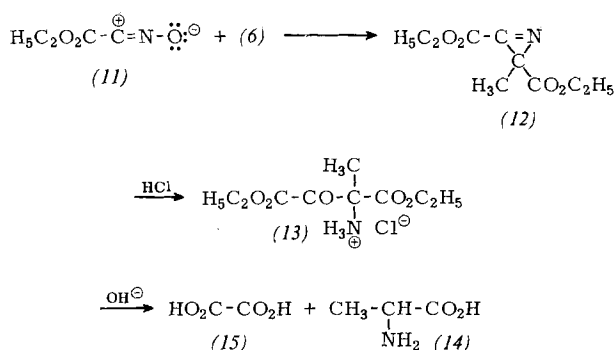
Bei der Umsetzung von Benzoesäurenitriloxid (1) mit Methoxycarbonylmethyliden-triphenylphosphoran (8) reagieren zwei Moleküle (8) mit einem Molekül (1) zum Ylid (9) (Fp = 206 °C, Ausb. 67 %). Das Ylid (9) zeigt im IR-Spektrum die für Alkoxycarbonylalkyiden-phosphorane charakteristische verschobene Estercarbonylbande bei 6,15 μ ^[3] und steht nach Kernresonanzuntersuchung in Lösung im Gleichgewicht mit seiner tautomeren Form (10).



Die Elementaranalysen aller angeführten Verbindungen geben die richtigen C-, H- und N-Werte. Die hier aufgezeigten Reaktionsmöglichkeiten von Alkyldenphosphoranen mit Nitriloxiden werden eingehend studiert.

Zusatz bei der Korrektur:

Inzwischen wurde bei der Umsetzung von Cyanameisensäure-äthylester-N-oxid (11) mit (6) in siedendem Benzol das Azirin (12) isoliert [Kp = 80 °C/0,05 Torr; Ausb. 65%; IR: breite Bande mit 2 Schultern bei 5,7–5,8 μ ; UV: $\lambda_{\text{max}} = 214$, 267 m μ ; Kernresonanz: Singulett für die Protonen der Methylprotonen der Estergruppen bei $\tau = 8,33$; 2 Triplets für die Methylprotonen der Estergruppen bei $\tau = 8,54$ und 8,72; 2 Quartetts für die Methylenprotonen der Estergruppen bei $\tau = 5,51$ und 5,82]. Ein (3) analoges Betain wurde bei dieser Reaktion nicht gefunden.



Beim Behandeln von (12) mit wässriger HCl wird der Ring zum bisher nicht isolierten β -Amino- β -methyl- α -oxobernsteinsäure-diäthylester-hydrochlorid (13) geöffnet, das bei alkalischer Verseifung in Alanin (14) und Oxalsäure (15) gespalten wird.

Eingegangen am 11. August 1966 [Z 336]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] G. Smolinsky, J. org. Chemistry 27, 3557 (1962), gibt für Azirine typische IR- und UV-Absorptionen bei 5,74 μ bzw. 240 m μ an.
[2] S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 57 (1911).
[3] H. J. Bestmann u. H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964).

Isolierung von Tetracyclo[6.3.1.0^{2,6}.0^{5,10}]dodecan und Pentacyclo[7.3.1.1^{4,12}.0^{2,7}.0^{6,11}]tetradeccan (Diamantan) aus Erdöl

Von Dr. S. Hála und Prof. Dr. S. Landa

Institut für synthetische Kraftstoffe und Erdöl, Technische Hochschule für Chemie, Prag (Tschechoslowakei)

und von Dr. V. Hanuš

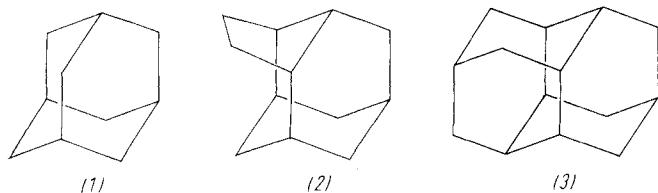
Institut für physikalische Chemie der tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag (Tschechoslowakei)

Aus dem naphthenischen, in der Umgebung von Hodonín (Tschechoslowakei) geförderten Erdöl, aus welchem seinerzeit Adamantan (1)^[1] und unlängst 1-Methyladamantan und 2-Methyladamantan^[2] isoliert wurden, haben wir jetzt zwei weitere kristalline Naphthene mit adamantanoider Struktur isoliert, von denen das eine tetracyclisch und das andere pentacyclisch ist.

Beide Kohlenwasserstoffe, welche in der zwischen 200 und 300 °C siedenden Erdölfraktion vorkommen, geben bei extraktiver Kristallisation ein Addukt mit Thioharnstoff; bei der Thermomodiffusionstrennung werden sie im unteren Teil der Kolonne konzentriert. Sie wurden durch präparative Gaschromatographie und anschließende Sublimation und Kristallisation gereinigt.

