

Bei Behandlung mit 2 N NaOH addiert die Verbindung (3a) ein Hydroxid-Anion an die Imonium-Doppelbindung. Die entstehende Hydroxyverbindung (4) wird jedoch sofort

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X = Cl, Z = F Ausb. (%)	Reduktions- Mittel	X = H, Z = F Ausb. (%)	syn:anti	X = Z = H Ausb. (%)
n-C ₅ H ₁₁	H	H	H	11	Na/NH ₃	76	0,6	—
C ₆ H ₅ CH ₃	H CH ₃	CH ₃ CH ₃	H CH ₃	38 45	Li/t-BuOH	53	1,5	20
					Li/t-BuOH	75	1,2	21
					Na/NH ₃	65	—	—
					Na/CH ₃ OH	60	—	—
H	—(CH ₂) ₄ —	H	H	21	Li/t-BuOH	72	—	15
					Na/NH ₃	74	0,5	—
					Na/CH ₃ OH	75	1,0	25
					Li/t-BuOH	68	1,0	32

Die Reduktion der Chlorfluorocyclopropane gelingt auch mit metallischem Lithium in t-Butanol/Tetrahydrofuran (1:3)^[3] oder mit Natrium in Methanol. Aber hier muß das Metall im Überschuß eingesetzt werden und nebenbei entstehen (siehe Tabelle) halogenfreie Cyclopropane.

In einer offenbar radikalischen Nebenreaktion wird teilweise statt Chlor zuerst Fluor gegen Wasserstoff ausgetauscht.

Eingegangen am 30. Mai 1967 [Z 526]

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Schlosser und Dipl.-Chem. G. Heinz
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] T. Ando, H. Yamanaka, S. Terabe, A. Horike u. W. Funasaka, Tetrahedron Letters 1967, 1123.

[2] W. E. Parham u. R. R. Twelves, J. org. Chemistry 22, 730 (1957).

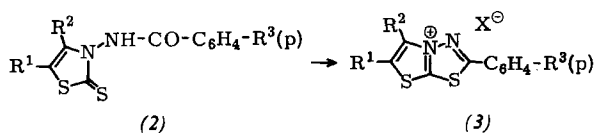
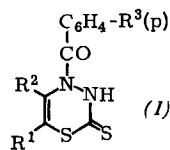
[3] S. Winstein u. R. L. Hansen, J. Amer. chem. Soc. 82, 6206 (1960).

7-Methyl-4-phenyl-8H-1,3,5,6-dithiadiazocin-2-on, ein achtegliedriger Heterocyclus mit chiraler Konformation

Von G. Ege^[*]

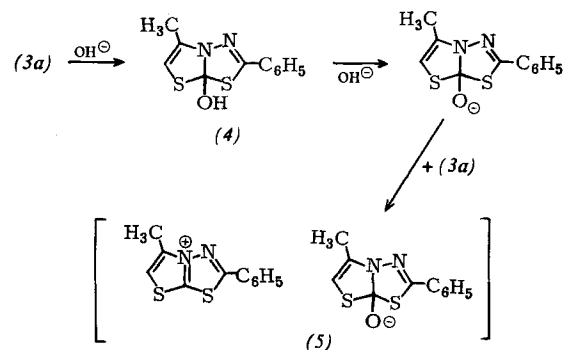
Herrn Professor G. Wittig zum 70. Geburtstag gewidmet

Die als Dihydro-thiadiazin-thione (1) beschriebenen Verbindungen^[1] haben in Wirklichkeit die Struktur (2)^[2]. Diese 3-Benzoylaminothiazol-2-thione (2) lassen sich in konzentrierter Schwefelsäure^[3] bei 20 °C zu den wasserlöslichen Thiazolo[2,3-b]-1,3,4-thiadiazolium-Salzen (3), X[⊖] = HSO₄[⊖], cyclisieren, aus denen man die schwerlöslichen Perchlorate und Jodide gewinnen kann.



