

Tabelle 1. Schmelzpunkte und charakteristische ¹H-NMR-Daten [a].

Verbindung	Fp [°C]	Vinyl-H: τ (J)	Benzhydryl-H: τ (J)	Methoxy-H; Methyl-H: τ (J)
(3a)	154–156	3.62 (15.5, 8.3) 4.26 (15.5)	5.39 (2.2) 5.85 (2.2)	6.40; 6.44
(6a)	108–109	—	5.48 (2.1) 5.95 (1.8)	6.48; 6.52
(3b)	100–102	3.62 (15.5, 8.5) 4.32 (15.5)	5.95 (2.0) 6.07 (2.1)	6.38; 9.14 (6.8)
(3c)		4.8–4.65 (m)	5.96 (2.0) 6.12 (2.2)	6.36; 9.14 (6.8)
(6b)	93	—	6.01 (1.6) 6.15 (2.0)	6.42; 9.19 (6.0)
(4b) (cis-)	140–142	4.9–5.1 (m)	5.34 (3.5) 6.16 (3.5)	6.35; 8.77 (7.2)
(7b) (cis-)		—	5.38 (3.5) 6.19 (3.5)	6.34; 8.96 (7.0)
(5b)	288	—	5.82 (1.5) 6.01 (2.0) 6.1 (2.2) [b] 6.1 (1.5) [b]	6.09; 8.6 (6.0) [b]
(9)	99 100 [8]	—	5.70 (2.6) 5.92 (2.1)	— —

[a] τ-Werte in CCl₄ mit TMS als internem Standard; Kopplungskonstanten in Hz; alle kristallinen Verbindungen ergaben zutreffende Elementaranalysen; die O/O-Übergänge der UV-Absorptionen liegen ausnahmslos zwischen 271 und 272 nm; zur weiteren Struktursicherung dienten IR-, MS- und Lumineszenz-Spektren.

[b] Kopplungskonstanten in CDCl₃ aus Entkopplungs- und Verschiebungsexperimenten mit Eu(fod)₃ sowie Eu(dpm)₃.

(9) kann von Copolymeren aus (1) und (8) im Vakuum abdestilliert werden: reproduzierbare Ausbeute 25 %.

Die Fluoreszenz von (1) in (8) ist 1.5mal schwächer, um 2.5 nm langwelliger und geringfügig breiter als in Benzol. Exciplex-Fluoreszenz ist nicht erkennbar.

Wie die Diels-Alder-Photoadditionen sind auch [4+2]-Photospaltungen von (3a, b, c) sowie (9) zurück in die Komponenten besonders begünstigt; sie sind schon bei –196 °C, d. h. ohne signifikante zusätzliche Aktivierung erreichbar.

Die Ergebnisse zeigen, daß sich photochemische Diels-Alder-Reaktionen zwanglos in die cyclovinylloge Reihe zweistufiger [2+2]-, [2+4]-, [4+4]-, usw. Vierzentrenadditionen^[6] einfügen und keine Sonderfälle sind. Sie finden ihre Grenzen offenbar an sterischen Effekten bei der Zwischenproduktbildung (z. B. keine signifikante Fluoreszenzlöschung und keine Photoaddition zwischen (1) und Stilben oder 1,2-Dichloräthylen)^[11] und erfordern die s-cis-Konformation des Diens schon vor der Lichtabsorption. Elektronische Effekte scheinen eine geringere Rolle zu spielen^[11]. So photoaddiert sich auch 1,3-Cyclohexadien an die 9,10-Stellungen von (1) zum [4+2]- (19 %; Fp = 155 °C) und [4+4]-Addukt (54 %; Fp = 198 °C) (vgl. hingegen^[13]), und anstelle von (8) läßt sich das elektronenreichere p-Vinylanisol (Bildung von (9) mit einem p-Anisylrest statt C₆H₅; Fp = 128 °C) einsetzen.

Eingegangen am 25. Februar,
in veränderter Form am 25. März 1975 [Z 221]

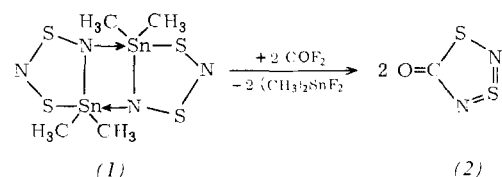
- [1] Vorgetragen auf der GDCh-Vortragstagung der Fachgruppe Photochemie in Konstanz, November 1974; G. Kaupp in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Thieme, Stuttgart, Bd. IV/5, im Druck; Angew. Chem. 84, 718 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 718 (1972); Chimia 25, 230 (1971); G. O. Schenck, J. Kuhls u. C. H. Krauch, Liebigs Ann. Chem. 693, 20 (1966).
- [2] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969); D. R. Arnold, L. B. Gillis u. E. B. Whipple, Chem. Commun. 1969, 918.
- [3] N. C. Yang u. J. Libman, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1405 (1972).
- [4] D. Bryce-Smith, Chem. Commun. 1969, 806.

