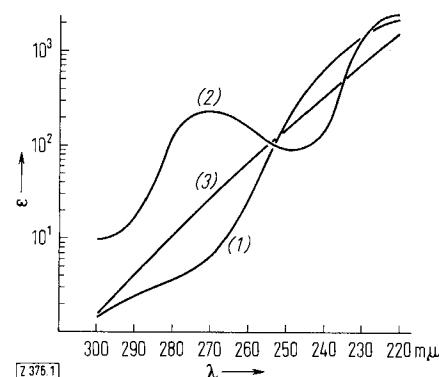


Hexamethylprisman bildet farblose Prismen vom $F_p = 91^\circ\text{C}$. Es ist schlagempfindlich, verpufft beim Reiben im Mörser sowie in der Flamme; es explodiert beim Einbringen einer mit (3) gefüllten Schmelzpunktkapillare in einen auf 250°C erhitzen Block sowie im Reagenzglas bei Zugabe von konz. Schwefelsäure oder von etwas Jod.

Das NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß nur ein Singulett, und zwar bei $\tau = 9,03$.

Das linienarme IR-Spektrum ist durch folgende Banden charakterisiert (als Schmelzfilm gemessen): 2850–2950 (st), 2722 (s), 1440 (st), 1375 (m), 1085 (s), 1045 (st) und 803 (st) cm^{-1} [2].



UV-Spektrum von Hexamethylbenzol (2), Hexamethyl-Dewar-Benzol (1) und Hexamethylprisman (3) in Isooctan.

Unerwartet stark ist die UV-Absorption von (3) ebenso wie von (1) in dem Bereich, in dem Aromaten und konjugierte Systeme absorbieren.

Die Pyrolyse von (3) kann an Hand des NMR-Spektrums in *o*-Dichlorbenzol verfolgt werden. Bei 110°C ist nach 2 Std. die Hälfte zu einem Gemisch aus 62 % (2) und 38 % (1) umgesetzt. Da die Halbwertszeit der Umwandlung (1) \rightarrow (2) erst bei 150°C 2 Std. beträgt, muß die Pyrolyse (3) \rightarrow (1) + (2) zum Teil über ein energiereiches Zwischenprodukt verlaufen.

Hexamethylprisman ist das dritte bisher bekannt gewordene Prisman-Derivat [3,4].

Eingegangen am 14. November 1966 [Z 376]

[*] Dr. W. Schäfer
Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG,
437 Marl Krs. Recklinghausen
Prof. Dr. R. Criegee
Dr. R. Askani
Dr. H. Grüner
Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe
75 Karlsruhe
Englerstraße 11

[1] W. Schäfer, Angew. Chem. 78, 716 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 669 (1966).

[2] st = stark, m = mittel, s = schwach.

[3] K. E. Wilzbach u. L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc. 87, 4004 (1965).

[4] R. Criegee u. R. Askani, Angew. Chem. 78, 494 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 519 (1966).

Derivate des Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraens aus Cyclooctatetraen-tricarbonyleisern

Von U. Krügerke [*]

Wir haben Derivate des Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraens (1) durch die Addition von Alkinen an Cyclooctatetraen in seiner monocyclischen Form hergestellt. Als Ausgangsmaterial diente Cyclooctatetraen-tricarbonyleisen (2), in dem zwei benachbarte Doppelbindungen durch π -Bindung zum Metallatom fixiert sind [1].

Bei langsamer Zugabe einer äquivalenten Menge Tolan zu (2) in siedendem Mesitylen unter N_2 -Atmosphäre bildet sich in 1 Std. neben Hexaphenylbenzol und $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_{28}\text{H}_{20})$ (3) [2] ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$, $F_p = 147\text{--}148^\circ\text{C}$, dessen NMR-Spektrum mit der Struktur (4a) in Einklang steht. Durch wiederholte Chromatographie mit Hexan/Benzol (19:1 v/v) an Al_2O_3 wurde (4a) von (3) getrennt. Durch Einleiten von Kohlenmonoxid während der Reaktion konnte die Ausbeute an (4a) auf 35 % gesteigert und die Trennung erleichtert werden. Kohlenmonoxid stabilisiert die Tricarbonyleisen-Gruppe in (2) und unterbindet dadurch fast vollständig die durch Metallcarbonyle katalysierte Trimerisierung [3] des Tolans. Ein geringer Druck von Kohlenmonoxid (2 bis 4 atm) bringt keine weitere Verbesserung der Ausbeute. Freies Cyclooctatetraen reagiert bei 160°C innerhalb 2 Std. nicht mit Tolan.

