

Reduktion von (2) mit  $\text{NaBH}_4$  in Methanol verläuft stereospezifisch von der  $\beta$ -Seite her und ergibt die 1,2:5,6-Di-O-isopropyliden- $\alpha$ -D-gulofuranose (3) [Ausbeute 60 %,  $\text{Fp} = 105\text{--}106^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +7,5^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{CHCl}_3$ )], die nach Hydrolyse mit Lewatit S 100  $\text{H}^+$ <sup>[2]</sup> (30 min,  $90^\circ\text{C}$ ) D-Gulose (4) mit quantitativer Ausbeute und dünnenschichtchromatographischer Reinheit ergibt [identifiziert als Phenylhydrazone<sup>[3]</sup>;  $\text{Fp}$  und Misch-Fp mit aus authentischer D-Gulose<sup>[4]</sup> hergestellter Vergleichsprüfung  $142\text{--}143^\circ\text{C}$ ; (Lit.<sup>[3]</sup>:  $\text{Fp} = 143^\circ\text{C}$ ].

Die 5,6-O-Isopropylidengruppe in (2) ist alkalilabil und wird in einer Nebenreaktion durch das  $\text{NaBH}_4$  abgespalten. Diese Reaktion wird weiter untersucht.

Im Gegensatz zu Literaturangaben<sup>[1]</sup> zeigt (1) in  $\text{CHCl}_3$  eine schnelle und starke Mutarotation, die auf dem Verlust des Hydratwassers beruht. Gleichzeitig macht sich ein starker positiver Cottoneffekt in der Rotationsdispersion bemerkbar.

(1) in $\text{CHCl}_3$ , $c = 10$		$(1)$ in $\text{CHCl}_3$ ( $c = 10$ ), mit Molsieb 3 A [a] getrocknet	
$\lambda$ ( $\mu\text{\AA}$ )	$[\alpha]$ ( $^\circ$ )	Lit. [1]	$[\alpha]$ ( $^\circ$ )
589	+30,0 → +84,0	+44,5	+102
349	+1095 (Endwert)		+1412
300	-746 (Endwert)		-1035
258	-431 (Endwert)		-625
235			-850

[a] Hersteller: Union Carbide Comp.; Vertretung: Brenntag GmbH, Mülheim/Ruhr.

In Wasser ist die Drehung zeitlich konstant,  $[\alpha]_D^{20} = +32^\circ$  ( $c = 1$  in  $\text{H}_2\text{O}$ ), mit sehr schwacher Rotationsdispersion.

Eingegangen am 14. Dezember 1966 [Z 397]

[\*] Dr. W. Meyer zu Reckendorf

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität  
44 Münster. Hittorfstraße 58–62

[1] O. Theander, Acta chem. scand. 18, 2209 (1964); P. J. Beynon, P. M. Collins u. W. G. Overend, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 342; K. Onodera, S. Hirano u. N. Kashimura, J. Amer. chem. Soc. 87, 4651 (1965); P. J. Beynon, P. M. Collins, P. T. Doganges u. W. G. Overend, J. chem. Soc. (London) (C) 1966, 1131.

[2] Hersteller: Farbenfabr. Bayer, Leverkusen.

[3] H. S. Isbell in R. L. Whistler u. M. L. Wolfrom: Methods in Carbohydrate Chemistry. Academic Press, New York 1962, Bd. 1, S. 135.

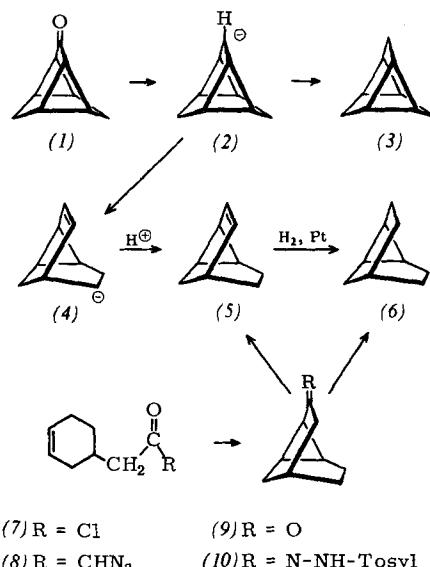
[4] Dr. H. S. Isbell, National Bureau of Standards, Washington, danke ich für die D-Gulose.

