

[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, H₂.

[3] Analytisches Gaschromatogramm: Perkin-Elmer F 6, Säule 1G3, 140 °C, N₂.

[4] L. Friedman u. H. Schechter, J. Amer. chem. Soc. 51, 5512 (1959).

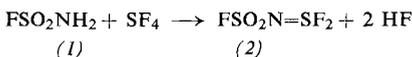
[5] Nach persönlicher Mitteilung von Prof. W. v. E. Doering entsteht bei der Wolff-Kishner-Reduktion von Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,6-dien-9-on (Barbaralon) ein Gemisch von drei Substanzen, in dem (13) zu 30% enthalten ist und aus dem (13) gaschromatographisch abgetrennt werden konnte (Fp = 30–31 °C). Die IR- und NMR-Daten stimmen mit denen unseres Präparates überein.

[6] Varian A 60, Tetramethylsilan als innerer Standard.

Synthese von N-(Fluorosulfonyl)schwefeldifluorimid

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

Sulfonylfluorimid (1), durch Ammonolyse von Disulfonylfluorid [1] dargestellt, reagiert mit Schwefeltetrafluorid und Natriumfluorid als HF-Fänger bei Raumtemperatur mit 72% Ausbeute zu N-(Fluorosulfonyl)schwefeldifluorimid (2).



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

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

Kp = 105,5 °C (unter teilweiser Zersetzung), Fp = –77 bis –78 °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 ¹⁹F-NMR-Spektrum von (2) zeigt für die FSO₂-Gruppe das erwartete Triplett, für die SF₂-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 °C erhält man schärfere Signale.

	Chemische Verschiebungen (ppm) [a]			Intensität
	30 °C	–50 °C	Multiplizität	
δSF ₂	–40,0	–35,7	Dublett	2
δSF	–62,2	–44,0	Triplet	1

[a] Bezogen auf Freon 11 (CCl₃F) als äußeren Standard.

Die Kopplungskonstante ist J_{FF} = 9 Hz.

Das IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt im NaCl-Bereich folgende starke Banden: 1443, 1258, 1222, 848, 795, 735, 684 cm^{–1}, die den möglichen sieben Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Weitere starke Absorptionen bei 552, 473, 408 und 305 cm^{–1} 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

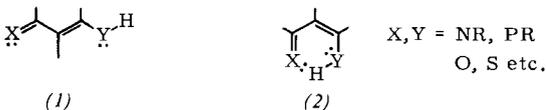
Vom 5. bis 7. Oktober 1966 lud das Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart zum 1. Deutschen Symposium über Heterocyclische Chemie ein.

Aus den Vorträgen:

Zur Frage des aromatischen Charakters von Sechsring-Chelaten

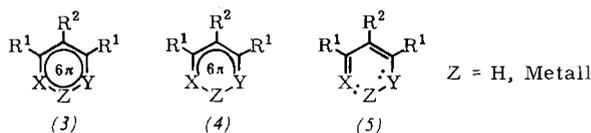
E. Daltrizzo und K. Feldmann, München

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



Bezüglich ihrer π-Elektronenverteilung lassen sich solche cyclische 6π-Elektronensysteme in cyclisch konjugierte (3) und nicht cyclisch konjugierte (4) einteilen. Charakteristischer Unterschied zwischen den Aromaten (3) und den „Quasiaromaten“ [1] (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; R¹, R² = 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 π-Elektronenkonjugation gesichert ist, sprechen in allen Fällen für Struktur (4), d.h. über das Brückenglied Z findet keine π-Elektronen-Wechselwirkung statt.

Das gilt erstens für die H-Brücken-Chelate (Z = H; X = Y = N–R für R = Benzyl, Phenyl, C₂H₅, Cyclohexyl; R¹, R² = H, Alkyl, Aryl) [2, 3], zweitens für die cyclischen Acetylacetonate

[2] Für das 2-Benzylamino-4-benzyliminopent-2-en (X = Y = N–CH₂–C₆H₅, R¹ = CH₃, R² = 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) ⇌ (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.

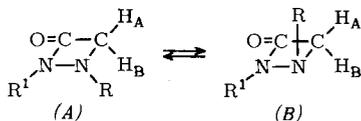
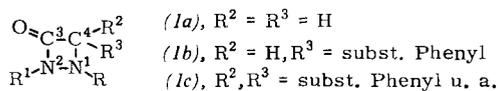
(Z = H, Be, Zn, Al, Ga, In, Sc, Y, Co(III), Zr(IV), Th(IV), SnCl₂, SnBr₂, SnJ₂, Rh), für die bis heute immer wieder aromatischer Charakter gefordert wurde, und drittens für Verbindungen (5) mit X, Y = N-R und Z = Li, Na, K, Cs, MgR₂, B-R, ZnR₂ usw., in denen N und C α durch aromatische Ringe – wie z. B. im Di-2-pyridyl-, Di-2-chinolyl-, Di-9-phenanthrydyl-methan – kurzgeschlossen sind.

Daß man Verbindungen der Struktur (4) mit dem Begriff „quasiaromatisch“ belegt hatte, war vor allem eine Folge ihrer leichten elektrophilen Substituierbarkeit. S_E-Reaktionen sind aber kein Kriterium für aromatischen Charakter, wie viele heute bekannte Beispiele von S_E-Reaktionen an Polymethinen (Cyaninen) und sogar Polyenen zeigen. Es besteht somit kein Grund, Ringstrukturen (4) als quasiaromatisch zu bezeichnen; derartige Verbindungen gehören vielmehr in die Reihe der Polymethine.

