

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