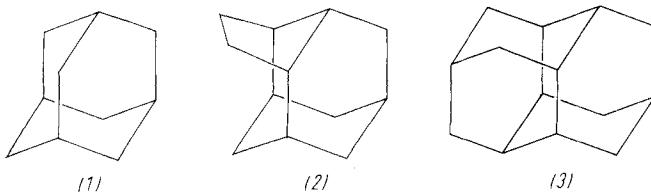


Aus diesen Daten haben wir für den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$ die adamantanoide Struktur des Tetracyclo-[6.3.1.0^{2,6}.0^{5,10}]dodecans (2) abgeleitet. Mit dieser Struktur stimmt überein, daß die hydrierende Spaltung dieses Kohlenwasserstoffs am Nickelkatalysator praktisch ausschließlich Methan,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



Der pentacyclische Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{20}$, der bei langsamer Sublimation in optisch isotropen Oktaedern ($F_p = 237^\circ C$) 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 authentische 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.

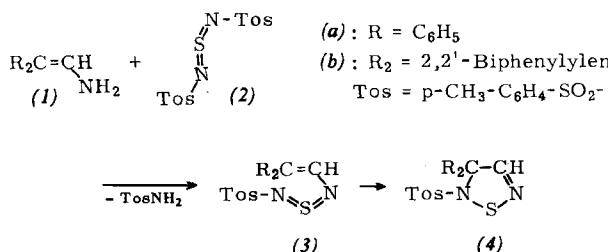
[**] Das Verhältnis der Häufigkeit des Moleküls zum häufigsten Fragmention ($m/e = 91$) ist jedoch mehr als doppelt so groß wie im publizierten Spektrum des Diamantans [3].

Zur 1,5-Cyclisierung vinyl-substituierter Schwefeldiimide

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

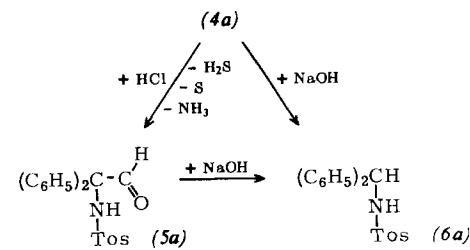
Organisch-Chemisches Institut
der Technischen Hochschule München

N-Arylamidine $ArN=CR(NH_2)$ [$R = H$, Alkyl, Aryl], *N*-Arylisoharnstoffe, -isothioharnstoffe und -guanidine reagieren mit *N*-Sulfinyl-sulfonamiden $OS=N-SO_2R$, Arylsulfonyl-iminoschweifeldichloriden $ArSO_2-N=SCl_2$ oder Bis(aryl-sulfonyl)-schweifeldiimiden^[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)schweifeldiimid (2) in absolutem Benzol bei eintägigem Stehen bei ca. $20^\circ C$ Δ^2 -5-Tosyl-4,4-diphenyl-1,2,5-thiadiazolin (4a) [$F_p = 169$ bis $171^\circ C$]. Setzt man 9-(Aminomethylen)fluoren (1b) ein, so läßt sich bei Aufarbeitung nach $1/2$ Std. und bei maximal $30^\circ C$ unter Feuchtigkeitsausschluß das Zwischenprodukt (3b) isolieren [violett-schwarze Nadeln, $F_p = 121$ – $122^\circ C$, Ausb. = 51%; IR-Banden: 1010 und 965 cm^{-1} ($\nu(N=S=N)??$)]. (3b) geht erst beim Kochen in Benzol, schneller beim Erhitzen auf $140^\circ C$, in (4b) [$F_p = 165$ – $167^\circ C$] 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) [$F_p = 164^\circ C$, Ausb. = 93%; IR-Banden: $\nu(CO) = 1725\text{ cm}^{-1}$, $\nu(NH) = 3295\text{ cm}^{-1}$; Aldehydprotonen-NMR-Signal bei $9,36\text{ ppm}$ (in $CDCl_3$; TMS als innerer Standard)]. Mit kalter 20-proz. NaOH decarbonyliert (5a) sehr leicht zum *N*-(Diphenylmethyl)-*p*-toluolsulfonamid (6a) [$F_p = 155$ – $156^\circ C$].



(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 quasielektrophile 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 Schwefelimide 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

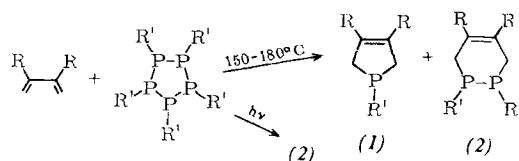
Aus Einlagerungsreaktionen in die Disulfidbindung^[2], Bildung von 1,1'-Spirobis(phosphadioxol)^[2] und Ringtausch bei Cyclopolypyrophosphinen^[3] hatten wir auf die Bildung von Phosphinidenen ($R-P^-$) beim Erhitzen und Bestrahen der Cyclophosphine ($R-P$)₅ geschlossen. Jetzt gelang uns auch die Addition thermisch und photochemisch aus Cyclophosphinen gebildeter Bruchstücke an Diene.