Darstellung und Reaktionen von Derivaten des Diazetidid-Systems

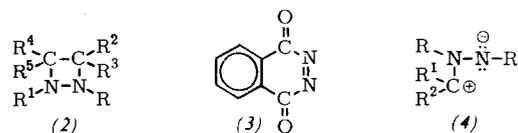
E. Fahr, W. Fischer, H. P. Flemming, A. Jung, K. H. Keil, K. Königsdorfer, J. Markert, Liselotte Sauer, F. Scheckenbach und R. Thiedemann, Würzburg

Durch Addition von Azoverbindungen an Ketene wurde eine Anzahl 1,2-Diazetidione der Typen (1a) bis (1c) dargestellt. Die IR-spektroskopische Untersuchung der 1,2-Diazetidione (1b) zeigte, daß die Carbonylvalenzschwingungsbande zwischen 1780 und 1785 cm⁻¹ liegt und vom Substituenten am Phenylkern R³ beeinflusst wird; auch das H¹-NMR-Signal der C⁴-H-Gruppierung wird beeinflusst.



Aus der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren^[4] der 1,2-Diazetidione (1a) konnte die Inversion (A) \rightleftharpoons (B) am N¹-Atom nachgewiesen werden; sie erfolgt relativ langsam (Koaleszenz-Temperaturen für R = o-, m-, p-CH₃-C₆H₄ zwischen 262 und 280 °K).

1,2-Diazetidone (2) wurden durch Umsetzung cyclischer α -Carbonylazo-Verbindungen, z. B. (3), mit Iden erhalten. Die Untersuchung der Produkte der Umsetzung von Azo-

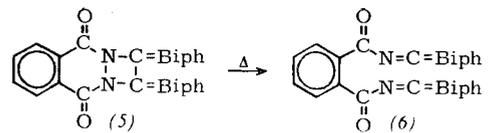


pyridin oder Azochinolin mit Diazoverbindungen, bei der Diaziridine bzw. 1,2-Diazetidone entstehen sollen^[5], ergab, daß tiefrote Azomethin-imine (4) gebildet werden^[6]. Nur in einem Fall – bei der Umsetzung von Diazofluoren mit (3) – konnten wir ein Diazetidid-Derivat (5) nachweisen; es ist thermisch instabil und isomerisiert beim Erwärmen zu (6).

[4] In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. A. Mannschreck, Heidelberg.

[5] M. Colonna u. A. Risaliti, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur 26, 248 (1959); Chem. Abstr. 54, 3420 (1960); Gazz. chim. ital. 89, 2493 (1959).

[6] Siehe auch A. R. Katritzky u. S. Musierowicz, J. chem. Soc. (London) C 1966, 78.

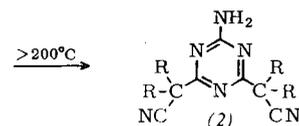
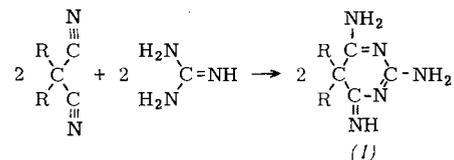


Biph = 2,2'-Biphenylylen

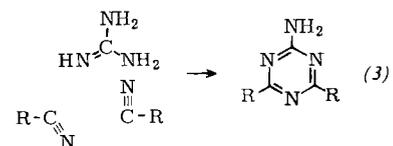
Synthesen von s-Triazinen, Pyrimidinen und Pyridinen aus Nitrilen

H. J. Kabbe, Leverkusen

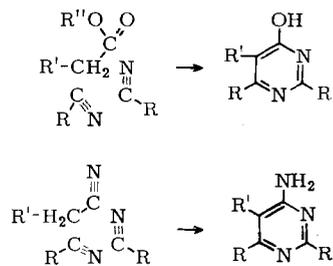
Die aus Guanidin und Dialkylmalonsäure-dinitril zugänglichen Barbiturate (1) lagern sich über 200 °C in 2-Amino-1,3,5-triazine (2) um.



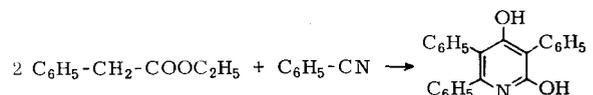
Daraus leitet sich eine Synthese von 2-Amino-1,3,5-triazinen (3) aus Nitrilen und Guanidin ab, die unter Alkoholat-Katalyse mit zahlreichen aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Nitrilen in Ausbeuten bis zu 80 % gelingt:



Verwendet man statt Guanidin Ester oder Nitrile der allgemeinen Formel R'-CH₂-COOR'' (R'-CH₂-CN), so erhält man 4-Hydroxy- bzw. 4-Aminopyrimidine, wobei man bei den Nitrilen RCN meist auf besonders reaktive Cyanheterocyclen wie α - und γ -Cyanpyridin sowie α -Furancarbonitril angewiesen ist.



Dagegen erhält man z. B. aus Benzotrinitril mit Phenyllessigsäure-äthylester das 2,4-Dihydroxy-3,5,6-triphenylpyridin:



Dihydroisochinolin-Umlagerung

J. Knabe, Saarbrücken

Wir haben gefunden, daß sich N-Methyl-1,2-dihydropapaverin (1) bei Einwirkung verdünnter Säuren in (2) umlagert. Auch die (1) entsprechende 1-Benzylverbindung lagert sich in gleicher ungewöhnlicher Reaktion um; die 1-Alkyl-(und