

erwartungsgemäß durch 1,4-Polymerisation der konjugierten Dreifachbindungen. Nach bisherigen Annahmen wird hierbei aus dem Monomeren mit dem Gerüst (1) das Polymer (2) gebildet. Die gefundenen Bindungsabstände lassen sich jedoch besser durch das Modell (3) erklären (Tabelle 1).

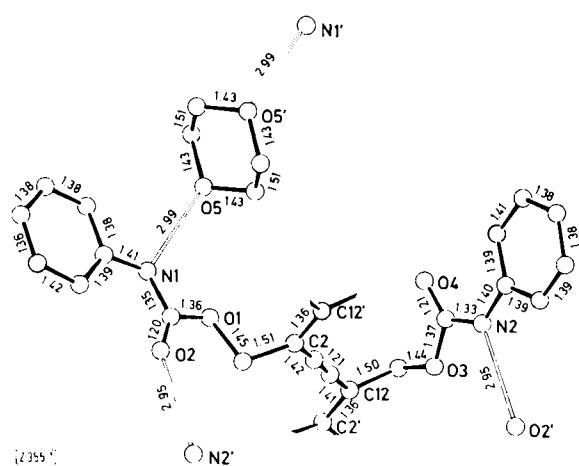
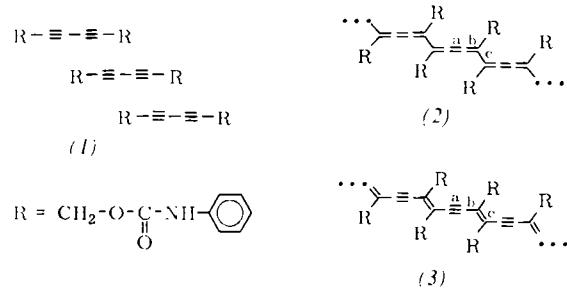


Abb. 1. Polymeres 2,4-Hexadiynyl-bis(phenylurethan) mit Wasserstoffbrücken zu Nachbarmolekülen und zum 1,4-Dioxan. Projektion auf die (1-10)-Ebene. Die durch Striche gekennzeichneten Atomlagen werden durch Symmetrieeigenschaften erzeugt.

Aus den röntgenographischen Befunden ergibt sich, daß die Hauptkette des Polymeren ein planares, konjugiertes System ist, zu dem die Ebenen der beiden Phenylurethan-Seitenketten um 73 bzw. 89° geneigt sind. Die Stellung der



Phenylurethangruppen wird durch Wasserstoffbrücken zu Nachbarmolekülen und zum Dioxan festgelegt. Da lösungsmittelfreie Modifikationen des Monomeren nicht polymerisieren^[10], scheint das Dioxan für die geeignete

Tabelle 1. Vergleich der gefundenen und der für die Modelle (2) und (3) erwarteten Bindungslängen [11].

	Bindungslänge (Å)		
	a	b	c
Modell (2)	1.28	1.32	1.46
Modell (3)	1.21	1.43	1.34
gefunden	1.21	1.41	1.36

Packung der Monomermoleküle mitverantwortlich zu sein. Die Wasserstoffbrücken fixieren die Seitenketten und bringen die konjugierten Dreifachbindungen im Monomeren in eine zur Polymerisation günstige Lage, so daß die

Festkörperpolymerisation ohne wesentliche Änderung des Kristallgitters ablaufen kann, wobei ein Polymeres mit all-trans-Struktur gebildet wird.

Eingegangen am 8. Januar 1971 [Z 355]

[1] Topochemische Reaktionen von Monomeren mit konjugierten Dreifachbindungen, 5. Mitteilung. 4. Mitteilung: Makromolekulare Chemie, im Druck.

[2] G. M. J. Schmidt in: Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule. Wiley, New York 1967, S. 227.

[3] K. Penzien u. G. M. J. Schmidt, Angew. Chem. 81, 628 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 608 (1969).

[4] H. Morawetz, J. Polymer Sci. C 12, 79 (1966).

[5] M. Iguchi, H. Nakanishi u. M. Hasegawa, J. Polymer Sci. A-1, 6, 1055 (1968).

[6] G. Wegner, Z. Naturforsch. 24b, 824 (1969).