Unter den Bedingungen der Darstellung von (4a) entstehen aus (2) und Phenylpropionsäure-methylester oder Phenyl-äthynyl-trimethylsilan die Verbindungen (4b), $F_p = 53^\circ\text{C}$ (Ausbeute 15 %) bzw. (4c), $F_p = 74^\circ\text{C}$ (Ausbeute ca. 10 %). Umsetzungen von (2) mit $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCN}$ und $\text{CH}_3\text{OOCC}\equiv\text{CCOOCH}_3$ führten nicht zum Ziel, da Trimerisierung der Alkine, Bildung von Organocarbonyleisern und Zersetzungreaktionen vorherrschten. Bei der Reaktion mit $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ wurde etwas 2,3-Dimethylnaphthalin erhalten. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ bildete mit (2) wenig 2-Phenylnaphthalin und als Hauptprodukt einen Carbonyleisen-Komplex (5), $F_p = 180\text{--}181^\circ\text{C}$ (unter langsamer Zers.), der nach dem NMR-Spektrum 2-Phenyl-9,10-dihydronaphthalin als Liganden enthält.

Das Auftreten der Naphthaline war ein Hinweis auf die primäre Bildung aber thermische Instabilität von Derivaten des Bicyclo[4.2.2]decatetraens auch bei diesen Reaktionen. Tatsächlich zerstellt sich (4a) bei $170\text{--}180^\circ\text{C}$ im zugeschmolzenen und evakuierten (ca. 10^{-3} Torr) Rohr hauptsächlich zu 2,3-Diphenylnaphthalin und Diphenylbicyclo[3.3.2]deca-2,6,9-trien (6), $F_p = 110\text{--}116^\circ\text{C}$. Die Isolierung weiterer, durch Dünnschichtchromatographie nachgewiesener Produkte gelang nicht. Das NMR-Spektrum eines nicht kristallisierbaren Kohlenwasserstoffgemisches gab keine Anhaltspunkte für die Anwesenheit von Diphenylbullvalenen.

Verbindung (6) zeigt ein recht komplexes NMR-Spektrum, so daß sich die Stellungen der Phenylgruppen nicht eindeutig festlegen lassen, doch kann man die Stellungen 2,6-, 3,7- und 9,10- aus Symmetriegründen ausschließen. Da der Schmelzpunkt von (6) stets unscharf war, lag möglicherweise ein Gemisch von Isomeren mit einer Hauptkomponente vor.

Nach 5-stündiger Bestrahlung von (4a) mit UV-Licht in Cyclohexan bei 20°C wurde durch Kolonnenchromatographie an Al_2O_3 mit Hexan/Benzol (1:1 v/v) neben (4a) (40 %) ein viscoses Öl $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$ isoliert, dessen NMR-Spektrum temperaturabhängig ist und das daher wahrscheinlich Diphenylbullvalene enthält. Es war bisher nicht möglich, sie von einer weiteren im NMR-Spektrum sichtbaren Komponente zu

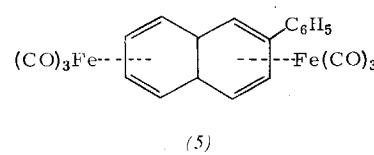


(1), $R = R' = \text{H}$

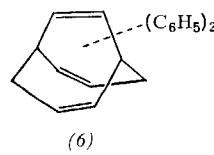
(4a), $R = R' = \text{C}_6\text{H}_5$

(4b), $R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R' = \text{COOCH}_3$

(4c), $R = \text{C}_6\text{H}_5$, $R' = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$



(5)



(6)

trennen; bei der Dünnenschichtchromatographie an SiO_2 wurden alle Bestandteile des Öls rasch zersetzt.

