

Trown hat über die Herstellung des Dithiols (4) durch Umsetzung des Dibromids (2) mit Kaliummonothioacetat und folgende Verseifung des Bis(monothioacetats) berichtet<sup>[5]</sup>. Die von diesem Autor beschriebene Dehydrierung (72% Ausbeute) des Dithiols (4) mit 3,3'-Dinitro-5,5'-dithiodibenzosäure zur Epidithioverbindung (8) können wir nicht reproduzieren<sup>[6]</sup>. Wir erhalten unter diesen Bedingungen lediglich geringe Mengen eines Reaktionsproduktes, das hauptsächlich aus dem Tetrasulfid (5) mit einem kleinen Anteil an Epidithioverbindung und weiteren nicht aufgeklärten Reaktionsprodukten besteht.

Bei der Dehydrierung mit  $\text{Fe}^{3+}/\text{O}_2$  entsteht aus (4) ein kristallines oligomeres Disulfid, dessen Molekulargewicht osmotisch und massenspektrometrisch nicht bestimmt werden kann. Ein Massenspektrum läßt sich erst bei  $100^\circ\text{C}$  Einlaßtemperatur aufnehmen. Dabei tritt fallweise Zersetzung ein (Bildung von  $\text{S}_8$ ). Das Spektrum mit 20 eV bietet Hinweise für eine Depolymerisation zur Epidithioverbindung. – In guter Ausbeute und hoher Reinheit entsteht die Epidithioverbindung (8) bei der Dehydrierung des Dithiols (4) im zweiphasigen System (Dithiol in Chloroform/wäßrige  $\text{KJ}_3$ -Lösung). Das Massenspektrum läßt sich bei  $30^\circ\text{C}$  Einlaßtemperatur aufnehmen. 1,4-Dimethyl-3,6-epidithio-2,5-piperazindion (8) wird durch Hochvakuumsublimation und Umkristallisieren gereinigt. Massenspektrum, dampfdruck-osmometrische Molekulargewichtsbestimmung und Kernresonanzspektrum bestätigen die Struktur.

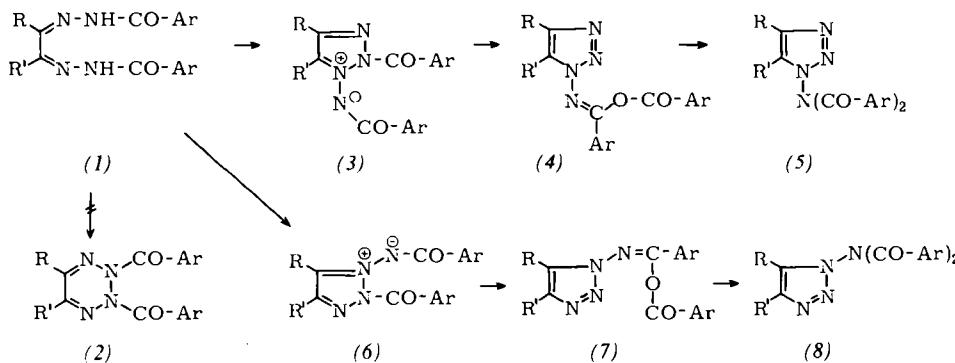
Eingegangen am 26. Januar 1970,  
in veränderter Form am 18. Dezember 1970 [Z 323]

### Oxidationsprodukte der Bis-acylhydrazone von $\alpha,\beta$ -Diketonen

Von Helmut Bauer, A. J. Boulton, W. Fedeli, A. R. Katritzky, A. Majid-Hamid, F. Mazza und A. Vaciago<sup>[\*]</sup>

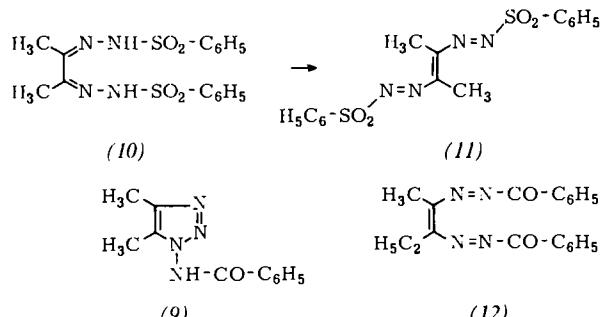
Petersen und Heitzer<sup>[1]</sup> schlugen vor kurzem für die durch Oxidation von Bis-acylhydrazenen von  $\alpha,\beta$ -Diketonen (1) entstehenden, ursprünglich<sup>[2]</sup> als Dihydrotetrazin-Derivate (2) angenommenen Verbindungen die Struktur „mesoionischer“<sup>[3]</sup> Triazole (3) vor. Da sie dies anscheinend in Unkenntnis früherer Untersuchungen von Curtin und Alexandrou<sup>[4-6]</sup> sowie auch von uns<sup>[7,8]</sup> zur Struktur solcher Oxidationsprodukte taten und da das interessante Problem nach wie vor nicht befriedigend gelöst erscheint, haben wir nun versucht, eine weitere Klärung herbeizuführen.