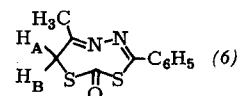
R ¹	R ²	R ³	(3), X [⊖] = HSO ₄ [⊖] Fp (°C)	(3), X [⊖] = HSO ₄ [⊖] Ausb. (%)	(3), X [⊖] = ClO ₄ [⊖] Fp (°C)	(3), X [⊖] = J [⊖] Fp (°C)
(a) H	CH ₃	H	243	70	241	300 (Zers.)
(b) H	C ₆ H ₅	H	242	86		
(c) H	CH ₃	NO ₂	270 (Zers.)	82		300
(d) CH ₃	CH ₃	H	245	30	180	
(e) CH ₃	CH ₃	NO ₂	230 (Zers.)	70		

deprotoniert und bildet mit dem Kation von (3a) das schwerlösliche Salz (5), Fp = 167 °C, Ausbeute 80 %.



Daß (5) tatsächlich als Salz und nicht als Äther vorliegt, geht aus dem NMR-Spektrum hervor. Es zeigt, daß die Methylgruppen und olefinischen Protonen von Kation und Anion nicht äquivalent sind (2 Dubletts bei $\tau = 7,3$ und $\tau = 8,1$ von je 3 Protonen, ein Quartett bei $\tau = 4,2$ von einem Proton und ein Multipl. von 11 Protonen zwischen $\tau = 1,9$ und 2,9).

Beim Kochen von (5) in wäßrig-methanolischer Salzsäure bildet sich unter transanularer Ringöffnung des Anions 7-Methyl-4-phenyl-8H-1,3,5,6-dithiadiazocin-2-on (6), farblose Kristalle, Fp = 120 °C, Ausbeute 90 % bezogen auf das Anion von (5). Das Kation von (5) kann unverändert als Perchlorat gefällt werden.



Die Struktur (6) folgt aus dem IR-Spektrum mit einer CO-Bande bei 1695 cm⁻¹ und fehlender Absorption im NH-Bereich.

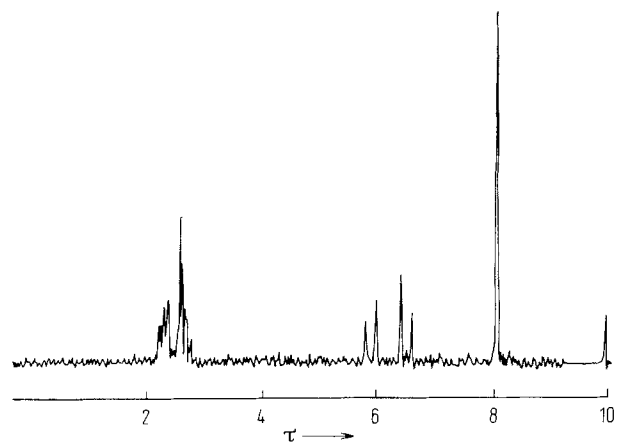


Abb. 1. NMR-Spektrum der Verbindung (6).

Bei raschem Durchschwingen durch die Ringebene sollten die Methylenprotonen H_A und H_B in (6) (s. Abb. 1) äquivalent sein. Das NMR-Spektrum von (6) zeigt jedoch bei $\approx 20^\circ\text{C}$ für die beiden Methylenprotonen ein AB-System ($\tau_A = 5,9$ und $\tau_B = 6,5$ mit $J_{AB} = 11\text{ Hz}$), das auch beim Erhitzen auf 150°C erhalten bleibt. Mindestens bis 150°C ist also eine fixierte, nicht ebene und damit chirale Konformation des achgliedrigen Heterocyclus anzunehmen. Die Verbindung (6) sollte sich daher in optische Antipoden zerlegen lassen. Versuche mit diesem Ziel sind im Gange.

Eingegangen am 12. Mai und 5. Juni 1967 [Z 532]

[*] Dr. G. Ege

Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] T. Sato u. M. Ohta, Yakugaku Zasshi 77, 771 (1957); Chem. Abstr. 51, 17941 (1957).