Der tetracyclische Kohlenwasserstoff C₁₂H₁₈, welcher in etwa 95-proz. Reinheit^[*] gewonnen wurde, schmilzt bei 153 bis 154 °C. In seinem Massenspektrum kommen am häufigsten das Molekülion (Intensität = 100) und die Fragmentationen C₆H₈⁺ und C₆H₇⁺ (37 bzw. 24), C₉H₁₁⁺ und C₉H₁₂⁺ (28 bzw. 20), C₇H₇⁺ (19), C₁₀H₁₃⁺ (11), C₃H₅⁺ (11) und C₅H₇⁺ (10) vor. Im IR-Spektrum erscheinen neben den CH- und CH₂-Valenzschwingungsbanden (bei 2935, 2920, 2905, 2865 und 2843 cm⁻¹) und den Banden der CH₂-Deformationsschwingungen (bei 1480, 1464 und 1450 cm⁻¹) Banden mittlerer und kleiner Intensität, u. a. bei 1352, 1099, 1075, 996, 965, 928 und 881 cm⁻¹. Die Signale der Protonen im ¹H-NMR-Spektrum (HA–100) befinden sich zwischen $\tau = 7,80$ und 8,84 und bilden ein kompliziertes Multipl. das aus mehreren überlappenden, relativ schmalen Banden bei $\tau = 8,05$, 8,15, 8,27, 8,64 und 8,78 besteht. Bei $\tau = 8,35$ bis 8,51 befindet sich ein Multipl. mit aufgelöster Feinstruktur.

Aus diesen Daten haben wir für den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$ die adamantanoide Struktur des Tetracyclo[6.3.1.0^{2,6}.0^{5,10}]dodecans (2) abgeleitet. Mit dieser Struktur stimmt überein, daß die hydrierende Spaltung dieses Kohlenwasserstoffs am Nickelkatalysator praktisch ausschließlich Methan, 2-Methyladamantan und Adamantan ergibt.



Der pentacyclische Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{20}$, der bei langsamer Sublimation in optisch isotropen Oktaedern (Fp = 237 °C) kristallisiert, ist Pentacyclo[7.3.1.1^{4,12}.0^{2,7}.0^{6,11}]tetradecan (3), das unlängst synthetisiert^[3] und Diamantan^[4] (ursprünglich Kongressan^[3]) genannt wurde. Der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{20}$ und authentisches Diamantan haben den gleichen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt und gleiche Elutionszeiten bei der Gaschromatographie. Auch die Massenspektren unterscheiden sich nicht und entsprechen^[**] dem in der Literatur angegebenen Massenspektrum des Diamantans^[3].

Eingegangen am 6. Oktober 1966 [Z 345]

[1] S. Landa u. V. Macháček, Collect. czechoslov. chem. Commun. 5, 1 (1933).

[2] S. Hála u. S. Landa, Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochem., im Druck.

[*] Gaschromatographisch (Kapillarkolonne) bestimmt; massenspektrometrisch erwiesen sich die Verunreinigungen überwiegend als Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{20}$, $C_{13}H_{22}$ (Alkyladamantane) und $C_{13}H_{20}$.

[3] C. Cupas, P. v. R. Schleyer u. D. J. Trecker, J. Amer. chem. Soc. 87, 917 (1965); vgl. Angew. Chem. 77, 180 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 169 (1965).

[4] O. Vogl, B. D. Anderson u. D. M. Simons, Tetrahedron Letters 1966, 415.

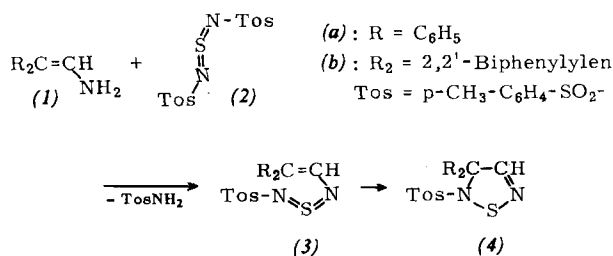
[**] Das Verhältnis der Häufigkeit des Molekülions zum häufigsten Fragmentation ($m/e = 91$) ist jedoch mehr als doppelt so groß wie im publizierten Spektrum des Diamantans [3].

Zur 1,5-Cyclisierung vinyl-substituierter Schwefeldiimide

Von Prof. Dr. G. Kresze und Dipl.-Chem. Chr. Seyfried

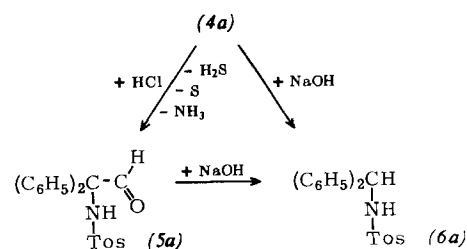
Organisch-Chemisches Institut
der Technischen Hochschule München

N-Arylamidine $ArN=CR(NH_2)$ [$R = H$, Alkyl, Aryl], *N*-Arylisoharnstoffe, -isothioharnstoffe und -guanidine reagieren mit *N*-Sulfinyl-sulfonamiden $OS=N-SO_2R$, Arylsulfonyliminoschwefeldichloriden $ArSO_2-N=SCl_2$ oder Bis(arylsulfonyl)-schwefeldiimiden^[1] wie (2) unter 1,6-Cyclisierung zu *S*-Arylsulfonylimiden der 2*H*-1,2,4-Benzothiadiazine^[2]. Dagegen reagieren Enamine^[3] (1) mit primärer Aminogruppe unter 1,5-Cyclisierung; es entstehen Δ^2 -1,2,5-Thiadiazoline (4).



