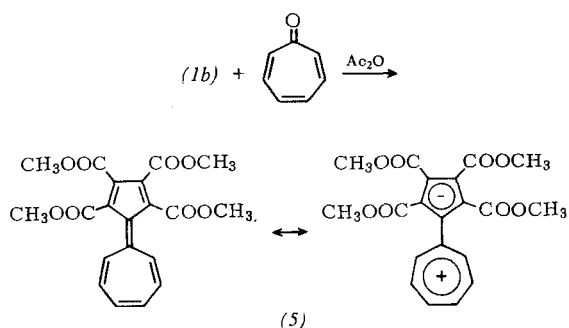


dem Abkühlen kristallisieren die Dihydropyridin-Derivate (4) aus. Sie lassen sich aus Dimethylformamid, (4c) aus Methanol umkristallisieren.

Die Substitution des Sauerstoffs in (3) durch Schwefel mit Natriumsulfid oder -hydrogensulfid gelingt nicht. (1a) läßt sich jedoch ebenfalls in Acetanhydrid mit 2,6-Diphenyl-1-thiopyron zum (3b) entsprechenden Cyclopentadienyliden-thiopyran umsetzen (Ausb.: 43 %, Fp = 264 °C, λ_{\max} = 505 m μ , log ϵ = 4,55 in CH₂Cl₂).

Iso- π -elektronisch mit den Cyclopentadienyliden-pyranen und -dihydropyridinen ist das aus (1b) und Tropon auf gleichem Wege mit 60 % Ausbeute gewonnene 7,8,9,10-Tetramethoxycarbonyl-sesquifulvalen (5), das aus dem Reaktionsgemisch in Form permanganatfarbener, metallisch glänzender Nadeln auskristallisiert, Fp = 209 °C (Zers.), λ_{\max} = 540 m μ (log ϵ = 4,39), 251 (4,48) in CH₂Cl₂. Das NMR-Spektrum von (5) (in D₃CSOCD₃, Tetramethylsilan als innerer Standard) zeigt zwei scharfe Singulets (Intensität 6) bei 3,70



und 3,75 ppm für die 12 Methoxyprotonen. Das Signal für die sechs Protonen des Tropylium-Systems bei 8,46 ppm ist ein breites Singulett; es zeigt, daß die Wasserstoffatome nahezu äquivalent sind. Die Verschiebung nach niederen Feldstärken läßt auf einen hohen Beitrag der dipolaren Grenzstruktur am Grundzustand des Moleküls schließen.

Eingegangen am 26. Oktober 1966,
ergänzt am 6. Dezember 1966 [Z 366]

[*] Dr. G. Seitz
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
355 Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6

[1] L. L. Woods, J. Amer. chem. Soc. 80, 1440 (1958); M. Ohta, H. Kato, Bull. chem. Soc. Japan 32, 707 (1959); F. Eiden, Arch. Pharm. 293, 404 (1960); J. Kelemen u. R. Wizinger, Helv. chim. Acta 45, 1908 (1962).

[2] A. Roedig u. L. Hörnig, Chem. Ber. 88, 2003 (1955); E. T. McBee, R. K. Meyers u. C. F. Baranaukas, J. Amer. chem. Soc. 77, 86 (1955).

[3] G. Seitz, Angew. Chem. 78, 680 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 670 (1966).

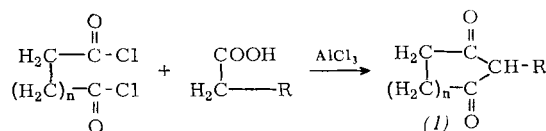
Synthesen von 2-Alkylcycloalkan-1,3-dionen durch Friedel-Crafts-Acylierungen

Von H. Schick, G. Lehmann und G. Hilgetag[*]

2-Alkylcyclopentan-1,3-dione sind wichtige Zwischenprodukte bei der Totalsynthese von Steroiden [1–3]. Sie wurden bisher in mehrstufigen Verfahren dargestellt [4–6].

Wir fanden, daß 2-Alkylcyclopentan-1,3-dione (1), n = 1, in einer einstufigen Reaktion durch Kondensation von Bernsteinsäuredichlorid mit Carbonsäuren unter den Bedingungen einer Friedel-Crafts-Reaktion zu erhalten sind.

