

14. 4-Tosylisocyaniddichlorid durch Chlorierung von Dikalium-4-toluolsulfonylimino-dithiocarbonat

In eine Aufschämmung von 323 g Dikalium-4-toluolsulfonylimino-dithiocarbonat in 1 l Tetrachlorkohlenstoff wird bei Raumtemperatur bis zur Sättigung Chlor eingeleitet. An-

Tabelle 7. Sulfonyl-isocyaniddichloride
(R-SO₂-N=CCl₂) [82].

R-SO ₂ -	Fp (°C)
Methansulfonyl-	76–78
4-Chlorbenzolsulfonyl-	75–77
3,4-Dichlorbenzolsulfonyl-	74–78
2-Toluolsulfonyl-	ölig
Benzylsulfonyl-	83–87
Dimethylaminosulfonyl-	61–64

schließend wird vom Kaliumchlorid abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit, wobei man 251 g 4-Toluolsulfonyl-isocyaniddichlorid als kristallinen Rückstand (Fp = 80 bis 85 °C) erhält.

15. Rhodantrichlorid (Chlorsulfenyl-isocyaniddichlorid) durch Chlorierung von Trimethylsilyl-isothiocyanat

In 700 g Trimethylsilyl-isothiocyanat werden unter Kühlung bei 0 bis 10 °C innerhalb von 90 min 760 g Chlor eingeleitet. Der Reaktionsansatz wird anschließend im Wasserstrahl-Vakuum destilliert und hierbei 573 g des Rhodantrichlorids (Kp = 43–46 °C/11 Torr) erhalten.

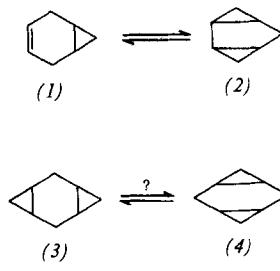
Eingegangen am 8. Juli 1966 [A 581]

ZUSCHRIFTEN

Valenzisomerisierungen von Kohlenwasserstoffen, die dreigliedrige Ringe enthalten

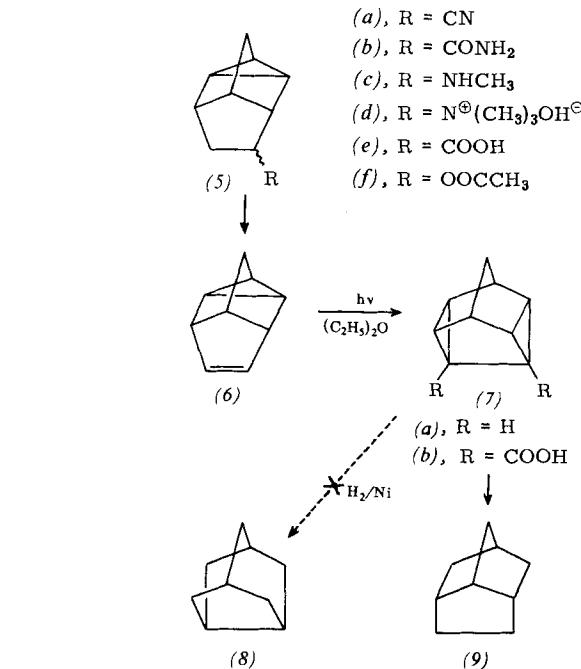
Von E. Wiskott und P. v. R. Schleyer [*]

Für lichtinduzierte Valenzisomerisierungen des Typs (1) → (2) gibt es mehrere Beispiele [1a]. Gelegentlich gelingt es, die umgekehrte Reaktion (2) → (1) thermisch zu induzieren [1b]. Von Interesse sind in diesem Zusammenhang thermisch induzierte Automerisierungen (degenerierte Isomerisierungen) [1c] der Art (3) ⇌ (4), doch sind solche Umwandlungen nach den Woodward-Hoffmann-Regeln [2] verboten. Versuche, solche Umwandlungen zu erzwingen, verließen negativ. Uns ist lediglich eine Ausnahme bekannt, doch war die betreffende Verbindung durch Carboxygruppen aktiviert [4]. Angeregt durch neuere Veröffentlichungen [5,6] berichten wir über eigene Beobachtungen an Molekülen der genannten Art.



Als Ausgangsmaterial verwendeten wir Tetracyclo-[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]non-8-en (6) [6–8], das wir auf zwei Wegen aus dem leicht zugänglichen Nitril (5a) [9] synthetisierten. Der erste Weg bestand aus den Schritten: teilweise Hydrolyse zum Amid (5b), Hofmann-Abbau in Methanol zum Methylurethan, Reduktion mit LiAlH₄ zum Amin (5c); Quaternierung zu (5d), Hofmann-Eliminierung zum Olefin (6). Die Ausbeute, bezogen auf (5a), betrug 22 %. – Der zweite Weg (in Anlehnung an ein Verfahren von Le Goff und Slee [8]) war etwas einfacher: Hydrolyse des Nitrils (5a) ergab die Säure (5e), die mit Bleitetraacetat in das Acetat (5f) übergeführt wurde; dessen Pyrolyse bei 500 °C führte mit 70 % Ausbeute zu (6). Die Ausbeute, bezogen auf (5a), betrug 32 %.

