

schließt eine beiden Isomeren gemeinsame Bor-Ylid-Zwischenstufe aus. Die Teilschritte (12)  $\rightarrow$  (13)  $\rightarrow$  (14) u. (16)  $\rightarrow$  (17) verlaufen als elektrophile Reaktionen am Olefinkohlenstoff unter Erhaltung der Konfiguration. Daraus folgt, daß sich der Umlagerungsschritt (14)  $\rightarrow$  (16) unter Inversion durch rückwärtigen Angriff (15) der Phenylgruppe auf das chlorbindende Kohlenstoffatom vollzieht.

Eingegangen am 4. November 1966 [Z 368]

[\*] Doz. Dr. G. Köbrich

Dipl.-Chem. H. R. Merkle

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg  
69 Heidelberg  
Tiergartenstraße

[1] XXII. Mitteilung über stabile Carbenoide. — XXI. Mitteilung: G. Köbrich, H. Heinemann u. W. Zündorf, Tetrahedron 22, (1966). — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Wirtschaftsministerium des Landes Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

[2] H. Jäger u. G. Hesse, Chem. Ber. 95, 345 (1962).

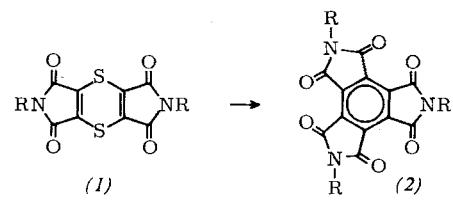
[3] Übersicht: G. Köbrich et al., Angew. Chem., im Druck; vgl. G. Köbrich u. W. Drischel, Tetrahedron 22, 2621 (1966).

[4] K. Flory, unveröffentlichte Versuche (1963); F. Ansari, Dissertation, Universität Heidelberg, 1966.

### Hinweis auf das intermediäre Auftreten von Acetyldicarbonsäure-imid

Von W. Draber [\*]

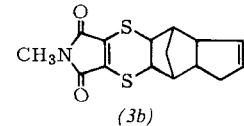
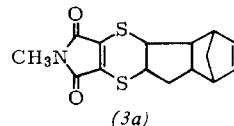
Erhitzt man 1,4-Dithiintetracarbonsäure-diimide (1) in Pyridin auf 120 °C, so erhält man neben Schwefel und braunen, nicht identifizierten Produkten mit Ausbeuten bis zu 50% Mellitsäuretriimide (2). Auch bei der Darstellung der Dithiine (1) aus Dichlormaleinimiden und H<sub>2</sub>S in Gegenwart eines säurebindenden Mittels wie CaCO<sub>3</sub><sup>[1]</sup> werden gelegentlich kleine Mengen Mellitsäuretriamid isoliert. Erhitzen der Dithiine ohne Pyridin oder in inerten Lösungsmitteln wie Xylool oder Alkohol führt nicht zur Bildung von (2).



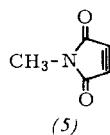
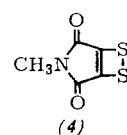
Einen Hinweis auf den Verlauf der Reaktion (1)  $\rightarrow$  (2) lieferte eine gelbe Verbindung vom Fp = 137,5–138 °C, die sich neben den Mono- und Bis-Addukten von Cyclopentadien an (1) sowie 24 % (2) mit 7 % Ausbeute chromatographisch isolieren ließ, nachdem (1) 16 Std. mit überschüssigem Di-cyclopentadien und Pyridin unter N<sub>2</sub> auf 110 °C erhitzt worden war. Zusammensetzung und Molekulargewicht entsprechen einem Addukt aus 2 mol Cyclopentadien, einem mol

Maleinimid und 2 Atomen Schwefel. IR-Spektrum in KBr: 1765, 1715, 1700 cm<sup>-1</sup> (Imid-CO); 1600 (C=C); 1550 (Imid-C=C); UV-Spektrum in Äthanol: 240 m $\mu$  (log ε = 3,38), 267 (3,85), 424 (3,34).