[7] W. Hoppe, J. Gassmann u. K. Zechmeister in F. R. Ahmed: Some Automatic Procedures for the Solutions of Crystal Structures with Direct Methods and Phase Correction. Munksgaard, Kopenhagen 1970, S. 26. Herrn Dr. K. Zechmeister, München, danken wir für die Unterstützung bei der Anwendung seiner Programme zur Tripelproduktmethode.

[8] J. D. Dunitz u. J. M. Robertson, J. Chem. Soc. 1947, 1145.

[9] E. Hädicke, unveröffentlichte Ergebnisse.

[10] G. Wegner, Habilitationsschrift, Universität Mainz 1970.

[11] H. A. Stuart: Molekülstruktur. Springer, Berlin 1967, S. 153.

Zur Frage nach der Existenz von 1-Norbornen

Von Reinhart Keese und Ernst-Peter Krebs^[1]

Daß eine gewöhnliche Doppelbindung vom Brückenkopf des Norbornangerüstes ausgehen kann, wird durch die Bredtsche Regel^[1] kategorisch verneint. Ob dagegen Bicyclo[2.2.1]hept-1-en (8) mit seiner hochgespannten Doppelbindung^[2], allenfalls als metastabiles Zwischenprodukt, nachgewiesen werden kann^[3], ist eine offene Frage.

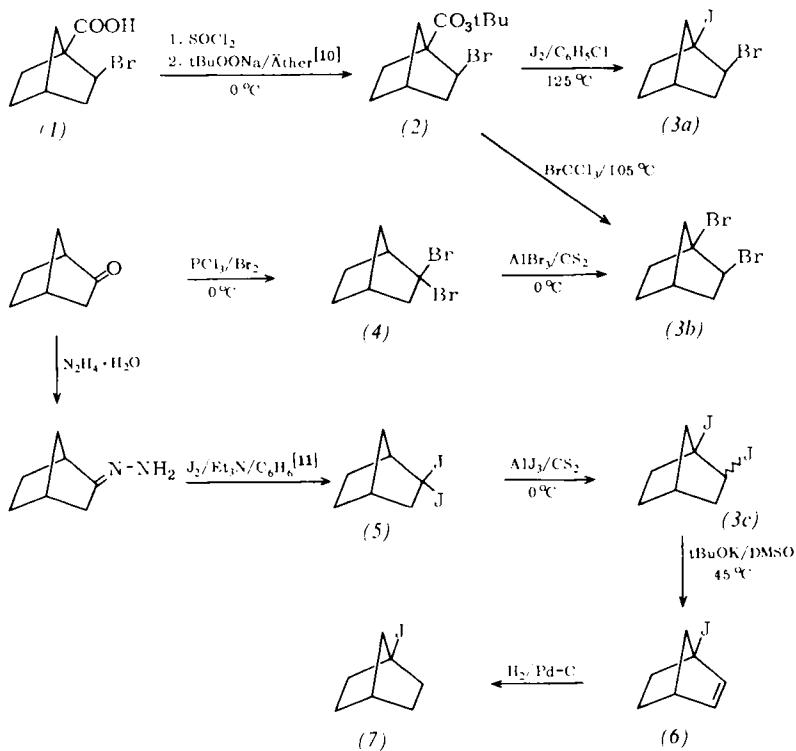
Wir teilen hier unsere Ergebnisse der gezielten Bisdehalogenierung von 1,2-Dihalogennorbornanen mit. Die Ausgangsprodukte (3a)–(3c) wurden wie in Schema 1 gezeigt hergestellt^[4].

Die Fragmentierung von (2)^[6a] in Cumol bei 130°C liefert 2-exo-Bromnorbornan^[7]; dies erhärtet sowohl die exo-Konfiguration von (1)^[8] als auch diejenige von (3a) [NMR: 4.15 (o, J = 7.5, 3.5, 1.5; 1 H), 2.8–0.7 (ca. 9 H); MS: 302/300 (M⁺), 221 (M⁺–Br)^[9]]. Konstitution und Konfiguration von (3b)^[6b] ergeben sich aus seiner Bildung bei der Thermolyse von (2) in Bromtrichlormethan [NMR: 4.15 (o, J = 7.0, 3.5, 1.8; 1 H), 2.7–1.0 (ca. 9 H); MS: 256/254/252 (M⁺), 175/173 (M⁺–Br)].