Die Bildung von Bullvalen aus dem Komplex $(\text{C}_{10}\text{H}_{10})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ^[4], der den Liganden (1) enthält, konnten wir nicht bestätigen.

Eingegangen am 10. Oktober 1966, auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht [Z. 366]

[*] Dr. U. Krücker
Union Carbide European Research Associates
Brüssel (Belgien)
Rue Gatti de Gamond 95

[1] Diels-Alder-Reaktionen mit (2) gelangen bisher nur mit Tetracyanäthylen. Vgl. a) M. D. Rausch u. G. N. Schrauzer, Chem. and Ind. 1959, 957; b) A. Nakamura u. N. Hagihara, Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ. 17, 187 (1960); c) A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1962, 4821; d) G. N. Schrauzer u. S. Eichler, Angew. Chem. 74, 585 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 454 (1962).

[2] W. Hübel u. E. H. Braye, J. inorg. nuclear Chem. 10, 250 (1959).

[3] W. Hübel u. C. Hoogzand, Chem. Ber. 93, 103 (1960).

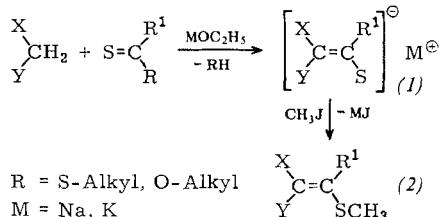
[4] G. N. Schrauzer, P. Glockner u. R. Merényi, Angew. Chem. 76, 498 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 309 (1964).

Eine neue Synthese für Isothiazole^[**]

Von K. Hartke und L. Peshkar^[*]

Die Thioacylierung aktiver Methylengruppen^[1,2] mit Dithiocarbonsäure-, Thionocarbonsäure-, Trithiokohlensäure- und Xanthogensäureestern gelingt in wasserfreiem Äthanol mit einem Mol Alkalialkoholat als Katalysator innerhalb einiger Stunden bei Raumtemperatur. Die gebildeten, bisher unbekannten Salze (1) (Ausbeuten über 70 %) fallen entweder aus oder können nach dem Abdampfen des Lösungsmittels isoliert werden.

Zur Charakterisierung wurden die zum Teil hygrokopischen Salze (1) zu den Thioenoläthern (2) methyliert. Hierzu löst



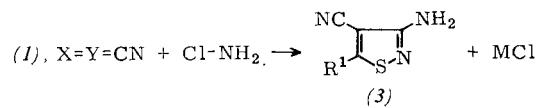
(2)	X	Y	R ¹	K _p [°C/Torr] oder Fp [°C]	Ausb. [%]
(a)	CN	CN	-CH ₃	36,5	60
(b)	CN	CN	-C ₆ H ₅	98	60
(c)	CN	CN	C ₆ H ₅ CH ₂ -	73,5	95
(d)	CN	CN	-SCH ₃	80	50
(e)	CN	CN	-OC ₂ H ₅	47	60
(f)	CN	CONH ₂	-CH ₃	149	60
(g)	CN	COOC ₂ H ₅	-CH ₃	131	88
(h)	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	-CH ₃	94/1	50

oder suspendiert man (1) in Äthanol und läßt bei Raumtemperatur mit einem geringen Überschuß an Methyljodid etwa 1 Std. stehen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Zugabe von etwas Wasser werden die kristallinen Thioenoläther (2) abfiltriert, die flüssigen mit Äther extrahiert.