Daraus läßt sich auf eine Dimercaptomaleinimid-Gruppierung schließen. Das NMR-Spektrum bei 90 MHz in CDCl<sub>3</sub> [τ = 4,34 (2 olefinische Protonen), 6,97 (N-CH<sub>3</sub>), 8,42 (1 H), schlecht aufgelöstes Multiplett bei τ = 6,4 bis 7,9 (9 H)] ermöglicht keine sichere Entscheidung zwischen den Strukturen (3a) und (3b).



Die Bildung von (3a) oder (3b) spricht für einen unsymmetrischen Zerfall von (1) in (4)<sup>[2]</sup> und Acetylendicarbonsäure-imid (5), aus dem dann (2) entsteht. Das bisher nicht beschriebene Diels-Alder-Addukt von Cyclopentadien an (5) dürfte unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil sein.



Versuche, aus dem Addukt von Cyclopentadien an Acetylendicarbonsäure das entsprechende Anhydrid darzustellen, ergeben eine bereits bei Raumtemperatur rasch polymerisierende Substanz.

Eingegangen am 15. November 1966 [Z 377]

[\*] Dr. W. Draber

Shell Grundlagenforschung GmbH,  
Schloß Birlinghoven/Siegburg  
jetzt: Farbenfabriken Bayer,  
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium  
509 Leverkusen-Bayerwerk

[1] W. Draber, unveröffentlicht.

[2] Es ist bekannt, daß sich Verbindungen mit der 1,2-Dithiet-Struktur leicht an reaktionsfähige Doppelbindungen unter Bildung von 1,4-Dithiinen addieren: H. E. Simmons, D. C. Blomstrom u. R. D. Vest, J. Amer. chem. Soc. 84, 4782 (1962).

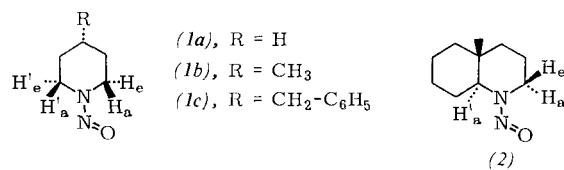
### Anisotropieeffekte in heterocyclischen Nitrosaminen

Von Y. L. Chow [\*]

Von symmetrischen Aminen abgeleitete Nitrosamine zeigen infolge der beschränkten Drehbarkeit um die partielle N-N-Doppelbindung der Nitrosamingruppe im NMR-Spektrum unterschiedliche chemische Verschiebungen für die Signale der cis- und trans- $\alpha$ -Methylenprotonen<sup>[\*\*]</sup>. Bei einem heterocyclischen Nitrosamin mit „eingefrorener“ Konformation sollte sich der abschirmende Effekt der Nitrosamingruppe direkt beobachten lassen, sofern die Inversion der Konfiguration am Aminostickstoff genügend langsam ist.

In den NMR-Spektren der 4-substituierten N-Nitrosopiperidine (1b) und (1c) findet man für die vier  $\alpha$ -Protonen vier gut voneinander getrennte Signale (Tabelle). Diese wurde auf Grund ihrer Aufspaltung, ihrer Kopplungskonstanten<sup>[1]</sup> und auf Grund von Entkopplungsversuchen bei 100 MHz zugeordnet. Die Signale der äquatorialen Protonen H<sub>e</sub> und H'<sub>e</sub>, die mit der Ebene C—N—N—O coplanar sind, liegen nicht weit voneinander entfernt bei niedrigerem Feld<sup>[2]</sup>, die der axialen Protonen H<sub>a</sub> und H'<sub>a</sub> bei höherem Feld. Da sich das Proton H<sub>a</sub> im Bereich der halbkreisförmigen Abschirmungszone der Nitrosamingruppe befindet, tritt sein Signal

bei wesentlich höherem Feld auf als das Signal des Protons H<sub>a</sub>. Diese Anisotropie kommt in der ungewöhnlich großen Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der Signale des axialen (H<sub>a</sub>) und des äquatorialen (H<sub>e</sub>) Protons der *cis*-Methylengruppe ( $\Delta\delta = 2,4$  bis  $2,9$  ppm) noch besser zum Ausdruck. Die entsprechende Differenz für die *trans*-Methylengruppe ist viel kleiner ( $\Delta\delta' = 1$  bis  $1,4$  ppm).