- [5] N. D. Epitotis u. R. L. Yates, J. Org. Chem. 39, 3150 (1974).
- [6] G. Kaupp, Angew. Chem. 84, 259 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 313 (1972); Liebigs Ann. Chem. 1973, 844; Fortschr. Chem. Forsch., im Druck.
- [7] Wir danken Herrn Prof. J. F. M. Oth für die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren.
- [8] W. E. Noland, M. S. Baker u. H. I. Freeman, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2233 (1956).

5-Oxo-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazol – ein fünfgliedriges heterocyclisches Keton^[**]

Von Herbert W. Roesky und Erwin Wehner^[*]

Das dimere 5,5-Dimethyl-1,3λ⁴,2,4,5-dithiadiazastannol (1), erhältlich durch Umsetzung von Tetraschwefeltetranitrid mit Tris(trimethylstannyl)amin^[11], reagiert mit überschüssigem Carbonyldifluorid bei Raumtemperatur zu 5-Oxo-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazol (2) und Dimethylzinndifluorid.



Das cyclische Keton (2) ist der erste Vertreter einer neuen Verbindungsklasse, die nach dieser Methode leicht zugänglich geworden ist. Anstelle von COF₂ lassen sich auch andere Kohlenstoff-Bausteine mit dem Schwefel-Stickstoff-Fragment zum fünfgliedrigen Ring kondensieren. Phosgen reagiert mit (1) auf analoge Weise, jedoch ist die Trennung von (2) und Dimethylzinndichlorid schwierig.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky und E. Wehner
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
6 Frankfurt am Main 50, Niederurseler Hang

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die gelbe, kristalline Verbindung (2), $F_p = 40.5^\circ\text{C}$, ist im Vakuum bei Raumtemperatur sublimierbar. Sie wurde durch Elementaranalyse und durch das Massenspektrum charakterisiert: $m/e = 120$ Molekül-Ion (rel. Int. 12%), 92 M – CO (1), 78 M – NCO (25), 74 M – NS (1), 64 M – N₂CO (7), 46 M – NSCO (38), 32 M – N₂SCO (20), 28 M – S₂CO oder M – N₂S₂ (100). In CHCl₃ liegt (2) monomer vor (osmotrische Molekulargewichtsbestimmung: 128). Das IR-Spektrum zeigt als charakteristische starke Bande die CO-Valenzschwingung bei 1727 cm^{-1} ; übrige Absorptionen erscheinen in dem für SN-Schwingungen erwarteten Bereich.

Arbeitsvorschrift:

In die Suspension von 7.4 g (0.018 mol) $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}_2\text{N}_4\text{S}_4$ in 300 ml CCl₄ wird unter Rühren bei Raumtemperatur COF₂ eingeleitet (1 h). Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Aus dem Rückstand sublimieren im Ölpumpenvakuum bereits bei Raumtemperatur gelbe, quaderförmige Kristalle der Zusammensetzung N₂S₂CO; Ausbeute 1.75 g (48.7%).

Eingegangen am 28. April 1975 [Z 239]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 50661-48-8 / (2): 55590-17-5 / Carbonyldifluorid: 353-50-4 / Phosgen: 75-44-5.

[1] H. W. Roesky u. H. Wiezer, Angew. Chem. 85, 722 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 674 (1973).

Dreifach verklammerte helikale Triphenylmethan-Systeme^[**]

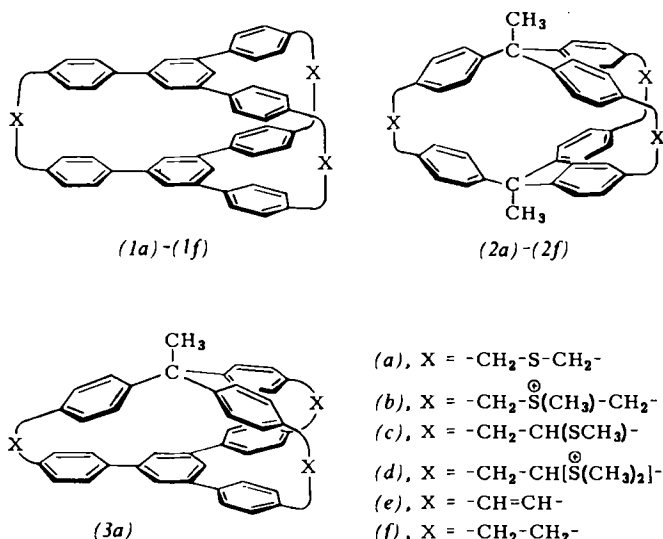
Von Fritz Vögtle und Gerd Hohner^[*]

In parallelen Ebenen aufeinandergepreßte Benzolringe lassen sich besonders gut im Bereich der Helicene^[1] und Cyclophane^[2] verwirklichen. Wir berichten in dieser Arbeit über Bemühungen, größere π -Systeme wie Triphenylbenzol und Triphenylmethan in „face to face“-Anordnung^[3,4] zu bringen. In diesem Zusammenhang war die Frage zu klären, ob durch Überbrückung des Triphenylmethan-Systems dessen Propellerkonformation fixiert werden kann, so daß ein chirales (helikales^[5]) Gerüst entsteht.