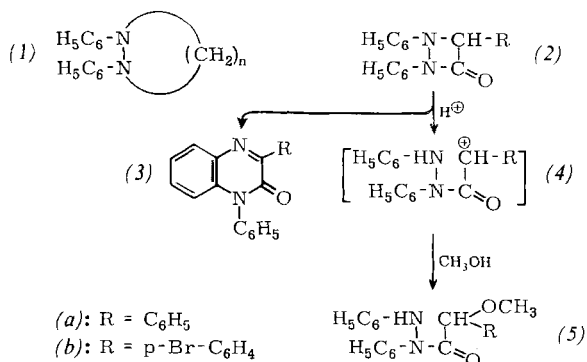
[2] G. Ege, K. Gessner u. H. Schildknecht, unveröffentlicht; vgl. H. Schildknecht, Angew. Chem. 78, 841 (1966) und zwar S. 847; Angew. Chem. internat. Edit. 5, 751 (1966), dort S. 757.

[3] Vgl. die Darstellung von Thiazolo[2,3-b]thiazolium-Salzen: C. K. Bradsher, D. F. Lohr u. W. J. Jones, Tetrahedron Letters 1965, 1723.

Ortho-Semidin-Umlagerung der 1,2-Diphenyl-1,2-diazetidinone ^[1]

Von W. Fischer und E. Fahr ^[*]

1,2-Diazacycloalkane des Typs (1) zeigen nach Untersuchungen von Wittig et al. ^[2] erst bei $n = 4$ eine *o*-Semidin-Umlagerung. Wir fanden, daß diese Umlagerung bereits bei 1,2-Diazetidinonen vom Typ (2) auftritt.



Kocht man das 1,2-Diazetidinon (2a) in methanolischer Lösung mit etwas Schwefelsäure (3 mmol (2a) in 300 ml CH_3OH , 3 ml konz. H_2SO_4 , 2 Std.) unter Rückfluß ^[3], so erhält man ein Gemisch, aus dem sich die durch *o*-Semidin-Umlagerung gebildete Verbindung (3a) abscheidet (Fp = 192°C , Ausb. 34 %) ^[4]. Die Struktur von (3a) wurde durch die Synthese aus *o*-Aminodiphenylamin-hydrochlorid und Phenylglyoxylsäure (Zusammengenommen äquimolarer Mengen in wenig Wasser bei Raumtemperatur, Ausb. 86 %) bewiesen. Durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, CHCl_3) konnte aus dem Reaktionsgemisch auch das Hydrazid (5a) isoliert werden [Fp = 145°C , Ausb. 23 %; IR(KBr): 3280 (NH), 1660 (konj. C=O) cm^{-1} ; NMR(CDCl_3): Aromaten-CH- und NH-Signal zwischen $\tau = 2,43$ und $\tau = 3,37$, $\tau = 4,82$ (tert. CH), $\tau = 6,67$ (OCH_3)], das durch Öffnen der C-N-Bindung über (4) entsteht.

Eingegangen am 6. März 1967 [Z 470]

[*] Dr. W. Fischer und Prof. Dr. E. Fahr

Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] III. Mitteilung über 1,2-Diazetidine; II. Mitteilung: E. Fahr, W. Fischer, A. Jung u. L. Sauer, Tetrahedron Letters 1967, 161.

[2] G. Wittig, P. Börzel, F. Neumann u. G. Klar, Liebigs Ann. Chem. 691, 109 (1966).

[3] Verwendet man Salzsäure statt Schwefelsäure, so erhält man ein komplexes Reaktionsgemisch, da das Chlorid-Ion mit in Reaktion tritt.