## Umlagerungen im Triasteran-System<sup>[1]</sup>

Von U. Biethan, H. Klusacek und H. Musso<sup>[\*]</sup>

Die Cyclopropanringe im Triasteran (3) stehen parallel und besonders günstig für Umlagerungen, die von einer Methylenbrücke (Anion, Radikal, Kation oder Carben) ausgehen. So liefert die Wolff-Kishner-Reduktion des Triasteranons (1) 29 % Triasteran (3), 8,5 % Bicyclo[3.3.1]nona-2,6-dien und -nona-2,7-dien sowie 0,9 %<sup>[2]</sup> Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]non-3-en (5). Die Bildung von (5) lässt sich aus dem Anion (2) durch Homoallylumlagerung zum Anion (4) und dessen Protonierung erklären.

Über Platin in Eisessig lässt sich (5) zu (6) und dieses weiter zu Bicyclo[3.3.1]- und -[3.2.2]nonan hydrieren<sup>[11]</sup>. Die Konstitutionen von (5) und (6) werden durch den Vergleich mit den Produkten folgender Synthese bewiesen. Cyclohex-3-enylsuccinsäure liefert über das Säurechlorid (7) ( $\text{Kp} = 90$  bis  $92^\circ\text{C}/15$  Torr, 95 %) ein Diazoketon (8), das mit Kupferpulver in siedendem Cyclohexan zum Keton (9) (farblose Kristalle,  $\text{Fp} = 92\text{--}94^\circ\text{C}$ , 52 %) zersetzt wird. Erhitzen des Tosylhydrazons (10) ( $\text{Fp} = 203\text{--}205^\circ\text{C}$ , 80 %) mit Natrium-



(7)  $\text{R} = \text{Cl}$

(8)  $\text{R} = \text{CHN}_2$

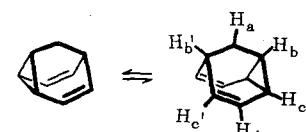
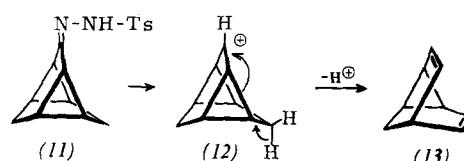
(9)  $\text{R} = \text{O}$

(10)  $\text{R} = \text{N}-\text{NH}-\text{Tosyl}$

glykolat in Äthylenglykol ergibt ein Rohprodukt, in dem neben sechs unbekannten Verbindungen 85 % (5) enthalten sind<sup>[3]</sup> und aus dem sich (5) (farblose flüchtige Kristalle,  $\text{Fp} = 68\text{--}70^\circ\text{C}$ ) mit 6 %<sup>[2]</sup> Ausbeute isolieren lässt. Bei der Wolff-Kishner-Reduktion von (9) gewinnt man 63 %<sup>[2]</sup> (6) (farblose wohlriechende Kristalle ( $\text{Fp} = 128\text{--}129^\circ\text{C}$ )).

Nach dem Mechanismus der Bamford-Stevens-Reaktion<sup>[4]</sup> sollte aus dem Tosylhydrazone (11) zunächst das Kation (12) zugänglich sein, das sich unter Abspaltung eines Protons zu (13) stabilisieren kann.

Zersetzt man das Tosylhydrazone (11) ( $\text{Fp} = 202\text{--}204^\circ\text{C}$ , 79 %) in gleicher Weise wie (10), so bildet sich Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nona-3,6-dien (13). Das sublimierte Produkt ( $\text{Fp} = 37\text{--}44^\circ\text{C}$ , 57 %) besteht zu 97 %<sup>[3]</sup> aus (13), das gaschromatographisch gereinigte Produkt bildet lichtempfindliche, unangenehm riechende, farblose Kristalle ( $\text{Fp} = 46^\circ\text{C}$ , 43 %)<sup>[2, 5]</sup>.



Das NMR-Spektrum<sup>[6]</sup> in  $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur beweist die Konstitution (13) und zeigt den raschen Wechsel zwischen den energiegleichen Strukturen, denn es enthält nur vier Signale im Intensitätsverhältnis 2:2:4:2;  $\text{H}_a: 1,06$  ppm (Triplet,  $J = 2,5$  Hz),  $\text{H}_b: 2,33$  ppm (Multiplett),  $\text{H}_c: 3,97$  ppm (Triplet,  $J = 7,5$  Hz) und  $\text{H}_d: 5,63$  ppm (Triplet,  $J = 7,5$  Hz).