Bei Verwendung von Glutarsäuredichlorid an Stelle von Bernsteinsäuredichlorid entstehen 2-Alkylcyclohexan-1,3-dione (1), n = 2. Als Lösungsmittel für diese Synthese eignen sich Nitromethan, Nitrobenzol und 1,2-Dichloräthan.

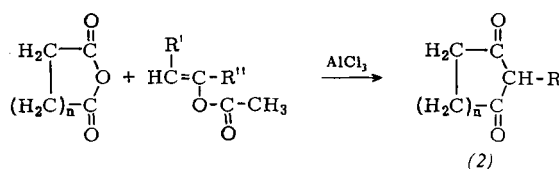


(1), R	n	Ausb. (%)	Fp (°C)
CH ₃	1	35 [a] 45 [b] 25 [c]	214–216
C ₂ H ₅	1	30 [b]	175–177
CH ₃	2	40 [b]	204–206

[a] In 500 ml 1,2-Dichloräthan.

[b] In 300 ml Nitromethan. [c] In 300 ml Nitrobenzol.

Bernsteinsäureanhydrid oder Bernsteinsäuredichlorid reagieren in ähnlicher Weise in einstufiger Reaktion mit den Enolacetaten von Aldehyden, Methyl-alkylketonen, symmetrischen Dialkylketonen oder cyclischen Ketonen zu 2-Alkylcyclopentan-1,3-dionen (2), n = 1. In analoger Weise ergibt Glutarsäuredichlorid 2-Alkylcyclohexan-1,3-dione (2), n = 2.



(2), R	R'	R''	n	Reaktionszeit (Std.)	Ausb. (%)	Fp (°C)
CH ₃	CH ₃	H	1	1 [b]	15	214–216
	CH ₃	CH ₃	1 [a]	3,5 [b]	50	
	CH ₃	CH ₃	1	3 [c]	25	
	CH ₃	C ₂ H ₅	1	3 [b]	45	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2 [a]	3 [d]	45	204–206
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	1	1 [d]	15	177–179
	C ₂ H ₅	CH ₃	1	2 [d]	32	
	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	1	2 [d]	45	
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	CH ₃	1	3 [d]	45	180–182
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₃	1	2 [d]	25	155–157
(CH ₂) ₃ COOH	(CH ₂) ₃		1	2 [d]	12	165–167
(CH ₂) ₄ COOH	(CH ₂) ₄		1	2 [d]	12	153–155

[a] Dicarbonsäuredichlorid an Stelle des Anhydrids.

[b] In Nitromethan. [c] In Nitrobenzol. [d] In 1,2-Dichloräthan.

2-Methylcyclopentan-1,3-dion:

1. Zu einer Suspension von 320 g (2,4 mol) AlCl₃ in 300 ml Nitromethan gibt man unter Kühlung und Feuchtigkeitsausschluß 155 g (1 mol) Bernsteinsäuredichlorid und 148 g (2 mol) Propionsäure. Das Gemisch wird 3 Std. auf 80 °C erhitzt, dann auf 10 °C abgekühlt und auf 500 g Eis gegossen. Nach Abkühlen auf etwa 0 °C wird das ausgeschiedene, rohe 2-Methylcyclopentan-1,3-dion abgesaugt, mit 50 ml kaltem Wasser gewaschen und unter Zusatz von Aktivkohle aus Wasser umkristallisiert. – Die wäßrige Phase des Filtrats wird mit Aktivkohle aufgeköcht, filtriert und kontinuierlich mit Äther extrahiert. Aus dem Ätherextrakt kristallisiert nach Einengen eine zweite Fraktion. – Gesamtausbeute: 50 g (45 %).