Das unsymmetrische und konformativ starre *trans*-Decahydrochinolin gibt als einziges Nitrosierungsprodukt das *anti*-Nitrosamin (2). Dreiding-Modelle zeigen, daß das starr gehaltene äquatoriale Proton der  $\beta$ -Methylengruppe im Cyclohexanring dem Sauerstoff der Nitrosamingruppe in der *syn*-Konfiguration genau gegenüberliegt, wodurch diese Konfiguration destabilisiert wird. Die chemischen Verschiebungen der Signale der  $\alpha$ -Methylenprotonen H<sub>e</sub> und H<sub>a</sub> und besonders die große Differenz von  $2,73$  ppm zwischen diesen Verschiebungen sprechen gleichfalls eindeutig für die *anti*-Konfiguration des Nitrosamins (2).

Das NMR-Spektrum des konformativ beweglichen *N*-Nitrosopiperidins (1a) ist wesentlich einfacher, da die axialen und äquatorialen Protonen infolge der raschen Verwandlung der Konformere ineinander ihre Identität verlieren und nur ein Durchschnittssignal geben. Da die beiden Konformere energetisch äquivalent sind, muß das Signal der *cis*- $\alpha$ -Methylenprotonen in der Mitte zwischen den Signalen von H<sub>a</sub> und H<sub>e</sub> liegen, das der *trans*- $\alpha$ -Methylenprotonen in der Mitte zwischen den Signalen von H'<sub>a</sub> und H'<sub>e</sub>. Daher ist das Signal bei  $\tau = 6,35$  den *cis*- $\alpha$ -Methylenprotonen, das bei  $\tau = 5,87$  den *trans*- $\alpha$ -Methylenprotonen zugeordnet worden. Auch in offenkettigen Nitrosaminen liegen die Signale der *cis*- $\alpha$ -Methylenprotonen bei höherem Feld als die der *trans*- $\alpha$ -Methylenprotonen [3].

Tabelle 1. NMR-Daten ( $\tau$ -Werte) der Nitrosamine (1a) bis (1c) und (2) bei  $60$  MHz. Zur Aufnahme wurden ein Spektrometer Varian A 56/60 und Tetramethylsilan als innerer Standard verwendet.

Verb.	Lösungsm.	H <sub>a</sub>	H <sub>e</sub>	$\Delta\delta$ [ppm] [a]	H' <sub>a</sub>	H' <sub>e</sub>	$\Delta\delta'$ [ppm]
(1b) [c]	CCl <sub>4</sub>	7,50	5,15	2,35	6,35	5,38	0,97
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7,83 (20) [b]	5,18 (2)	2,65	6,80 (27)	5,57 (12)	1,23
(1c) [c]	CCl <sub>4</sub>	7,62	5,17	2,45	6,47	5,38	1,09
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	8,05 (25)	5,18 (1)	2,87	7,02 (33)	5,62 (14)	1,40
(2)	CCl <sub>4</sub>	7,63 [d]	4,90 [e]	2,73	6,68	—	—
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7,67 (3)	4,83 (—4)	2,84	7,11 (26)	—	—
(1a)	CCl <sub>4</sub>		6,35			5,87	
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		6,57 (13)			6,23 (22)	

[a]  $\Delta\delta = \tau(H_a) - \tau(H_e)$ .

[b] Die in Klammern stehenden Zahlen (in Hz) geben an, um wieviel sich das Signal zu höherem Feld verschiebt, wenn man in Benzol statt Tetrachlorkohlenstoff mißt.

[c] Die axialen Protonen geben ein Triplet, das weiter zu Dubletts aufgespalten ist.  $J_{\text{gem}} \approx J_{\text{aa}} \approx 12$  bis  $13$  Hz,  $J_{\text{ae}} = 3$  bis  $4$  Hz. Die äquatorialen Protonen zeigen ein Dublett, das weiter zu Multipletts aufgespalten ist.  $J_{\text{gem}} = 13$  Hz,  $W_{1/2} = 6$  bis  $7$  Hz.

[d] Durch Entkopplungsversuche bestimmt.

[e] Jedes Dublett ist weiter zu Multipletts aufgespalten,  $J_{\text{gem}} = 14$  Hz,  $W_{1/2} = 7$  Hz.