Die Hydrierung von (13) über Platin in Eisessig führt wie bei (3) zu einem Gemisch aus (6), Bicyclo[3.3.1]nonan und Bicyclo[3.2.2]nonan<sup>[3]</sup>.

Die Verbindung (8) wurde nicht rein isoliert. Alle anderen neuen Verbindungen lieferten richtige Ergebnisse der Elementaranalysen sowie passende IR-, NMR- und Massenspektren.

Eingegangen am 14. Dezember 1966 [Z 398]

[\*] Dr. U. Biethan, cand. chem. H. Klusacek und Prof. Dr. H. Musso

Abteilung für Chemie der Universität Bochum und Institut für Organische Chemie der Universität Marburg  
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

- [1] III. Mitteilung über Asterane; II. Mitteilung: *H. Musso u. U. Biethan*, Chem. Ber. 100, 119 (1966).
  - [2] Ausbeuten nach präparativer Gaschromatographie: Wilkens Autoprep, Säule SE 30, 145 °C, H<sub>2</sub>.
  - [3] Analytisches Gaschromatogramm: Perkin-Elmer F 6, Säule 1G3, 140 °C, N<sub>2</sub>.
  - [4] *L. Friedman u. H. Schechter*, J. Amer. chem. Soc. 51, 5512 (1959).
  - [5] Nach persönlicher Mitteilung von Prof. *W. v. E. Doering* entsteht bei der Wolff-Kishner-Reduktion von Tricyclo[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]nona-3,6-dien-9-on (Barbaralon) ein Gemisch von drei Substanzen, in dem (13) zu 30 % enthalten ist und aus dem (13) gaschromatographisch abgetrennt werden konnte ( $F_p = 30-31^{\circ}\text{C}$ ). Die IR- und NMR-Daten stimmen mit denen unseres Präparates überein.
  - [6] Varian A 60, Tetramethylsilan als innerer Standard.

$K_p = 105,5^\circ\text{C}$  (unter teilweiser Zersetzung),  $F_p = -77$  bis  $-78^\circ\text{C}$ . Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch das Ergebnis der Elementaranalyse und die Bestimmung des Molekulargewichts (gef. 164, kryoskopisch in Benzol, ber. 167) bewiesen.

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von (2) zeigt für die  $\text{FSO}_2$ -Gruppe das erwartete Triplet, für die  $\text{SF}_2$ -Gruppe ein Dublett (Spin-Spin-Kopplung der F-Atome). Bei Raumtemperatur ist keine N-F-Kopplung zu beobachten. Der Stickstoff bewirkt lediglich eine Verbreiterung der Banden; bei  $-50^\circ\text{C}$  erhält man schärfere Signale.

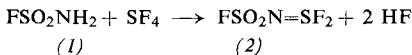
Chemische Verschiebungen (ppm) [a]				
	30 °C	-50 °C	Multiplizität	Intensität
$\delta_{\text{SF}_2}$	-40,0	-35,7	Dublett	2
$\delta_{\text{SF}}$	-62,2	-44,0	Triplette	1

[a] Bezogen auf Freon 11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ) als äußeren Standard.

## Synthese von *N*-(Fluorosulfuryl)schwefeldifluoridimid

Von *O. Glemser, H. W. Roesky und P. R. Heinze* [\*\*]

Sulfurylfluoridamid (1), durch Ammonolyse von Disulfurylfluorid<sup>[1]</sup> dargestellt, reagiert mit Schwefeltetrafluorid und Natriumfluorid als HF-Fänger bei Raumtemperatur mit 72 % Ausbeute zu *N*-(Fluorosulfuryl)schwefeldifluoridimid (2).



Wegen der leichten Zugänglichkeit kann (2) zur Darstellung weiterer N,S-Verbindungen dienen.

(2) ist eine wasserklare, übelriechende Flüssigkeit, die sich mit Spuren von Wasser unter HF-Abspaltung zersetzt;

Die Kopplungskonstante ist  $J_{\text{FF}} = 9 \text{ Hz}$ .