Die Verbindungen (1) und (2) sind als Zwischenprodukte für die Darstellung von Heterocyclen von Interesse. So bildet (2) analog zu Reaktionen der entsprechenden Enoläther mit Amidinen oder Guanidinen Pyrimidine, mit Hydrazinen Pyrazole, mit Hydroxylamin Isoxazole und mit α -Aminocarbonsäureestern Pyrrole. Infolge der großen Reaktionsfähigkeit der Thioenoläther (2) gegenüber nucleophilen

Partnern verlaufen diese Kondensationen bereits innerhalb einiger Stunden bei Raumtemperatur. Die entstandenen Heterocyclen fallen entweder aus oder können nach Abdampfen des Lösungsmittels (Äthanol) isoliert werden. Die Salze (1) werden auch von α -Chlorketonen, α -Chlorcarbonsäureestern oder -nitrilen alkyliert (Reaktionsbedingungen wie mit Methyljodid). Nach Zusatz von Triäthylamin cyclisieren die zunächst gebildeten Thioenoläther bei halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad zu Thiophenen.

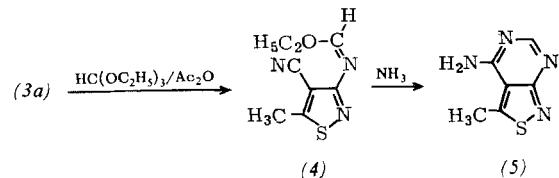
Salze der Struktur (1) mit zwei Nitrilgruppen^[3] bilden mit wässriger Chloraminlösung die Isothiazole (3). Zu einer Lösung von 0,01 mol (1) in 10 ml Wasser gibt man bei Raumtemperatur 0,015 mol einer wässrigen Chloraminlösung^[4], filtriert den sofort entstehenden Kristallniederschlag nach 2 Std. ab und kristallisiert aus Äthanol um. Die Derivate (3a) und (3c) wurden unter gleichen Bedingungen mit annähernd gleicher Ausbeute auch mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure erhalten. Versuche zur Darstellung von (3b) und (3d) mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure ergaben Produkte von bisher ungeklärter Struktur.



(3)	R ¹	Fp [°C]	Ausb. [%]
(a)	CH ₃	176	86
(b)	OC ₂ H ₅	198	77
(c)	SCH ₃	176	72
(d)	C ₆ H ₅ CH ₂	144	93

Die Isothiazolstruktur (3) ergibt sich aus den IR- und UV-Spektren sowie aus den Elementaranalysen.

Als α,β -Aminonitrile sind die Isothiazole (3) für weitere Umsetzungen geeignet. Erhitzt man z.B. 0,01 mol (3a) mit 40 ml einer äquimolaren Mischung von Ameisensäure-orthothiäthylester und Acetanhydrid^[5] 3 Std. auf dem Wasserbad und dampft ein, so erhält man mit 90 % Ausbeute das Derivat (4) (Fp = 76 °C), das mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak bei Raumtemperatur mit 85 % Ausbeute die Verbindung (5) (Zers.-P. ca. 230 °C) als ersten Vertreter der bisher unbekannten Isothiazolo[3,4,d]pyrimidine bildet.



Eingegangen am 31. Oktober 1966, ergänzt am 8. November 1966 [Z. 367]

[*] Doz. Dr. K. Hartke
L. Peshkar
Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg
355 Marburg/Lahn
Marbacherweg 6

[**] Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

[1] Über die Thioacylierung von Cyclopentadien mit Trithiokohlensäureestern vgl. K. Hartke, Tetrahedron Letters 1964, 2737; K. Hartke, E. Schmidt, M. Castillo u. J. Bartulin, Chem. Ber. 99, 3268 (1966).

[2] Über die Kondensation von Acetophenon mit Thionobenzoesäure-O-methylester vgl. E. Uhlemann u. H. Müller, Angew. Chem. 77, 172 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 154 (1965).

[3] Bei Salzen mit einer Nitrilgruppe ist die Ausbeute an Isothiazol gering.

[4] Die Chloraminlösung wurde bei 0 °C aus 20 g NaOH, 100 ml Wasser, 100 g Eis, 14 g Chlor und 8,5 g 25-proz. NH₃ hergestellt; die Molangabe bezieht sich auf zugesetztes NH₃.

[5] E. C. Taylor u. K. Hartke, J. Amer. chem. Soc. 81, 2456 (1959).