Die bekannte<sup>[2,4]</sup> Umwandlung der Bishydrazone (1) in die Diacylaminotriazole (5) verläuft offensichtlich über zwei Zwi-



[\*] Dr. H. Bauer [\*\*], Dr. A. J. Boulton, Prof. Dr. A. R. Katritzky und Dr. A. Majid-Hamid [\*\*\*]  
School of Chemical Sciences, University of East Anglia  
Norwich, NOR 88C (England)

Prof. Dr. W. Fedeli, Dr. F. Mazza und Prof. Dr. A. Vaciago  
CNR – Laboratorio di Strutturistica Chimica „Giordano Giacomo“  
I-00100 Roma (Italien)



schenstufen (3) und (4), von denen sich jedoch nur eine isolieren läßt. Curtin und Alexandrou<sup>[4]</sup> fanden, daß die zuvor als Dihydrotetrazin (2) formulierte Verbindung einer dieser Zwischenstufen – sie bevorzugten (4) – entspricht. Unabhängig davon postulierten wir anfänglich<sup>[8]</sup> dafür die N-Acylimid-Struktur (3). Es ist bisher nicht gelungen, eine eindeutige Entscheidung zu treffen:

1. Versuche, (4a) auf andere Weise – durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Thionylchlorid und Natriumbenzoat auf (9) – zu synthetisieren, blieben ohne Erfolg.
2. Die Kopplungskonstante der Methylprotonen mit dem Triazol-Ringproton im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (5b) hat den gleichen Betrag (0.8 Hz) wie im Spektrum des isolierbaren Zwischenprodukts, was die Struktur (4b) mit einer ähnlichen 4,5-Bindungsordnung nahelegt, aber nicht beweist.
3. Das Sulfonylhydrazon (10) kann zur echten Bisazo-Verbindung (11) oxidiert werden: Auch dies spricht für Strukturen des Typs (4) der Acyl-Analoga, da die Sulfonyl-Derivate Produkte entsprechend (3), nicht jedoch entsprechend (4) ergeben könnten. Hingegen sind Cyan-Verbindungen mit Strukturen wie (3) aus der bicyclischen Reihe bekannt<sup>[9]</sup>.
4. Die Oxidation des unsymmetrischen Bishydrazons (1c) führt zu zwei Produkten. Hätten sie die Strukturen (3c) bzw. (6c), sollte ihre gegenseitige Umwandlung über (12) (vgl. die entsprechende Konvertierung von Furoxanen<sup>[10]</sup>) möglich sein. Aus beiden Isomeren bildet sich jedoch thermisch allein die entsprechende Verbindung (5c) bzw. (8c): Dies ist wiederum ein indirektes Argument für die Struktur (4c) bzw. (7c) der isolierbaren Zwischenstufen.
5. Die IR- und UV-[4,5,11] sowie Massenspektren<sup>[6]</sup> lassen keine Entscheidung zu, sind aber im ganzen eher zugunsten einer Formulierung als (4) zu interpretieren.

6. Eine klare Antwort sollte aus der Röntgen-Strukturanalyse hervorgehen. Wir stellten dazu *p*- und *m*-chlor- sowie *p*- und *m*-bromsubstituierte Verbindungen (3) oder (4) her<sup>[7]</sup>, aber unglücklicherweise kristallisierten sie alle in einer für die Röntgen-Untersuchung ungeeigneten<sup>[12]</sup> Weise. Versuche, die schwierigere Strukturaufklärung an den Stammverbindungen (3a) oder (4a) ohne „schweres“ Atom durchzuführen, sind noch in Gang.

Eine kritische Bilanz aller angeführten Ergebnisse macht für die isolierbare Zwischenstufe bei der oxidativen Überführung der Bis-acylhydrazone (1) in die Diacylaminotriazole (5) die „Amidotriazol-enoester“-Struktur (4) wahrscheinlich.

**Addendum:** Die nunmehr (15. Dezember 1970) abgeschlossene Röntgenstrukturanalyse (vgl. unter 6.) hat diese Schlußfolgerung endgültig bestätigt.

Das Zwischenprodukt (4a) kristallisiert monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, mit  $a = 5.94$ ,  $b = 10.76$ ,  $c = 27.31 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 100.8^\circ$ ;  $Z = 4$ . Die Strukturbestimmung basierte auf direkten Methoden unter Verwendung von 1576 unabhängigen Reflexen, deren Intensitäten aus Weissenberg-Aufnahmen visuell geschätzt wurden. Kleinste-Quadrat-Verfeinerung führt bis zum R-Wert 0.10. Die Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel, welche Struktur (4a) definieren, betragen 0.01 Å bzw.  $0.6^\circ$ .

Eingegangen am 13. April 1970,  
ergänzt am 8. Januar 1971 [Z 313]

[\*\*] NATO-Fellow, University of Cambridge, England (1962–1963). – Derzeitige Anschrift: Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abt. Chemie, 69 Heidelberg 1, Jahnstraße 29.

[\*\*\*] Derzeitige Anschrift: West Regional Laboratories, Lahore-16 (Pakistan).

[1] S. Petersen u. H. Heitzer, Angew. Chem. 82, 81 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 67 (1970).

[2] H. v. Pechmann u. W. Bauer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 644 (1900); 42, 659 (1909).

[3] Der Ausdruck „mesoionisch“ in diesem Zusammenhang kann – wie auch in anderen Fällen – Verwirrung hervorrufen; vgl. dazu A. R. Katritzky, Chem. and Ind. 1955, 521.

[4] D. Y. Curtin u. N. E. Alexandrou, Tetrahedron 19, 1697 (1963).

[5] N. E. Alexandrou, Tetrahedron 22, 1309 (1966).

[6] N. E. Alexandrou u. E. D. Micromastoras, Tetrahedron Lett. 1968, 231.

[7] A. Majid-Hamid, M. Sc. Thesis 1964; Ph. D. Thesis 1967, University of East Anglia.

[8] Siehe a) [4] dort Lit. [15]; b) [5] dort Lit. [5].

[9] H. Bauer, G. R. Bedford u. A. R. Katritzky, J. Chem. Soc. 1964, 751.

[10] F. B. Mallory u. A. Cammarata, J. Amer. Chem. Soc. 88, 61 (1966).

[11] A. R. Katritzky et al., unveröffentlichte Ergebnisse.

[12] G. Ferguson, persönliche Mitteilung (1965).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

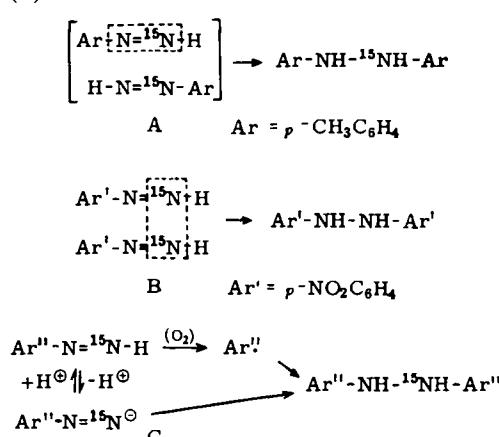
### Umlagerungen elektronegativ substituierter Stickstoff-Verbindungen

Von Albert Heesing<sup>[\*]</sup>

Die basenkatalysierte Umlagerung elektronegativ substituierter Guanidine liefert in Gegenwart von Chinonen deren Semicarbazone. Die Einwirkung von Säuren oder Basen auf Chinon-semicarbazone – allgemein auf Derivate von Benzolazoameisensäuren – führt im wesentlichen zum Phenol (bzw. zum aromatischen Kohlenwasserstoff). Daneben entstehen über die Stufe der Aryldiimine Hydrazobenzol-Derivate. Für diese unter Stickstoff-Abspaltung verlaufende Kondensation sind in der Literatur zahlreiche Mechanismen postuliert worden (z. B. <sup>[1]</sup>).