Die Konstitution von (3c) [NMR: 4.30 (o, J = 8.0, 4.0, 1.5; 1 H), 2.8–1.0 (ca. 9 H); MS: 348 (M⁺), 221 (M⁺–J)], das aus (5) praktisch quantitativ entsteht, wird durch (7) über (6) [NMR: 6.18 (d, J = 5.5; 1 H), 5.88 (q, J = 5.5, 3.0; 1 H), 2.7–1.0 (7 H); MS: 220 (M⁺), 192 (M⁺–C₂H₄)] erhalten – gestützt, das mit dem auf bekanntem Wege hergestellten 1-Jodnorbornan^[12] im IR-Spektrum identisch ist; die wahrscheinliche^[13] exo-Konfiguration von (3c) bleibt abzuklären.

Die durch n-Butyllithium induzierte, über Lithium-Jod-Austausch^[14] verlaufende Halogenabspaltung aus (3a) liefert in Gegenwart von Furan die beiden strukturiso-

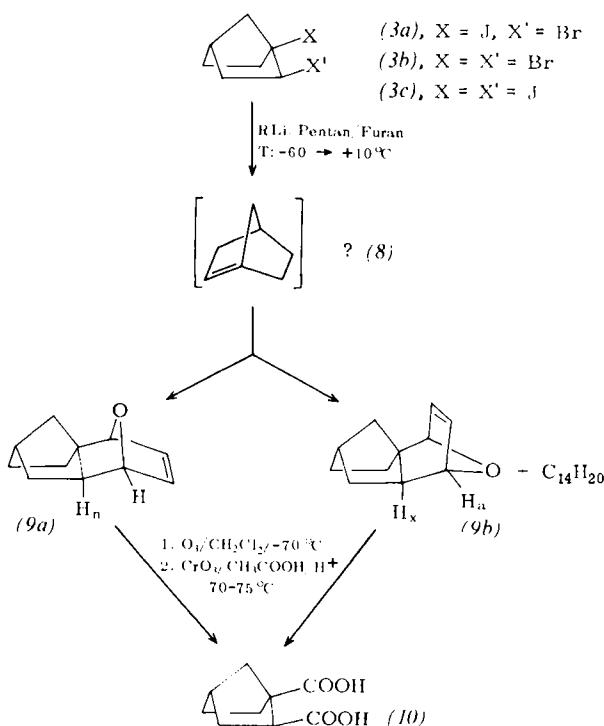
[*] Dr. R. Keese und E.-P. Krebs, Dipl.-Natw. ETH
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule
CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6 (Schweiz)



Schema 1

meren Furanaddukte (*9a*) und (*9b*). Als Nebenprodukte wurden drei gesättigte Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{20}$ von unbekannter Struktur isoliert (vgl. Schema 2 und Tabelle). Die Furanaddukte (*9a*) und (*9b*) unterscheiden sich signifikant in den NMR-Kopplungskonstanten. In (*9b*) besetzt H_x relativ zu H_a die *exo*-Position ($J_{ax} = 4.0$ Hz), während H_n in (*9a*) bezüglich des Protons an der Ätherbrücke

endo-konfiguriert und dementsprechend mit diesem nicht gekoppelt ist^[15]. Die Ozonolyse mit anschließender Chromsäureoxidation der beiden Isomeren (*9a*) und (*9b*) liefert die gleiche 1,2-*exo*-Norbornan-dicarbonsäure (*10*)^[16]. Die Konstitution dieser Säure (*10*) ist durch unabhängige



Schema 2

Verb.	R-Li	Furanaddukte		Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{20}$	Ausb. Verhältnis [a]
		R	Ausb. (%)		
(3a)	n-Butyl	55	23:77	18	37:12:51
	n-Butyl [b]	56.5	22:78	40	44:14:42
	sec-Butyl	18	25:75	63	49:14:37
	n-Butyl	[c]		74	52:15:33
(3b)	sec-Butyl	16	22:78	[d]	
	n-Butyl [e]	62	20:80	19	53:10:37
(3c)	sec-Butyl	28	23:77	37	58:11:31

[a] Angeordnet nach steigender GLC-Retentionszeit; Flächenverhältnis.

[b] Nach 84% Umsatz.

[c] In Diäthyläther.

[d] Gemisch von Substanzen, nicht identifiziert.