	Verfahren	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	NMR [a]	Derivate [b]
<i>Phospholene (1)</i> R = H R' = CH ₃ R = CH ₃ R' = CH ₃	Erhitzen Erhitzen	10 23	115/760 55-57/12	Doublett $\tau = 9,15$ ppm (3 H) J = 3,3 cps Singulett $\tau = 8,30$ ppm (6 H) Multiplett $\tau = 7,12$ -ca. 8,55 ppm (4 H)	B, Fp = 189 °C B, Fp = 183,5 °C
R = CH ₃ R' = C ₆ H ₅	Erhitzen	23	65-67/0,05		B, Fp = 219-221 °C
<i>Δ⁴-Tetrahydro-1,2-diphosphorin (2)</i> R = H R' = CH ₃ R = H R' = C ₂ H ₅ R = CH ₃ R' = CH ₃	Erhitzen Bestrahlung Erhitzen Bestrahlung	22 19 40 53	82-83/11 114/9 100/8	Triplet $\tau = 9,02$ ppm (6 H) J = 10,6 cps Singulett $\tau = 8,20$ ppm (6 H) Multiplett $\tau = 7,37$ -8,47 ppm (4 H)	D, Fp = 176-177 °C D, Fp = 94 °C D, Fp = 193 °C
R = CH ₃ R' = C ₆ H ₅	Erhitzen	25	150/0,005		D, Fp = 178-179 °C

[a] Ohne Lösungsmittel; TMS als innerer Standard.

[b] B = *P*-Benzylphospholenniumbromid; D = *Δ⁴-Tetrahydro-1,2-diphosphorin-P,P'-disulfid.*

Nach 20-stündigem Erhitzen von Cyclophosphinen mit Dienen auf 150 bis 180 °C konnten wir aus dem Reaktionsansatz ein Gemisch von Phospholen (1) und Tetrahydro-1,2-diphosphorin (2) in einer Gesamtausbeute von 40 bis 60 % destillieren, das sich durch fraktionierende Destillation in die Komponenten trennen ließ. Mit besserer Ausbeute und ohne gleichzeitige Bildung des Phospholens (1) erhielt man das *Δ⁴-Tetrahydro-1,2-diphosphorin (2)* durch Bestrahlung des Cyclophosphin-Dien-Gemisches mit einer Hg-Hochdrucklampe.



Die Struktur der Phospholene und *Δ⁴-Tetrahydro-1,2-diphosphorine* – letztere sind Abkömmlinge eines bisher nicht beschriebenen Ringsystems – folgt aus ihrer Zusammensetzung, ihren Molgewichten (massenspektrometrisch bestimmt) und ihren NMR-Spektren.

Die *Δ⁴-Tetrahydro-1,2-diphosphorine* reagieren mit Alkylierungsmitteln rasch zu Monophosphoniumsalzen und mit Schwefel zu *P,P'*-Disulfiden.

Eingegangen am 1. August 1966 [Z 344]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] 3. Mitteilung über Phosphinidene. – 2. Mitteilung: [3].
[2] U. Schmidt u. Ch. Osterroht, Angew. Chem. 77, 455 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 437 (1965).
[3] U. Schmidt, R. Schröder u. H. Achenbach, Angew. Chem. 78, 307 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 316 (1966).

Stabile Nitroaryllithium-Verbindungen^[1]

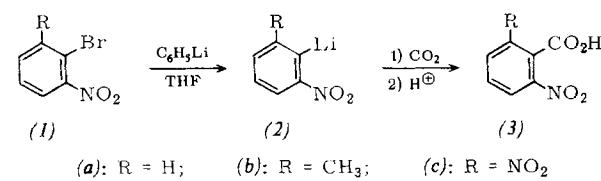
Von Doz. Dr. G. Köbrich und Dipl.-Chem. P. Buck

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Nitrosubstituierte Aryllithium-Verbindungen waren bisher unbekannt^[2]. Bei der Einwirkung von Phenyllithium auf Nitrobenzol wird nicht die acide ortho-Position metalliert, sondern ausschließlich die Nitrogruppe angegriffen und das Phenyllithium zu Lithiumphenolat oxidiert^[3].

Wir erhielten das schwarzrote *o*-Nitrophenyllithium (2a) mit nahezu quantitativer Ausbeute bei der Umsetzung von *o*-Nitrobenzol mit Phenyllithium in Tetrahydrofuran (THF) unterhalb -100 °C. Die Verbindung (2a) und die entspre-

chend synthetisierten Derivate (2b) und (2c) wurden als Carbonsäuren (3), die Verbindung (4b) als Hydrolyseprodukt (4c) charakterisiert.



	Ausb. [%]	Fp [°C]
(1a) → (3a)	87-97	148
(1b) → (3b)	92	151-152
(1c) → (3c)	67	207
(4a) → (4c)	80	135

Der Einfluß von Temperatur und Lösungsmittel auf die Bildungstendenz und Stabilität von (2a) zeigt, daß Halogen-Metall-Austausch und Reduktion der Nitrogruppen Kon-

Temp. [°C]	in THF			in Äther		
	(3a)	Phenol	Brombenzol	(3a)	Phenol	Brombenzol
-102	87 %	2 %	87 %	52 %	31 %	62 %
-81	61	20	68	38	42	
-61	13	19	64	25	43	35
-41	6	24	58	0	52	36

kurrenzreaktionen sind: Der bei tiefer Temperatur in THF dominierende Br/Li-Platzwechsel zu (2a) [\rightarrow (3a)] und Brombenzol wird bei Verwendung von Äther statt THF und bei erhöhter Temperatur zunehmend vom Angriff an der Nitrogruppe überspielt, wie die anwachsende Phenolausbeute zeigt.

Beim *m*- und noch ausgeprägter beim *p*-Nitrobenzol tritt die Phenolatbildung selbst unter Bedingungen in den Vordergrund, die beim *o*-Nitrobenzol für die Metallierung optimal sind, während Di- und Trinitroaromatene, bei denen die Nitrofunktionen nicht [wie bei (4)] durch sperrige Substituenten aus der Aromatenebene herausgedreht werden, Phenyllithium wahrscheinlich am Kern addieren, wie es Severin et al.^[4] für Grignard-Verbindungen beschrieben haben.