So bildet sich aus 2,2-Diphenylvinyl-amin (1a) mit der äquivalenten Menge Bis(*p*-toluolsulfonyl)schwefeldiimid (2) in absolutem Benzol bei eintägigem Stehen bei ca. 20 °C Δ^2 -5-Tosyl-4,4-diphenyl-1,2,5-thiadiazolin (4a) [Fp = 169 bis 171 °C]. Setzt man 9-(Aminomethylen)fluoren (1b) ein, so läßt sich bei Aufarbeitung nach $\frac{1}{2}$ Std. und bei maximal 30 °C unter Feuchtigkeitsausschluß das Zwischenprodukt (3b) isolieren [violettschwarze Nadeln, Fp = 121–122 °C, Ausb. = 51 %; IR-Banden: 1010 und 965 cm^{-1} ($\nu(N=S=N)$?)]. (3b) geht erst beim Kochen in Benzol, schneller beim Erhitzen auf 140 °C, in (4b) [Fp = 165–167 °C] über.

Außer durch IR- und NMR-Spektren sind die Strukturen von (3b), (4a) und (4b) durch chemischen Abbau gesichert: (3b) liefert mit kalter 20-proz. NaOH *p*-Toluolsulfonamid, (1b) und SO_2 . Beim 3-stündigen Kochen von (4a) mit 20-proz. alkoholisch-wäßriger Salzsäure entsteht neben H_2S , S und NH_3 *N*-(Formyl-diphenylmethyl)-*p*-toluolsulfonamid (5a) [Fp = 164 °C, Ausb. = 93 %; IR-Banden: $\nu(CO) = 1725 cm^{-1}$, $\nu(NH) = 3295 cm^{-1}$; Aldehydprotonen-NMR-Signal bei 9,36 ppm (in $CDCl_3$; TMS als innerer Standard)]. Mit kalter 20-proz. NaOH decarboxyliert (5a) sehr leicht zum *N*-(Diphenylmethyl)-*p*-toluolsulfonamid (6a) [Fp = 155–156 °C].



(6a) und (6b) entstehen auch direkt bei der Behandlung von (4a) bzw. (4b) mit kalter 20-proz. NaOH in 80- bis 90-proz. Ausbeute und sind – laut IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt – mit bereits beschriebenen Verbindungen identisch^[4].

Für die 1,6-Cyclisierung der *N*-Arylamidine kann man eine quasialektrophile aromatische Substitution unter Beteiligung des positivierten Schwefelatoms, für die 1,5-Cyclisierung der Enamine (1) ein nucleophiles Verhalten des Tosylamid-Stickstoffatoms in (3) diskutieren. In beiden Fällen treten α,β -ungesättigte Schwefeldiimide als Zwischenprodukte auf. Bemerkenswert erscheint uns, daß die 1,5-Cyclisierung unter Reduktion am Schwefelatom erfolgt.

Eingegangen am 19. September 1966 [Z 337]

[1] W. Wucherpfennig u. G. Kresze, Tetrahedron Letters 1966, 1671.

[2] G. Kresze, Chr. Seyfried u. A. Trede, Tetrahedron Letters 1965, 3933.

[3] D. Y. Curtin, J. A. Kampmeier u. B. R. O'Connor, J. Amer. chem. Soc. 87, 863 (1965).

[4] G. W. H. Cheeseman, J. chem. Soc. (London) 1957, 115; A. Nickon u. A. S. Hill, J. Amer. chem. Soc. 86, 1152 (1964).

Thermische und photochemische Bildung phosphorhaltiger Heterocyclen aus Cyclophosphinen und Dienen^[1]

Von Prof. Dr. Ulrich Schmidt und Dipl.-Chem. I. Boie

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Aus Einlagerungsreaktionen in die Disulfidbindung^[2], Bildung von 1,1'-Spirobis(phosphadioxol)^[2] und Ringgliedertausch bei Cyclopolyphosphinen^[3] hatten wir auf die Bildung von Phosphinidenen ($R-P:$) beim Erhitzen und Bestrahlen der Cyclophosphine ($R-P_3$) geschlossen. Jetzt gelang uns auch die Addition thermisch und photochemisch aus Cyclophosphinen gebildeter Bruchstücke an Diene.