[e] Nach 52% Umsatz.

Synthese, die von der Diels-Alder-Reaktion zwischen Cyclopentadienkarbonsäure-methylester^[17] und Essigsäure-allylester ausgeht, gesichert.

Alle bisher durchgeführten Absangreaktionen mit Furan liefern das gleiche Verhältnis der Addukte (*9a*) und (*9b*) (vgl. Tabelle). Wir halten dieses Resultat für einen dringenden Hinweis auf Bicyclo[2.2.1]hept-1(2)-en (*8*) als Zwischenprodukt.

Ob dieses sicher hochreaktive Zwischenprodukt (*8*) tatsächlich nachweisbar ist und ob es sich dabei um einen

Singulett- oder Tripletzustand handelt, ist eine eingehende Untersuchung wert. Experimente zum Nachweis von Bicyclo[2.2.1]hept-1(7)-en sind ebenfalls im Gange.

Eingegangen am 2. Dezember 1970,
in veränderter Form am 8. Januar 1971 [Z 350]

[1] J. Bredt, Liebigs Ann. Chem. 437, 1 (1924).

[2] Bredtsche Regel im heute gebräuchlichen Sinne.

[3] a) Vgl. hierzu die Studien an größeren Bicycloalkansystemen, u.a.: P. D. Bartlett u. L. H. Knox, J. Amer. Chem. Soc. 61, 3184 (1939); V. Prelog, P. Barmann u. M. Zimmermann, Helv. Chim. Acta 32, 1284 (1949); J. A. Marshall u. H. Faubl, J. Amer. Chem. Soc. 92, 948 (1970); J. R. Wiseman u. W. A. Pletcher, ibid. 92, 962 (1970); b) J. A. Berson u. M. R. Wilcock, J. Org. Chem. 30, 3569 (1965). Eine Diskussion der Enthalpie des Übergangszustandes und des prä-exponentiellen Faktors führten zur Schlussfolgerung, daß „Anti-Bredt-Spezies“ [wie z.B. (8)] auf dem Weg konventioneller olefinbildender Reaktionen kinetisch unzugänglich sein würden“.

[4] a) Alle neuen Verbindungen sind racemisch, nach GLC und/oder NMR-Spektren einheitlich und ergaben korrekte Elementaranalysen; die NMR-[δ(ppm), TMS int. Standard, J(Hz)] [5], MS-[m/e] und IR-Spektren stützen die angegebenen Strukturen; b) eine eingehende Beschreibung der in dieser Zuschrift erwähnten Versuche ist vorgesehen.

[5] Für die Aufnahme einiger NMR-Spektren danken wir Prof. W. v. Philipshorn, Universität Zürich.

[6] Unter Mitarbeit von a) P. Bützer (Diplomarbeit ETH, 1970) und b) J. Frank (Diplomarbeit ETH, 1969).

[7] J. D. Roberts, E. R. Trumbull, W. Bennett u. R. Armstrong, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3116 (1950).

[8] W. R. Boehme, J. Amer. Chem. Soc. 81, 2762 (1959); H. Kwart u. G. Null, ibid. 81, 2765 (1959).

[9] (3a) entsteht direkt aus (1) bei der Photolyse in einer benzolischen Lösung von t-Butylhypojodit (E.-P. Krebs, Diplomarbeit ETH, 1968); vgl. D. H. R. Barton, H. P. Faro, E. P. Serebryakov u. N. F. Woolsey, J. Chem. Soc. 1965, 2438.

[10] P. D. Bartlett u. J. M. McBride, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1727 (1965).

[11] D. H. R. Barton, R. E. O'Brien u. S. Sternhell, J. Chem. Soc. 1962, 470. In den uns bekannten Fällen der Jodierung von Ketohydrazonen nach dieser Methode wurden keine geminalen Dijodprodukte gefaßt.

[12] P. T. Lansbury, V. A. Pattison, J. D. Sidler u. J. B. Bieber, J. Amer. Chem. Soc. 88, 78 (1966).

[13] a) Vgl. die Isomerisierung von (4) und diejenige von 2,2-Dichlor-norbornan, die vorwiegend zu (3b) bzw. 1,2-*exo*-Dichlornorbornan führt; b) A. J. Fry u. W. B. Farnham, J. Org. Chem. 34, 2314 (1969).