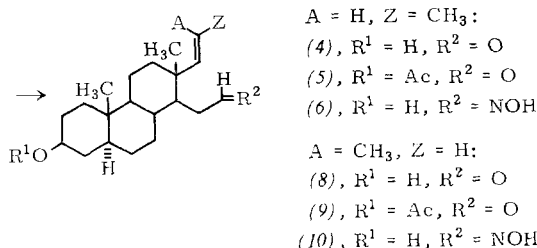
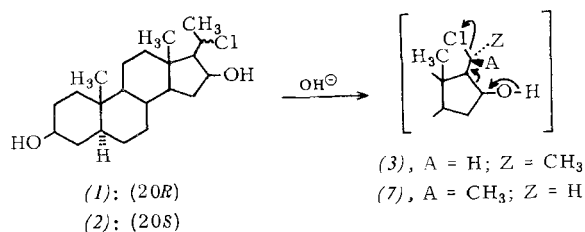
[4] Analog erhielten wir (3b) aus (2b).

Eine neue Fragmentierungsreaktion bei 20-Chlor-16 β -hydroxysteroiden

Von G. Adam ^[*]

Stereoisomere 20-Chlor-16 β -hydroxypregnane ^[1] fragmentieren beim Erhitzen mit 5-proz. methanolischer Kalilauge (3 Std., 80°C) unter HCl-Abspaltung und Öffnen von Ring D, wobei in 80- bis 90-proz. Ausbeute $\Delta^{17(20)}$ -ungesättigte 16,17-Seco-16-aldehyde entstehen. Die Reaktion verläuft stereospezifisch und wird von der Konfiguration an C-20 bestimmt. So erhält man aus (20R)-20-Chlor-5 α -pregnan-3 β , 16 β -diol (1) den *trans*-3 β -Hydroxy-16,17-seco-5 α -pregn-17(20)-en-16-aldehyd (4) (Fp = $121\text{--}122^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -22,3^\circ$ (CHCl_3)), aus dem (20S)-Stereoisomeren (2) den *cis*-Aldehyd (8) (Doppel-Fp = $82\text{--}85^\circ\text{C}$, $113\text{--}116^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{18} = -9,2^\circ$).

Die Struktur der Steroidalaldehyde (4) und (8) wurde wie folgt bewiesen: In den Elektronenanlagerungs-Massenspektren ^[2] treten entsprechend der Bruttozusammensetzung $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_2$ Hauptpeaks bei $m/e = 317 = (M-1)$ auf. Die 100-MHz-NMR-Spektren ^[2] enthalten Quadrupletts bei $\delta = 9,5$ bzw. $9,6\text{ ppm}$ (Aldehyd-Proton), Multipletts bei $5,25$ bzw. $5,15\text{ ppm}$ (Vinyl-Proton) sowie $3,55\text{ ppm}$ (H an C-3), je ein Dublett zentriert bei $1,62$ bzw. $1,71\text{ ppm}$ (C-21-Methyl) und je zwei Singulets bei $0,78$ und $0,87$ bzw. $0,77$ und $1,08\text{ ppm}$ (C-19- und 18-Methyl). Das IR-Spektrum von (4) zeigt Banden bei 975 (*trans*-CH=CH-), 1678 (C=C), 1731 , 2710 , 2815 (Aldehyd), 3025 (CH=CH-) und 3629 cm^{-1} (OH). Im IR-Spektrum von (7) tritt anstelle der Absorption bei 975 cm^{-1} eine Bande bei 700 cm^{-1} (*cis*-CH=CH-) auf. Beide Secosteroide wurden weiterhin durch ihre *O*-Acetyl-Derivate (5) und (9) (Fp = $84\text{--}86^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{19} = -34,2^\circ$ (CHCl_3) bzw. Doppel-Fp = $85\text{--}90^\circ\text{C}$, $98\text{--}100^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{19} = -19,1^\circ$) sowie Oxime (6) und (10) (Fp = $196\text{--}198^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -31,0^\circ$ bzw. Fp = 194 bis 198°C , $[\alpha]_D^{19} = -17,6^\circ$) charakterisiert.



Die gefundene Ringöffnung kann als Spezialfall einer olefinbildenden Grobschen Fragmentierung ^[3] gedeutet werden. Unter Berücksichtigung des *trans*-Eliminierungsprinzips und der bekannten Konfiguration von (1) und (2) an C-20 läßt sich ein synchroner Reaktionsverlauf gemäß (3) und (4) formulieren, durch den die stereospezifische Bildung des *trans*-