Ausgangspunkte unserer Synthesen sind die dreifach verbrückten Systeme (1a)–(3a). Analog dem früher von uns beschriebenen (1a)^[6], das wir zur Ausarbeitung der Reaktionsfolge (a) → (f) heranzogen, wurden (2a) und (3a) durch Umsetzung von 1,1,1-Tris-[4-(brommethyl)phenyl]äthan, $F_p = 199\text{--}200^\circ\text{C}$ ^[7], mit den entsprechenden Tris(mercaptomethyl)-Verbindungen nach der Verdünnungsmethode synthetisiert^[8].

Schwefelextrusion via S-Methylierung, Stevens-Umlagerung, erneute Methylierung und Eliminierung^[4] führen zu den gewünschten Trienen (1e) und (2e); (3e) konnte auf diesem Wege bisher nicht erhalten werden. Hydrierung mit H₂/Pt liefert die Kohlenwasserstoffe (1f) und (2f)^[9]. (2f) entsteht auch aus (2c) durch Entschwefelung mit Raney-Nickel.

Die beim Übergang von den Trisulfiden (a) zu den Trienen (e) eintretenden Strukturänderungen kommen in den ¹H-NMR-Spektren besonders deutlich zum Ausdruck (Abb. 1). Die Trithiaverbindung (2a) zeigt im Aromatenbereich erwart-



tungsgemäß ein geringfügig nach höherer Feldstärke verschobenes AA'BB'-System; hingegen werden für die entsprechenden Protonen des Triens (2e) zwei AA'BB'-Systeme gefunden, eines bei ungewöhnlich hoher Feldstärke (zentriert um $\delta = 5.84\text{ ppm}$), das andere in dem für aromatische Protonen üblichen Bereich. Ein symmetrischer Aufbau des Moleküls aus zwei spiegelbildlich ausgerichteten Triphenyläthan-Einheiten muß daher ausgeschlossen werden; vielmehr ist eine gegeneinander verschobene Anordnung der beiden in der Propellerform fixierten Triphenyläthan-Systeme anzunehmen, in der nur jeweils zwei – benachbarte – Protonen jedes Benzolrings (H_X und H_Y in Abb. 1) in den Anisotropiebereich des gegenüberliegenden Kerns geraten und damit bei typisch hoher

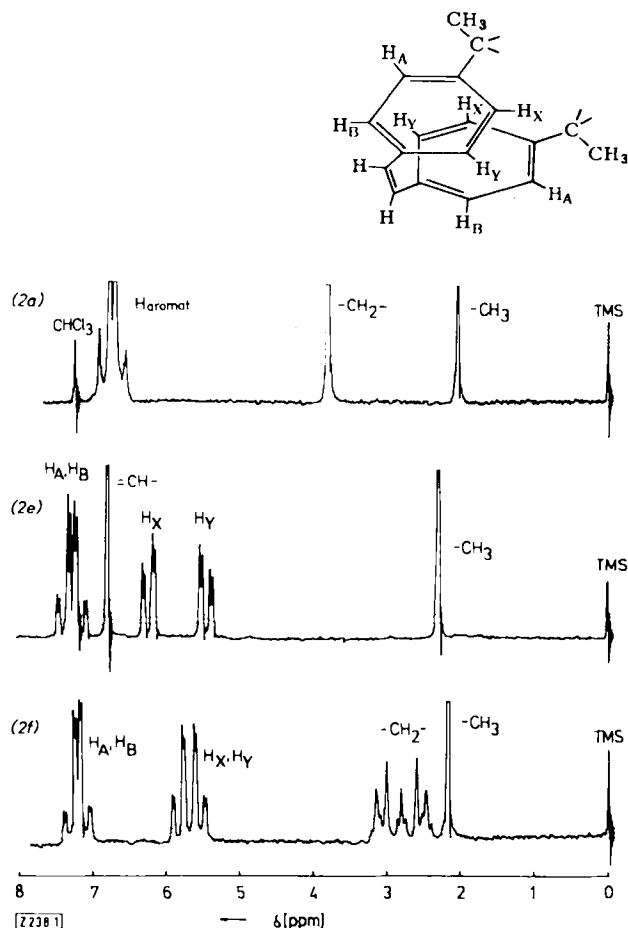


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren von (2a), (2e) und (2f) (in CDCl₃, 60 MHz).

[*] Prof. Dr. F. Vögtle [*] und Dipl.-Chem. G. Hohner
 Institut für Organische Chemie der Universität
 87 Würzburg, Am Hubland

[*] Korrespondenzautor.

[**] Auszugsweise vorgetragen in Basel am 7. Febr. 1975. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.