2. Zu der Lösung von 264 g (2 mol) sublimiertem AlCl₃ und 100 g (1 mol) Bernsteinsäureanhydrid in 500 ml wasserfreiem Nitromethan gibt man unter Kühlung mit Eis und Feuchtigkeitsausschluß innerhalb 10 min 114 g (1 mol) Methyläthylketon-enolacetat, wobei die Temperatur auf 30–40 °C steigt. Das Gemisch wird 3,5 Std. auf 80 °C erhitzt, dann auf etwa 10 °C gekühlt und auf 400 g Eis gegossen. Das abgeschiedene rohe 2-Methylcyclopentan-1,3-dion wird abgesaugt, mit 50 ml kaltem Wasser gewaschen und aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Zur Gewinn-

nung einer weiteren Fraktion wird die wäßrige Phase des Filtrats mit Aktivkohle aufgekocht, filtriert und kontinuierlich mit Äther extrahiert. Gesamtausbeute: 56 g (50 %).

Eingegangen am 31. Oktober und 14. November 1966 [Z 353]

[*] Dr. H. Schick, Dr. G. Lehmann und Prof. Dr. G. Hilgetag
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der
Wissenschaften zu Berlin

X 1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee

[1] T. B. Windholz u. M. Windholz, Angew. Chem. 76, 249 (1964);
Angew. Chem. internat. Edit. 3, 353 (1964).

[2] L. Velluz, J. Valls u. G. Nominé, Angew. Chem. 77, 185
(1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 181 (1965).

[3] C. H. Kuo, D. Taub u. N. L. Wendler, Angew. Chem. 77, 1142
(1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1083 (1965).

[4] J. J. Panouse u. Ch. Sannié, Bull. Soc. chim. France 1955,
1036.

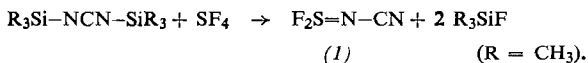
[5] H. Smith et al., J. chem. Soc. (London) 1964, 4472.

[6] R. Bucourt, A. Pierdet, G. Costerousse u. E. Toromanoff, Bull.
Soc. chim. France 1965, 645.

N-Cyaniminoschwefeldifluorid

Von W. Sundermeyer [*]

Durch Umsetzung von Bis-trimethylsilyl-carbodiimid^[1] mit Schwefeltetrafluorid erhielten wir in glatter Reaktion das N-Cyaniminoschwefeldifluorid (1)^[2].



Das Produkt bildet sich mit quantitativer Ausbeute, wenn die Ausgangssubstanzen (je 0,2 mol, SF₄ in geringem Überschuß) im geschlossenen Gefäß (200 ml) ca. 2 Std. auf 50 °C erhitzt werden. Trimethylfluorsilan kann mit überschüssigem Schwefeltetrafluorid durch Vakuumtieftemperaturdestillation abgetrennt werden, wobei (1) als wasserhelle Flüssigkeit rein zurückbleibt (K_p = 58 °C/100 Torr, 43 °C/49 Torr; Dampfdruck: 14 Torr bei 20 °C). Der auf Normaldruck extrapolierte Siedepunkt ist 111 °C. Oberhalb 50 °C zersetzt sich die Verbindung teilweise unter Gelbfärbung. Schmelzpunkt: -34 °C. Molekulargewicht nach Dumas: 111.

Das Massenspektrum weist neben dem Molekülion bei m/e = 110 u.a. die typischen Bruchstücke FSNCN (96), SNCN (72), SF₂ (70) und SF (51) auf. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei -48,1 ppm gegen CFCl₃ als äußeren Standard. Das im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommene IR-Spektrum zeigt Absorptionen (mit der versuchsweisen Zuordnung) bei 2255 (st, ν_{as}NC-N)^[3], 1463 (m), 1337 (sst, νS=N), 844 (sst, ν_sNCN), 764 (sst, ν_{as}SF), 725 (sst, ν_sSF), 615 (m) und 527 (m). Die spektroskopischen Daten stehen im Einklang mit der angegebenen Struktur und den Daten für das soeben auf anderem Wege dargestellte N-Chloriminoschwefeldifluorid^[4].

Eingegangen am 7. November 1966 [Z 371]

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Sundermeyer
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8-10

[1] J. Pump u. U. Wannagat, Angew. Chem. 74, 117 (1962);
Angew. Chem. internat. Edit. 1, 112 (1962). Darstellung in Salzschmelzen: J. Stenzel u. W. Sundermeyer, Chem. Ber., im Druck.

