

schließt eine beiden Isomeren gemeinsame Bor-Ylid-Zwischenstufe aus. Die Teilschritte (12) → (13) → (14) u. (16) → (17) verlaufen als elektrophile Reaktionen am Olefinkohlenstoff unter Erhaltung der Konfiguration. Daraus folgt, daß sich der Umlagerungsschritt (14) → (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).

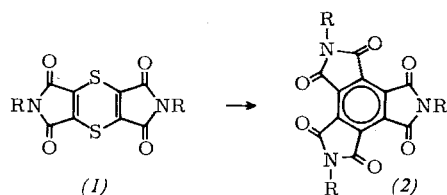
[3] Übersicht: G. Köbrich et al., *Angew. Chem.*, im Druck; vgl. G. Köbrich u. W. Drischel, *Tetrahedron* 22, 2621 (1966).

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

Hinweis auf das intermediäre Auftreten von Acetylendicarbonsäure-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 H₂S in Gegenwart eines säurebindenden Mittels wie CaCO₃^[1] werden gelegentlich kleine Mengen Mellitsäuretriimid isoliert. Erhitzen der Dithiine ohne Pyridin oder in inerten Lösungsmitteln wie Xylol oder Alkohol führt nicht zur Bildung von (2).

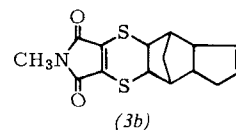
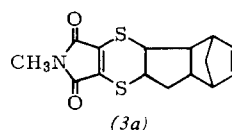


R = H, CH₃, C₆H₅-CH₂

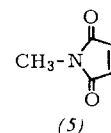
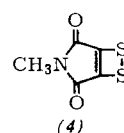
Einen Hinweis auf den Verlauf der Reaktion (1) → (2) lieferte eine gelbe Verbindung vom Fp = 137,5–138 °C, die sich neben den Mono- und Bis-Addukten von Cyclopentadien an (1) sowie 24 % (2) mit 7 % Ausbeute chromatographisch isolieren ließ, nachdem (1) 16 Std. mit überschüssigem Dicyclopentadien und Pyridin unter N₂ 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⁻¹ (Imid-CO); 1600 (C=C); 1550 (Imid-C=C); UV-Spektrum in Äthanol: 240 mμ (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 CDCl₃ [τ = 4,34 (2 olefinische Protonen), 6,97 (N-CH₃), 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)^[2] 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, ergaben 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*-α-Methylenprotonen^[*1]. 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 α-Protonen vier gut voneinander getrennte Signale (Tabelle). Diese wurde auf Grund ihrer Aufspaltung, ihrer Kopplungskonstanten^[1] und auf Grund von Entkopplungsversuchen bei 100 MHz zugeordnet. Die Signale der äquatorialen Protonen H_e und H'_e, die mit der Ebene C–N–N–O coplanar sind, liegen nicht weit voneinander entfernt bei niedrigerem Feld^[2], die der axialen Protonen H_a und H'_a bei höherem Feld. Da sich das Proton H_a im Bereich der halbkreisförmigen Abschirmungszone der Nitrosamingruppe befindet, tritt sein Signal