Das IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt im NaCl-Bereich folgende starke Banden: 1443, 1258, 1222, 848, 795, 735, 684 cm<sup>-1</sup>, die den möglichen sieben Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Weitere starke Absorptionen bei 552, 473, 408 und 305 cm<sup>-1</sup> werden Deformationsschwingungen zugeordnet.

Eingegangen am 21. Dezember 1966 [Z 403]

[\*] Prof. Dr. O. Glemser,  
 Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. P. R. Heinze  
 Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
 34 Göttingen Hospitalstraße 8-9

[1] R. Appel u. G. Eisenhauer, Z. anorg. allg. Chem. 310, 90 (1961).

## **VERSAMMLUNGSBERICHTE**

## Symposium über Heterocyclen-Chemie

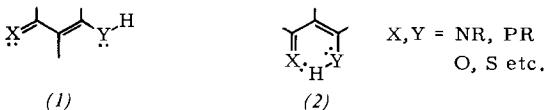
Vom 5. bis 7. Oktober 1966 lud das Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart zum 1. Deutschen Symposium über Heterocyclische Chemie ein.

### Aus den Vorträgen:

## Zur Frage des aromatischen Charakters von Sechsring-Chelaten

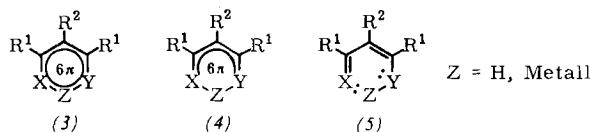
*E. Daltrozzo und K. Feldmann, München*

Verbindungen des Typs (1) sind zur Bildung 6-gliedriger H-Brücken-Chelate (2) fähig, in denen der Brückensauerstoff auch durch Metalle ersetzt werden kann.



Bezüglich ihrer  $\pi$ -Elektronenverteilung lassen sich solche cyclische  $6\pi$ -Elektronensysteme in cyclisch konjugierte (3) und nicht cyclisch konjugierte (4) einteilen. Charakteristischer Unterschied zwischen den Aromaten (3) und den „Quasiaromaten“<sup>[1]</sup> (4) ist die durch den Ringstrom verursachte Verschiebung der NMR-Signale am Ring sitzender Protonen.

[1] Nomenklatur nach *D. M. G. Lloyd* u. *D. R. Marshall*, Chem. and Ind. 1964, 1760.



Für eine Reihe von H-Brücken- und Metall-Chelaten der Struktur (5) ( $X = Y = N-R$ , O;  $R^1, R^2 = H$ , Alkyl, Aryl, Aralkyl) wurde untersucht, ob diesen im Grundzustand aromatischer Charakter, d.h. Struktur (3), oder die quasiaromatische Struktur (4) zukommt. UV- und NMR-Daten im Vergleich mit den Daten von Modellsubstanzen, für die cyclische oder nicht cyclische  $\pi$ -Elektronenkonjugation gesichert ist, sprechen in allen Fällen für Struktur (4), d.h. über das Brückenglied Z findet keine  $\pi$ -Elektronen-Wechselwirkung statt.

Das gilt erstens für die H-Brücken-Chelate ( $Z = H$ ;  $X = Y = N - R$  für  $R = \text{Benzyl, Phenyl, C}_2\text{H}_5$ , Cyclohexyl;  $R^1, R^2 = H$ , Alkyl, Aryl) [2, 3], zweitens für die cyclischen Acetylacetone-

[2] Für das 2-Benzylamino-4-benzyliminopent-2-en ( $X = Y = N-CH_2-C_6H_5$ ,  $R^1 = CH_3$ ,  $R^2 = H$ ) hat *L. C. Dorman* kürzlich (*Tetrahedron Letters* 1966, 459) aromatische Struktur abgeleitet. Die aus UV- und NMR-Spektren dieser Verbindung und ihres Salzes gezogenen Schlüsse sind falsch.

[3] Basen der Form (1) liegen in einem *cis-trans*-Gleichgewicht (1)  $\rightleftharpoons$  (2) vor, dessen Lage stark von Substituenten und Lösungsmittel abhängt; dasselbe gilt für deren Metallderivate und ist bei der Frage nach dem aromatischen Charakter dieser Verbindungen zu beachten.