[14] Bei einem Eliminierungsversuch wurden 73% (GLC-Fläche) n-Butyljodid nachgewiesen und isoliertes n-Butyljodid durch IR-Vergleich identifiziert [6a].

[15] Vgl. P. Laszlo u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1171 (1964).

[16] Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt sowie IR-Spektrum.

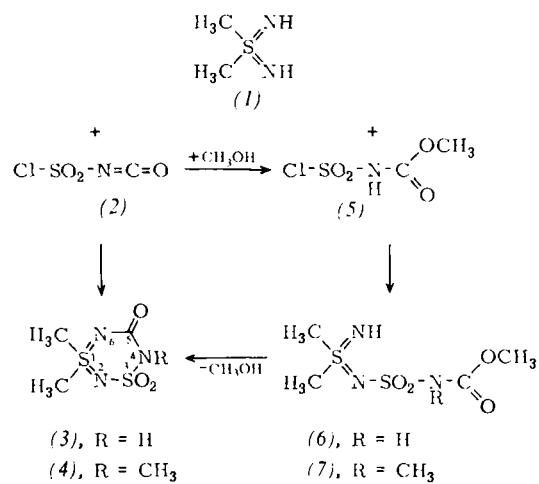
[17] H. K. Wiese, US-Pat. 2781395 (1957); Chem. Abstr. 51, 13913 (1957); D. Peter, J. Chem. Soc. 1959, 1761.

Darstellung von 1,1-Dimethyl-5-oxo-4,5-dihydro-1,3,2,4,6-thia(vi)-thiatriazin-3,3-dioxid aus S,S-Dimethyl-schwefeldiimid^[1]

Von Manfred Haake^[2]

Aus den Produkten der Umsetzung von Chlorsulfonylisocyanat (2) mit S,S-Dimethyl-schwefeldiimid (1)^[1,2] in Gegenwart von Triäthylamin konnte nach mehrfacher Reinigung in geringer Ausbeute der neuartige Heterocyclo 1,1-Dimethyl-5-oxo-4,5-dihydro-1,3,2,4,6-thia(vi)-thiatriazin-3,3-dioxid (3) erhalten werden.

Als günstiger erwies sich die Darstellung von (3) über einen Umweg. Dabei wurde (1) nach Zugabe von Triäthylamin mit dem N-Chlorsulfonylurethan (5), das aus (2) mit Methanol leicht zugänglich ist^[3] und mit Triäthylamin reaktive Zwischenstufen bildet^[4], zunächst zum N-Methoxycarbonylsulfamoyl-S,S-dimethyl-schwefeldiimid (6) kondensiert (Ausbeute 80%). Durch kurzzeitiges Erhitzen von (6) in siedendem DMF bildete sich (3) in fast quantitativer Ausbeute.



Die Verbindungen (3) und (6) sind gut wasserlöslich und können aufgrund der Gruppierung $-\text{SO}_2\text{---NH---CO---}$ als einbasige Säuren^[3] titriert werden. Der saure Charakter wird bestätigt durch die Umsetzung von (3) und (6) mit Diazomethan zu den N-Methylverbindungen (4) bzw. (7).

Die Struktur von (3), (4), (6) und (7) wurde durch Analysen, Molekulargewicht (Massenspektrum) sowie IR- und NMR-spektroskopische Daten gesichert (s. Tabelle).

Versuche, den Ester (7) in siedendem DMF in (4) zu überführen, gelangen nicht. Dieses läßt vermuten^[5], daß die leichte Kondensation von (6) zu (3) über einen Eliminierungs-Additions-Mechanismus unter Bildung einer Sulfonylisocyanat-Zwischenstufe verläuft.

	Fp (°C)	IR: v (cm ⁻¹) NH CO	NMR: δ (ppm) in [D ₆]-DMSO SO ₂ NH SNH S(CH ₃)	OCH ₃	NCI ₃
(3)	182 (Zers.)	3240 1667	11.2	3.70	-
(4)	190 (Zers.)	1656		3.75	3.13
(6)	172 (Zers.)	3320 1754 3010 1742	7 7	3.38 3.67	+
(7)	83	3290 1740	4.0	3.35	3.70 3.10

[*] Dr. M. Haake

Institut für Pharmazeutische Chemie
und Lebensmittelchemie der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 6