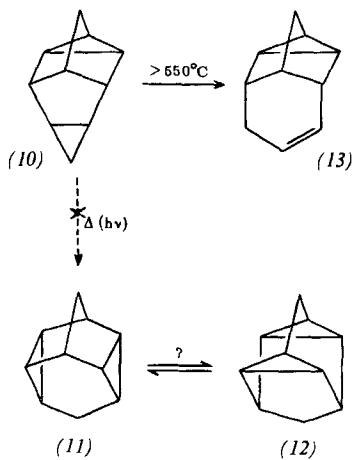
Bestrahlt man (6), das eine Verbindung vom Typ (1) ist, in Äther (450-W-Hanovia-Lampe, kein Filter), so entsteht Pentacyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,8,0^{5,7}]nonan (7a), Fp = 85–87 °C, mit 30 % Ausbeute (gaschromatographisch isoliert).}



Kürzlich wurde berichtet [6], daß ein ähnlicher Versuch, (6) in (7a) überzuführen, mißlang, doch lag das offenbar an der Verwendung von Aceton als Lösungsmittel, das eine Dimersierung begünstigt. Die Herstellung von (7a) durch zweifache Decarboxylierung von (7b) ist neuerdings beschrieben worden [5]. Die auf den beiden Wegen erhaltenen Produkte (7a) stimmen in ihren physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften überein.

Wir hofften, durch Hydrierung von (7a) Noradamantan (8) erhalten zu können, doch lieferte die Reaktion (Raney-Nickel, hoher Druck) Brendan (9) [10] und höchstens eine Spur Noradamantan (8) [11]. Beide Cyclopropanringe werden also von der gleichen Seite des Moleküls her geöffnet, ein Verhalten, das man auch beim Triasteran (14) beobachtet [12].

Die Cyclopropanierung [13] von (6) ergibt mit 65 % Ausbeute Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,7,0^{8,10}]decen (10), Kp = 170–172 °C, NMR-Spektrum in CCl₄ bei 60 MHz: τ = 7,94 (2H), 8,61 (2H), 8,76 (1H), 8,80–9,05 (5H), 9,45–10,20 (2H). Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 132, Hauptfragment (Basis spitze) bei m/e = 118, weitere intensive Spitzen bei m/e = 39, 54, 78, 91, 104 und 116.}



Alle Versuche, (10), das eine Verbindung vom Typ (3) ist, zum „Tetrahydro-adamantan“ (11) zu isomerisieren, blieben erfolglos. Bis 550 °C ist (10) thermisch stabil. Oberhalb 550 °C lagert es sich in ein Olefin, vermutlich (13), um. Bestrahlt man (10) 200 Std. unter den gleichen Bedingungen wie (6), so bleibt es unverändert. Wir versuchen jetzt, Derivate von (10) zu isomerisieren, die durch Substituenten aktiviert sind.

Da sich (10) nicht zu (11) und (14) nicht zu (15)^[3] isomerisieren lassen, ist auch die Umwandlung (11) \rightleftharpoons (12) unwahrscheinlich. Alle diese Reaktionen sind Valenzisomerisierungen vom Typ (3) \rightleftharpoons (4) und damit nach den Regeln von Woodward und Hoffmann^[2] nicht begünstigt.

Eingegangen am 10. April und 10. Mai 1967 [Z 513]

[*] Dr. E. Wiskott und Prof. Dr. P.v. R. Schleyer
Department of Chemistry, Princeton University
Princeton, New Jersey 08540 (USA)

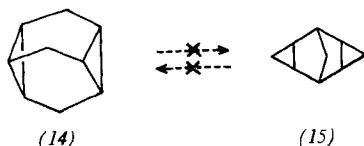
[1a] H. Prinzbach, W. Eberbach u. G.v. Veh, Angew. Chem. 77, 454 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 436 (1965); P. K. Freeman, D. G. Kuper u. V. N. M. Rao, Tetrahedron Letters 1965, 3301; H. Prinzbach, W. Eberbach, M. Klaus, G. v. Veh u. U. Scheidegger, ibid. 1966, 1681; R. Askani, Chem. Ber. 98, 3618 (1965); C. F. Huebner, E. Donoghue, L. Dorfman, E. Wenkert, W. E. Streth u. S. W. Doneley, Chem. Commun. 1966, 419.