Eingegangen am 15. August 1966, geändert am 25. Oktober 1966

[Z 357]

[\*] Dr. Y. L. Chow  
Department of Chemistry, Simon Fraser University  
Burnaby 2  
British Columbia  
Canada

[\*\*] Die Bezeichnungen *cis*- und *trans*- $\alpha$ -Methylenprotonen sowie *syn*- und *anti*-Konfigurationen werden hier ebenso gebraucht wie in [3].

[1] R. V. Lemieux et al., J. Amer. chem. Soc. 80, 2237, 6098 (1958); F. A. L. Aust et al., Canad. J. Chem. 41, 2331 (1963).

[2] H<sub>e</sub> ist etwas weniger abgeschirmt als H'<sub>e</sub> (ca.  $0,25$  ppm), da H<sub>e</sub> der hohen Elektronendichte des Sauerstoffs der Nitrosamingruppe gegenübersteht. — S. Winstein et al., J. Amer. chem. Soc. 87, 5247 (1965); A. D. Buckingham, Canad. J. Chem. 38, 300 (1960).

[3] G. J. Karabatsos u. R. A. Taller, J. Amer. chem. Soc. 86, 4373 (1964).

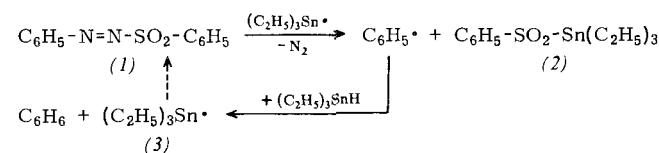
## Durch Organozinnhydride induzierter radikalischer Zerfall von Azoverbindungen

Von W. P. Neumann und Hch. Lind<sup>[\*]</sup>

Wir fanden einen radikalisch induzierten Zerfall bei Azoverbindungen der Art R-N=N-X-R' und R-X-N=N-X-R' (X = kovalent gebundene polare Gruppe).

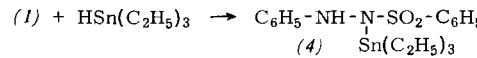
Die Homolyse von Phenylazo-phenylsulfon (1)<sup>[1]</sup> wird in verdünnter Lösung in Toluol bereits bei  $80^\circ\text{C}$  auf das Zehnfache beschleunigt, wenn ein Organozinnhydrid anwesend ist ( $t_{1/2} = 8$  min). Dabei entstehen Benzol, N<sub>2</sub> und Sulfinsäureestannylester (2), Fp =  $67^\circ\text{C}$ , in äquimolaren Mengen. Das Auftreten freier Phenylsulfonyl-Radikale kann ausgeschlossen werden; sie müßten Sulfinsäure und mit weiterem Hydrid H<sub>2</sub> ergeben.

Stannyli-Radikale (3) sind das induzierende Agens; ihre kovalente Bindung an den Sulfonylrest erfolgt synchron mit dessen Ablösung von der Azogruppe (SR<sub>2</sub>-Mechanismus):



In einer Nebenreaktion wird (1) an der Azogruppe radikalisch hydrostanniert. Dabei entstehen die bisher unbekannten

N-Sulfonyl-N-stannyli-N'-phenylhydrazine, z. B. (4), Fp =  $116^\circ\text{C}$ , deren Ausbeute vom Mengenverhältnis der Partner und von der Temperatur abhängt.



Die Homolyse von Bisbenzoxydiimid (5)<sup>[2]</sup> läßt sich in Lösung weder durch höhere Konzentration des Diimids noch durch die Radikalfänger Galvinoxyl, Jod, Chloranil, Methanol oder *p*-tert.-Butylthiophenol induzieren. Sie verläuft in Benzol, Chloroform und Chlorbenzol nach der ersten Ordnung und ergibt  $1,0$  mol N<sub>2</sub>,  $0,50$  mol Benzylalkohol und, anders als früher vermutet<sup>[2]</sup>, nur  $0,25$  mol Benzaldehyd, sowie ein Harz der mittleren Zusammensetzung (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CHO)<sub>4</sub> und etwas Benzoësäurebenzylester. Benzaldehyd fängt also sehr wirksam Benzoxy-Radikale ein.