

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).

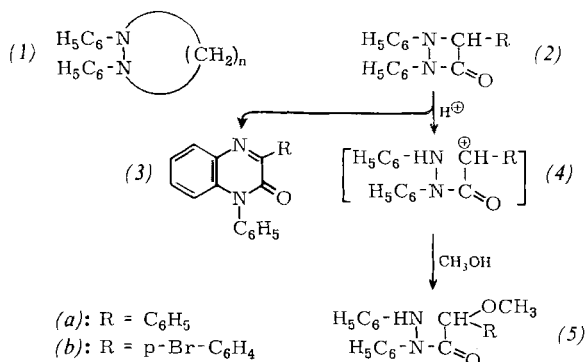
[2] G. Ege, K. Gessner u. H. Schildknecht, unveröffentlicht; vgl. H. Schildknecht, Angew. Chem. 78, 841 (1966) und zwar S. 847; Angew. Chem. internat. Edit. 5, 751 (1966), dort S. 757.

[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.

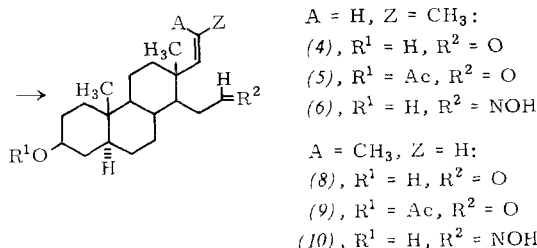
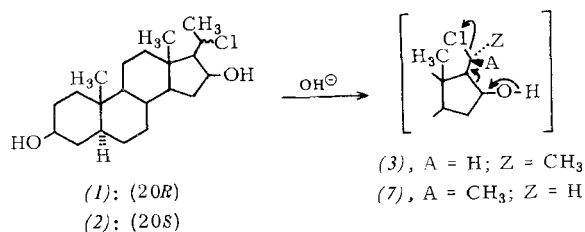
[4] Analog erhielten wir (3b) aus (2b).

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*-

Aldehyds (4) aus (1) bzw. des *cis*-Aldehyds (7) aus (2) erklärt wird.

Eingegangen am 27. April 1967 [Z 500]

[*] Dr. G. Adam
Institut für Kulturpflanzenforschung der Deutschen Akademie
der Wissenschaften zu Berlin
X 4325 Gatersleben, Kreis Aschersleben

[1] G. Adam u. K. Schreiber, Chem. and Ind. 1965, 989; Tetra-
hedron 22, 3581 (1966).

[2] Für die Aufnahme der Elektronenanlagerungs-Massenspek-
tren danke ich Herrn Dr. R. Tümmeler, Dresden, für die Auf-
nahme der NMR-Spektren Herrn Dr. W. v. Philipsborn, Zürich.

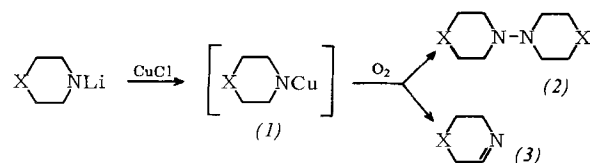
[3] C. A. Grob u. P. W. Schiess, Angew. Chem. 79, 1 (1967);
Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1 (1967).

„Dimerisierung“ organischer Stickstoffverbindungen über kupferhaltige Zwischenstufen [1]

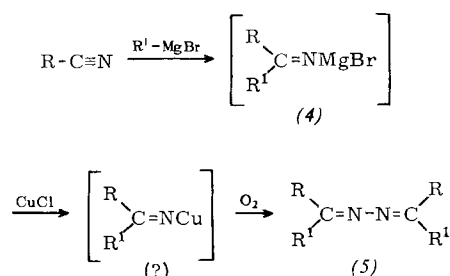
Von Th. Kauffmann, J. Albrecht, D. Berger und J. Legler[*]

Acetylene lassen sich „dimerisieren“, indem man ihre Kupfer(I)-Verbindungen in Gegenwart von NH_3 oder Aminen mit Sauerstoff oxidiert (Glaser-Reaktion) [2]. Wir fanden, daß cyclische sekundäre Amine sowie Imine und Amidine analog oxidativ gekuppelt werden können.

Amin-Dimerisierung: Die sekundären Amine wurden mit Phenyl-lithium in die Lithium-amide übergeführt. Deren Umsetzung bei 20 °C mit einem Moläquivalent wasserfreiem CuCl in einem Gemisch (1 : 1 v/v) aus Diäthyläther und dem freien Amin ergab farblose Suspensionen, in denen Kupfer(I)-amide des Typs (1) [3] vorliegen dürften. Beim Einleiten von Sauerstoff (1 Std.) färbten sich diese Suspensionen dunkelbraun, und es bildeten sich in stark exothermer Reaktion jeweils ein Hydrazin-Derivat des Typs (2) und ein Azomethin (3). Ausbeute, bezogen auf Lithium-amid: (2), $\text{X} = \text{O}$: 80 %, $\text{X} = \text{CH}_2$: 109 %; (3), $\text{X} = \text{O}$: < 5 %, $\text{X} = \text{CH}_2$: 60 %. Die 100 % übersteigende Ausbeute an (2) + (3) mit $\text{X} = \text{CH}_2$ zeigt, daß hier das freie Amin in die Reaktion einbezogen wird. — Pyrrolidin und Diäthylamin werden unter gleichen Bedingungen fast ausschließlich zum Azomethin dehydriert.

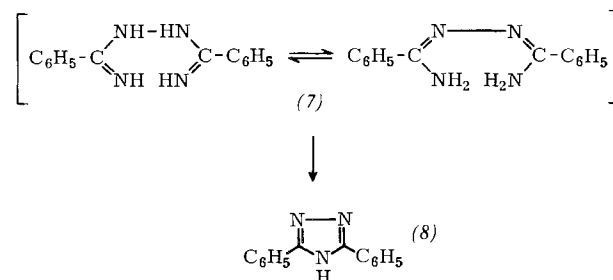
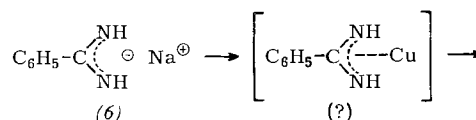


Imin-Dimerisierung: Durch Reaktion von Benzonitril mit einem Moläquivalent Grignardverbindung erhaltene farblose Iminomagnesium-halogenide (4) wurden in Äther/Tetrahydrofuran (2 : 1 v/v) bei 20 °C mit wasserfreiem CuCl umgesetzt, wobei eine gelbe ($\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$) oder hellgraue ($\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$) Suspension entstand. Nach Einleiten von Sauerstoff bei 20 °C (1 Std.) konnte aus dem Gemisch jeweils ein



Azin des Typs (5) isoliert werden. Die beste Ausbeute (94 % bei $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, 75 % bei $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_5$; bezogen auf Nitril) wurde mit 0,05 bzw. 0,2 mol CuCl pro mol Nitril erzielt.

Amidin-Dimerisierung: Durch Umsetzung von Benzonitril mit Natrium-amid erhaltenes Natrium-amidin (6) wurde bei 20 °C in 1,2-Dimethoxyäthan mit einem Moläquivalent wasserfreiem CuCl umgesetzt. Anschließend leitete man in das gelbgrüne Gemisch bei 85 °C Sauerstoff ein (15 Std.). Aus dem tiefschwarzen Gemisch konnte mit 40 % Ausbeute [bezogen auf (6)] das Triazol (8) isoliert werden. Als Vorstufe von (8) dürfte das Diazabutadien-1,4-diamin (7) auftreten. Versuche, diese Verbindung, die leicht unter NH_3 -Abspaltung in (8) übergeht [4], nachzuweisen, verliefen bisher erfolglos. — Bei der Verwendung von CuCl_2 statt CuCl betrug die Ausbeute an (8) 74 %.



Eingegangen am 2. Mai 1967 [Z 506]

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, cand. chem. J. Albrecht,
cand. chem. D. Berger und cand. chem. J. Legler
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55

[1] Studien zur Synthese von Heterocyclen mit Hilfe von Übergangsmetallsalzen. 2. Mitteilung. — Als 1. Mitteilung gilt: Th. Kauffmann u. W. Sahm, Angew. Chem. 79, 101 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967).

[2] C. Glaser, Liebigs Ann. Chem. 154, 159 (1870).

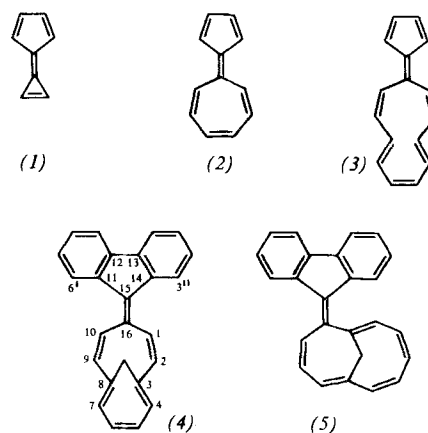
[3] Diese thermisch recht stabilen, aber sehr sauerstoffempfindlichen Verbindungen wurden noch nicht rein isoliert.

[4] A. Pinner, Liebigs Ann. Chem. 297, 228 (1897).

Pentahendecafulvalen

Von H. Prinzbach und L. Knothe[*]

Pentahendecafulvalen (3) ist das nächsthöhere „Homologe“ in der Reihe Calicen (1) [1] — Sesquifulvalen (2) [2].



Uns gelang erstmalig die Darstellung eines Derivates von (3), nämlich des im elfgliedrigen Ring überbrückten und im fünfgliedrigen Ring zweifach anellierten 11,12;13,14-Di-