[1b] W.v. E. Doering u. W. Grimmel, unveröffentlicht; W.v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963).

[1c] A. T. Balaban u. D. Fărăsu, J. Amer. chem. Soc. 89, 1958 (1967).

[2] R. Hoffmann, persönliche Mitteilung.

[3] endo-exo- und exo-exo-Isomere des Tetracyclonans (15) isomerisieren beim Erhitzen nicht zum Triasteran (14) (W.v. E. Doering, persönliche Mitteilung). — Auch die umgekehrte Reaktion (14) \rightarrow (15) gelingt nicht (H. Musso, persönliche Mitteilung).



[4] R. A. Baylouny, 149th Meeting Amer. chem. Soc., (1965), Abstracts of Papers 24 P.

[5] H. Prinzbach u. D. Hunkler, Angew. Chem. 79, 232 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 247 (1967).

[6] H.-D. Scharf u. G. Weisgerber, Tetrahedron Letters 1967, 1567.

[7] L. G. Cannell, Tetrahedron Letters 1966, 5967.

[8] J. D. Slee, M.S.Thesis, Michigan State University, 1966; E. LeGoff, persönliche Mitteilung.

[9] G. N. Schrauzer u. S. Eichler, Chem. Ber. 95, 2765 (1962).

[10] A. Nickon, H. Kwasnik, T. Swartz, R. O. Williams u. J. B. Di Giorgio, J. Amer. chem. Soc. 87, 1615 (1965). Wir danken Prof. Nickon für eine Kopie des Brendan-Spektrums.

[11] Kürzlich gelang uns die Synthese dieser Verbindung auf einem anderen Weg (P.v. R. Schleyer u. E. Wiskott, Tetrahedron Letters 1967, 2845).

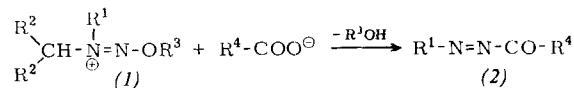
[12] H. Musso u. U. Biethan, Chem. Ber. 100, 119 (1967).

[13] Reaktionsbedingungen: S. Winstein u. J. Sonnenberg, J. Amer. chem. Soc. 83, 3235 (1961).

Synthese von Carbonylazo-Verbindungen durch Reaktion von Alkoxy-diazenium-Salzen mit Carboxylaten^[1]

Von Th. Eicher, S. Hünig und H. Hansen^[*]

Alkoxy-diazenium-Salze sind durch Alkylierung von Nitrosaminen mit Trialkyloxonium-Salzen oder $\text{AgClO}_4/\text{Alkylhalogenid}$ leicht zugänglich^[2]. Setzt man Alkoxy-diazenium-Kationen (1), in denen R^1 ein aromatischer oder tertiärer aliphatischer Rest ist, mit Carboxylaten um^[3], so werden — meist mit hoher Ausbeute — Carbonylazo-Verbindungen (2) und äquivalente Mengen Carbonylverbindung (3) gebildet^[4].

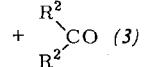


$\text{R}^1 = \text{Aryl, tert.-Butyl}$

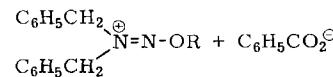
$\text{R}^2 = \text{H, CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

$\text{R}^3 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$

$\text{R}^4 = \text{Aryl, Alkyl}$



Aus Kationen (1), in denen R^1 ein Rest mit α -Wasserstoffatomen ist (z.B. $\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), erhält man nicht die Carbonylazo-Verbindungen, sondern durch Protonenwanderung die isomeren Acylhydrazone (4)^[5].



Die Carbonylazo-Verbindungen (2) isoliert man nach der üblichen Aufarbeitung durch Chromatographie oder Kristallisation als rote Substanzen. In schwierigen Fällen werden die rohen Verbindungen (2) mit Natriumdithionit zu den stabilen Hydraziden (5) reduziert, die leicht rein zu erhalten sind.



R^1	R^4	(2)		(5)	
		Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)
C_6H_5	C_6H_5			93	163–165 [a]
$p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	90	68–69	84	138–139 [b]
$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	98	73–74	96	156–157
$p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	$p\text{-O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$	84	148–150		
$p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	CH_3			50	133–134 [c]
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	C_6H_5			75	94–96

[a] E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 190, 126 (1878).

[b] S. Goldschmidt u. J. Bader, Liebigs Ann. Chem. 473, 125 (1929).

[c] J. Altschul, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 1842 (1892).

Obwohl die Untersuchungen zum Chemismus der Reaktion noch nicht abgeschlossen sind, kann folgendes Schema die Bildung von (2) und (3) aus (1) plausibel machen: