

Heterocyclus aus C₃-Systemen und Schwefel

Von Friedrich Boberg^[*]

1,2-Dithiacyclopenten-one, -thione und -imine sowie 1,2-Dithiolium-Verbindungen sind letztlich aus Allyl-Verbindungen und Schwefel zugänglich. 1,2-Dithiacyclopenten-imine bilden sich auch aus 3-Chlor-1,2-dithiolium-Verbindungen und N,N-Dichlor-Verbindungen mit elektronenziehenden Resten am Stickstoff (Sulfonyl, Alkoxy-carbonyl, Carbonyl) unter Eliminierung von Cl₂. Die Systeme werden durch nichtpolare und polare Grenzstrukturen (positive Ladung am Heterocyclus, negative Ladung beim exocyclischen Heteroatom) beschrieben, wobei besonders Elektronenverschiebungen durch Substituenten in 5-Stellung zu berücksichtigen sind. Dipolmomente von 1,2-Dithiacyclopenten-onen und -thionen bestätigen diese Vorstellungen. Aussagen über die Ladungsverteilung im Heterocyclus gestattet der Chloraustausch mit SbCl₃-(³⁶Cl) und AlCl₃-(³⁶Cl), der beim 3,4,5-Trichlor-1,2-dithioliumchlorid bevorzugt in 3- und 5-Stellung eintritt.

1,2-Dithiacyclopentenone reagieren unter Erhaltung des Heterocyclus und unter Ringspaltung. Die Substitution ist mit den theoretischen Vorstellungen in Übereinstimmung. S²⁻, OH⁻, RO⁻ und R₂NH öffnen den Heterocyclus zwischen Carbonylgruppe und Ringschwefel, mit Grignard-Verbindungen tritt Ringspaltung an der Disulfidbrücke ein. Die primären Spaltprodukte reagieren weiter zu Verbindungen verschiedenen Typs. Entscheidend sind dabei die Substituenten in 4- und 5-Stellung des 1,2-Dithiacyclopentenons. Zwei Primärsplaltprodukte aus RO⁻ und 1,2-Dithiacyclopentenonen mit Cl in 4- oder 5-Stellung liefern bei intramolekularer oder intermolekularer Eliminierung von Cl andere Schwefelheterocyclus. Es wurden nachgewiesen: 1,2,5-Trithiacycloheptadiene, 1,4-Dithiacyclohexadiene, 1,2-Dithiacyclohexadiene oder valenztautomere Dithioamide (ungeklärt) und Thiophene aus 4-Chlor-1,2-dithiacyclopentenonen; 1,2,4,5-Tetrathiacyclohexane, 1,2,4-Trithiacyclopentane, 1,3-Dithiacyclobutane und 1,3-Dithiacyclopentene aus 5-Chlor- oder 5-Sulfonyl-1,2-dithiacyclopentenonen^[1]. Für die 1,2-Dithiacyclohexadiene wird der intermolekulare Mechanismus ausgeschlossen. Aus 5-Amino-1,2-dithiacyclopentenonen mit Grignard-Verbindungen erhältliche Thiomalonsäure-Derivate sind Ausgangsmaterialien für Aminopyrazolinone und Methylenbenzothiazole.

[*] Prof. Dr. F. Boberg
Lehrstuhl für Erdölchemie der Technischen Universität
3 Hannover, Am Kleinen Felde 30

[1] J. Bader, *Helv. Chim. Acta* 51, 1421 (1968).

Versuche zur Darstellung des Thiacyclopenten-Systems waren erfolglos.

[GDCh-Ortsverband Hannover, am 21. Januar 1971]
[VB 269]

Untersuchungen von Reaktionen und Umwandlungen mit einer neuen Röntgen-Kamera

Von Arndt Simon^[*]

Durch eine Modifizierung der Aufnahmetechnik kann die hochauflösende Guinier-Methode auch zur Untersuchung extrem luftempfindlicher Substanzen herangezogen werden. Dabei befindet sich die Probe in einem zugeschmolzenen Mark-Röhrchen, das parallel zur Fokallinie des Monochromators auf dem Fokussierungskreis der Filmkammer angeordnet wird. Mit einer empfindlichen Regelung lassen sich Strukturänderungen der Probe mit der Temperatur exakt ($\pm 0.02^\circ\text{C}$ zwischen -190 und $+400^\circ\text{C}$) bestimmen.

Die in festen Halogenwasserstoffen auftretenden Phasenumwandlungen sind ein Beispiel für die bisher mit dem Gerät untersuchten Probleme. Speziell bei HBr lassen sich alle vom kalorimetrischen Verhalten her erwarteten Umwandlungen röntgenographisch erfassen (o-rh. \rightleftharpoons o-rh. \rightleftharpoons cub. \rightleftharpoons cub.). Die Deutung röntgenographisch beobachteter Details führt zur Annahme, daß innerhalb größerer Bereiche wirksame intermolekulare Wechselwirkungen eine wichtige Rolle beim Ablauf dieser Umwandlungen spielen.

Als besonders nützlich hat sich das Gerät bei der Untersuchung der komplizierten Phasenverhältnisse von Alkalimetallsuboxiden erwiesen. Unter weiterer Zuhilfenahme einer empfindlichen DTA-Anordnung gelang es, die Existenz aller von Rengade^[1] als Cs₇O, Cs₃O, Cs₇O₂ und Cs₃O bezeichneten Suboxide sicherzustellen. Die jetzt gefundenen Zusammensetzungen weichen allerdings zum Teil deutlich von den früher angegebenen ab; die Phase Cs₃O besitzt ein breites Homogenitätsgebiet. Das Auftreten derartiger Suboxide ist nicht an das Cäsium allein gebunden, vielmehr beobachtet man auch definierte Suboxide des Rubidiums. Die Untersuchung wird hier durch die peritektische Bildung von Rb₂O bei ca. 40°C erheblich erschwert. – Um zu einem Verständnis der Suboxid-Phasen zu kommen, haben wir mit der röntgenographischen Messung an Einkristallen begonnen.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 10. Dezember 1970] [VB 270]

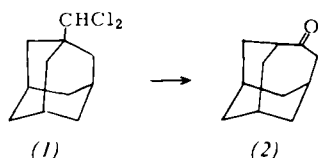
[*] Dr. A. Simon
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 9
[1] E. Rengade, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (4) 5, 994 (1909).

RUNDSCHAU

Dichlormethyladamantane erhielten I. Tabushi, Z. Yoshida und N. Takahashi durch Dichlorcarben-Einschiebung bei Adamant, Methyl- und Dimethyladamantan, wenn der Kohlenwasserstoff in wäßriger NaOH/Benzol in Gegenwart von Triäthylbenzylammoniumchlorid mit Chloroform als Dichlorcarben-Quelle umgesetzt wurde (Ausbeute an 1-Dichlormethyladamantan (1) 91%, bezogen auf umgesetztes Adamantan).

Es sind die ersten Beispiele einer Dichlorcarben-Insertion in einen gesättigten Kohlenwasserstoff. Die Reaktion ist auch auf cyclische und acyclische Kohlenwasserstoffe anwendbar. Erhitzen von (1) mit 85-proz. Phosphorsäure auf 110 – 130°C , 47 h, unter N₂ gab durch hydrolytische Umlagerung Homoadamantanon (2) (69%) neben etwas 1-Adamantancarboxaldehyd (6%). Letzterer war bei höherer

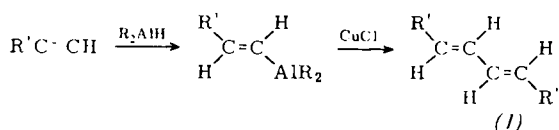
Reaktionstemperatur eines der Hauptprodukte. Die (2)-Bildung verläuft möglicherweise über ein Carbonium-Ion. /



J. Amer. Chem. Soc. 92, 6670 (1970) / -Ma.

[Rd 303]

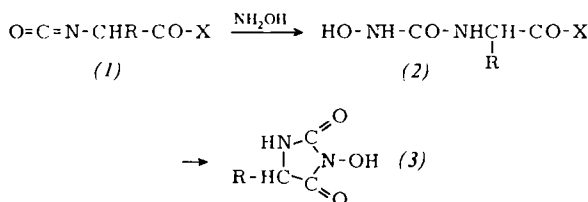
Eine neue stereoselektive Synthese von 1,3-Dienen aus terminalen Alkinen beschreiben G. Zweifel und R. L. Miller. Hierzu wird z. B. das aus 1-Hexin und Diisobutylaluminiumhydrid durch die Hydroaluminierungsreaktion gebildete Vinylalan in THF mit CuCl versetzt (25°C), wobei Kupfer ausfällt und durch Kupplung isomerenfreies *trans,trans*-5,7-Dodecadien (1), $R' = C_4H_9$, resultiert (Ausbeute 73%). Die Vergrößerung der Alkylgruppe an der Dreifachbindung beeinflusst Ausbeute und Stereochemie des gebildeten Diens nur wenig. Die Kupplungsreaktion mit CuCl ist auch auf Vinylalane aus disubstituierten Alkinen anwendbar. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über die Vinyl-Cu(I)-Verbindungen. Beispiele: Alkin: $C_5H_9C\equiv CH \rightarrow$ 1,4-Dicyclopentyl-*trans,trans*-1,3-butadien, 68%; tert.-Butyl- $C\equiv CH \rightarrow$ 2,2,7,7-Tetramethyl-*trans,trans*-3,5-octadien, 67%; $C_2H_5C\equiv CC_2H_5 \rightarrow$ 4,5-Diäthyl-*trans,trans*-3,5-octadien,



71%. / J. Amer. Chem. Soc. 92, 6678 (1970) / -Ma

[Rd 304]

3-Hydroxyhydantoine (3), eine neue Klasse cyclisch diacylierter Hydroxylamine, lassen sich nach P. Fankhauser und M. Brenner leicht aus Estern (1) von α -Isocyanatofettsäuren und Hydroxylamin in Dioxan/Methanol erhalten. Die Reaktion verläuft über α -Hydroxyureidofettsäureester (2). Die Strukturzuordnung erfolgte auf Grund der Exner-Korrelationen der IR-Spektren sowie von NMR- und Massenspektren. Die 3-Hydroxyhydantoine (3) sind leichter hydrolysierbar als andere Hydantoine. Beispiele: $R = H$, Stammaminoinsäure Glycin, 90% Ausbeute; CH_3 , DL-Alanin, 85%; $C_6H_5CH_2$, DL-Phenylalanin, 70%; $(CH_3)_2CHCH_2$, DL-Leucin, 50%; $(CH_3)_2CH$, DL-Valin,

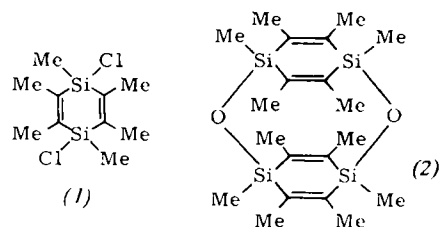


60%. / Helv. Chim. Acta 53, 2298 (1970) / -Ma.

[Rd 305]

Das Organosiliciumcyclophan (2) synthetisierten F. Wudl, R. D. Allendoerfer, J. Demigian und J. M. Robbins. Behandeln von 1,4-Dichlorhexamethyl-1,4-disilacyclohexa-2,5-dien (1) mit Hydrazin gab neben Polymeren eine kristalline Verbindung (2) (1-5% Ausbeute). Eine weitere, die Konstitution beweisende Synthese bestand in der Reaktion äquimolarer Mengen (1) mit 1,4-Dihydroxyhexamethyl-1,4-disilacyclohexa-2,5-dien in Gegenwart von Triäthylamin in sehr verdünnter, trockener THF-Lösung, wobei neben polymerem Material (2) erhalten wurde. (2), hexagonale Prismen aus Äther, ist ther-

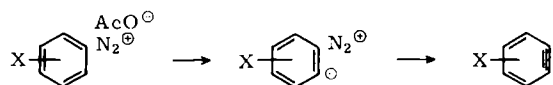
misch stabil und sublimiert bei ca. 268°C. NMR-, Massen- und IR-Spektrum bestätigen die Konstitution. Hierfür spricht auch das ESR-Spektrum des grünen Radikal-Anions, das bei Reduktion von (2) mit Kalium in Dimethoxyäthan bei -80°C erhalten wird.



/ Chem. Commun. 1971, 50 / -Ma.

[Rd 310]

Eine einfache einstufige Umwandlung von Anilin in Dehydrobenzol beobachteten J. I. G. Cadogan, J. R. Mitchell und J. T. Sharp. Die Reaktion von Anilin, Pentylnitrit und Acetanhydrid mit 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopentadienon in Benzol bei 80°C gab in 32% Ausbeute 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalin. *m*-Brom-, *m*-Chlor-, *m*-Methoxy- und *m*-Methylaniline verhielten sich analog. Aus Anilin entstand in Gegenwart von Anthracen als Acceptor Triptycen in 10% Ausbeute. Bessere Ergebnisse ließen sich mit dem System *p*-Chlorbenzoylnitrit/Acetanilid erzielen, das das Dehydrobenzol-Addukt in 50% Ausbeute lieferte. Die Reaktion erfordert Acetat-Ionen.



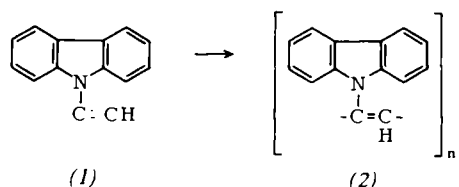
/ Chem. Commun. 1971, 1 / -Ma.

[Rd 307]

Die Synthese 3,5-disubstituierter Cyclopentene durch Ozonolyse von Norbornadien beschreiben C. A. Grob und H. R. Pfändler. Das bei -70°C in Methanol erhaltene Ozonierungsprodukt liefert mit Ag_2O Cyclopent-4-en-*cis*-1,3-dicarbonsäure, bei der Reduktion an einem Pd-Bleicarbonat-Katalysator nach Lindlar den bisher unbekannten Cyclopent-4-en-*cis*-1,3-dicarbaldehyd, der mit Pd/H_2 den gesättigten Aldehyd gibt. Die Reduktion des Ozonierungsproduktes mit $NaBH_4$ führt zu *cis*-1,3-Bis(hydroxymethyl)cyclopent-4-en. Durch Reduktion von dessen Bis-tosylat mit $LiAlH_4$ ist *cis*-3,5-Dimethylcyclopenten zu erhalten. / Helv. Chim. Acta 53, 2156 (1970) / -Ma.

[Rd 308]

Synthese und Eigenschaften von N-Äthynylcarbazol (1) und Poly-N-äthynylcarbazol (2) teilten Y. Okamoto und S. K. Kundu mit. N-Acetylcarbazol gab mit PCl_5 in siedendem Benzol oder Toluol N-(α,β -Dichlorvinyl)carbazol, dessen Behandlung mit $NaNH_2$ in flüssigem NH_3 und anschließende Zersetzung mit NH_4Cl N-Äthynylcarbazol ergab, $Fp = 58^\circ C$, 3% Ausbeute. Die thermische Polymerisation von (1) in Toluol oder Cyclohexan oder ohne Solvens bei 100-120°C im Einschlußrohr (Vakuum) lieferte ein dunkelbraunes Polymeres (2) mit dem Molekulargewicht 1530-1960 (n ca. 8-10). Die Leitfähigkeit des Polymeren war 10^3 -fach größer als die von Poly-N-vinylcarbazol, jedoch besaß es keine Photoleitfähigkeit.



/ J. Org. Chem. 35, 4250 (1970) / -Ma.

[Rd 309]