[2] Vgl. die erstmalige Einführung von Pseudohalogengruppen in fluorhaltige Verbindungen nach dieser Methode bei O. Glemser, U. Biermann u. M. Fild, Nachr. Chem. Techn. 14, 461 (1966).

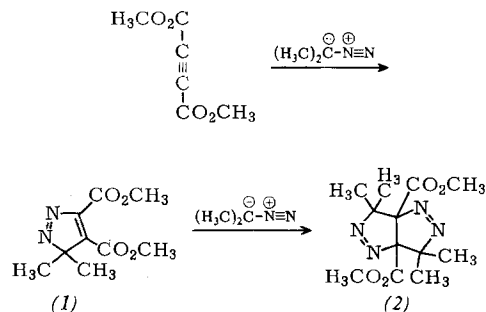
[3] sst = sehr stark, st = stark, m = mittel.

[4] J. K. Ruff, Inorg. Chem. 5, 1787 (1966).

Doppelte 1,3-dipolare Addition an eine Dreifachbindung zum Bicyclo[1.1.0]butan-System

Von M. Franck-Neumann [*]

Acetylene geben mit sekundären Diazoalkanen Pyrazoline^[1], die photochemisch zu Cyclopropenen führen können^[2]. Wir fanden, daß Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit dem sehr reaktiven 2-Diazopropan^[3] neben dem 3,4-Bis(methoxycarbonyl)-5,5-dimethylpyrazolenin (1) das 1,5-Bis(methoxycarbonyl)-4,4,8,8-tetramethyl-2,3,6,7-tetraazabicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (2) ergibt:



Mit einem 2-Diazopropan-Überschuß gewinnt man (2), Fp = 59 °C, in 85-proz. Ausbeute unter folgenden Reaktionsbedingungen: Man gibt Acetylendicarbonsäure-dimethylester tropfenweise zu einer roten, auf -20 °C gekühlten und schnell gerührten Diazopropanlösung in Äther/Xylol bis zur Entfärbung. Anschließend setzt man die 1,5-fache benötigte Menge Diazopropan in Äther/Xylol zu. Der Ansatz entfärbt sich beim Stehenlassen bei Zimmertemperatur, wird filtriert und im Vakuum von den Lösungsmitteln befreit. Der Rückstand kristallisiert beim Stehenlassen.

(1) zeigt eine starke IR-Absorptionsbande bei 1735 cm⁻¹ (α,β-ungesättigter Ester) und eine für Pyrazolenine charakteristische^[4] starke Bande bei 1635 cm⁻¹, während (2) nur bei 1745 cm⁻¹ (Ester) und bei 1560 cm⁻¹ (Azogruppe) absorbiert. Die UV-Spektren (in C₂H₅OH) bestätigen die angegebene Konstitution [(1): λ_{max} = 358 mμ (ε = 168), 244 mμ (ε = 4450); (2): λ_{max} = 328 mμ (ε = 237)].

Bei der Bestrahlung des 2,3,6,7-Tetraza-bicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien (2) in Benzol mit einem Hg-Hochdruckbrenner entstehen unter N₂-Abspaltung, neben nicht rein isolierten Pro-

NMR-Spektren der Verbindungen (1) bis (5) (Tetramethylsilan als innerer Standard, δ-Werte in ppm; Signale ohne Angabe sind Singulett; q = Quartett).

Verbindung	CH ₃ an			Intensitätsverh.
	gesätt. C-Atom	Doppelbindung	R-CO ₂ -	
(1) in CDCl ₃	1,59		3,97 4,06	2:1:1
(2) in CDCl ₃	1,58 1,83		3,85	1:1:1
(3) in CDCl ₃		1,75 1,76 (q [a]) 2,09 (q [a]) 2,16	3,74 3,80	1:1:1:1:1:1
(3) in Bzl.		1,47 1,87 (q [a]) 2,08 2,30 (q [a])	3,40 3,46	1:1:1:1:1:1
(4) in CDCl ₃		1,75 2,20	3,72	1:1:1
(5) in CDCl ₃	1,44 1,48		3,78	1:1:1
(5) in Bzl.	1,26 1,65		3,43	1:1:1

[a] Mit J = 1,5 Hz.