Wir haben den Bildungsweg der Hydrazobenzole besonders an Deuterium- und <sup>15</sup>N-markierten Verbindungen untersucht. Dabei ließen sich drei Reaktionswege nachweisen:

1. Zwei Moleküle *p*-Tolyl-diimin reagieren in saurer Lösung in einem Synchron-Mechanismus (A) ohne Spaltung der N-N-Bindung unter Stickstoff-Abspaltung zum Hydazoderivat.
2. *p*-Nitrophenyl-diimin zerfällt im sauren Medium unter Löschung der N-N-Bindung, wobei der  $\beta$ -Stickstoff als  $\text{N}_2$  entweicht (B).



3. In alkalischer Lösung bleibt in allen Fällen die N-N-Gruppierung erhalten. Die Reaktion erfolgt aber stufenweise (C): Aryldiimin und Arylradiikal reagieren zum Endprodukt.

Mit diesen Befunden konnte gezeigt werden: Bei der Meerwein-Reduktion von Diazoniumsalzen bilden sich die Arylradiikale<sup>[2]</sup> nicht über die Oxidationsstufe des Aryldiimins: es entsteht nämlich keine Hydazoverbindung. In Kreuzversuchen konnten wohl die Arylradiikale, nicht aber das Aryldiimin abgefangen werden.

Ebenso verläuft die Reduktion von Diazoniumsalzen mit  $\text{H}_3\text{PO}_2$  nicht über Aryldiimine. Die bei dieser Reaktion nachgewiesenen Arylradiikale<sup>[3]</sup> ließen sich im Kreuzversuch (mit *p*-Tolyl-diimin; Reaktions-Typ A) nicht abfangen – ein zusätzlicher Beweis für den Synchron-Charakter der Reaktion A in saurer Lösung.

[GDCh-Ortsverband Krefeld, am 10. Dezember 1970 in Krefeld-Uerdingen]

[VB 264]

[\*] Prof. Dr. A. Heesing  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
44 Münster, Orléansring 23

[1] E. M. Kosower, P. C. Huang u. T. Tsuji, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2325 (1969).

[2] R. Werner u. C. Rüchardt, Tetrahedron Lett. 1969, 2407.

[3] D. U. Banthorpe u. E. D. Hughes, J. Chem. Soc. 1962, 3314.

### Synthese, Chemie und biologische Eigenschaften einiger neuer hormonaler Fluorsteroide

Von G. A. Boswell jr. (Vortr.), A. L. Johnson und J. P. McDowell †<sup>[\*]</sup>

Frühere Untersuchungen über den Einfluß der 6,6-Difluor-substitution von Steroiden auf ihre hormonalen Eigenschaften zeigten, daß einige progestogene Steroide dadurch beträchtlich wirksamer wurden<sup>[1]</sup>. Es interessierte nun, ob eine solche Veränderung auch die Aktivität des klinisch wichtigen 17 $\alpha$ -Äthinalin-19-nortestosterons (Norethindron) erhöht. Die Einführung der beiden Fluoratome an C-6 des 19-Norsteroidkerns gelang mit Nitrosylfluorid und Schwefeltetrafluorid (Schema 1 und 2).

Die Behandlung von  $3\beta,17\beta$ -Diacetoxy-5(6)-östren (2) mit NOF in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gab eine trennbare Mischung von  $3\beta,17\beta$ -Diacetoxy-5 $\alpha$ -fluor-6-nitroiminoöstran (17) und dem Dimeren des 5 $\alpha$ -Fluor-6 $\beta$ -nitroso-Derivats (18)<sup>[2]</sup>. Beim Stehenlassen in Methanol ging (18) in das Monomere über und tautomerisierte zum 5 $\alpha$ -Fluor-6-oxim (19), das mit salpetriger Säure in das 5 $\alpha$ -Fluor-6-on (3) übergeführt wurde. (3) konnte auch aus dem Nitroimin (17) durch Behandlung mit neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aktivitätsstufe III) erhalten werden. Die Reaktion des Fluorketons (3) mit  $\text{SF}_4$  und HF unter milden Bedingungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gab in hoher Ausbeute  $3\beta,17\beta$ -Diacetoxy-5 $\alpha,6,6$ -trifluoröstran (4), das dann durch vorsichtige saure Hydrolyse, Oxidation mit  $\text{CrO}_3$  in Aceton und Dehydrofluorierung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in das Schlüsselprodukt 6,6-Difluor-4-östren-3,17-dion (7) umge-