

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Überführung von Ammoniak- in Ketimin-Liganden – ein einfaches Syntheseprinzip für Ketimin-Komplexe^[1]

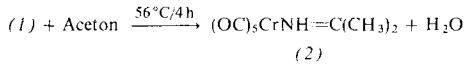
Von Dieter Sellmann und Ernst Thallmair^[*]

Komplexe mit Aldimin- oder Ketimin-Liganden $R^1R^2C=NH$ ($R^1, R^2 = H$, Alkyl oder Aryl) können aus Metallverbindungen und Ketiminien, Oximen, Diazoderivaten sowie auch anderen Stickstoffverbindungen dargestellt werden. Ausgehend von Ketiminien bleibt man dabei auf in Substanz isolierbare aromatische Ketimine, z. B. Diphenylmethanimin, beschränkt^[2]. Bisher nicht bekannt ist unseres Wissens die Kondensation von Ammoniak-Komplexen mit Carbonyl-Verbindungen:



Dieser Reaktion könnte im Hinblick auf die katalytische Luftoxidation von Ammoniak zu Hydrazin über Ketazin-Zwischenstufen Bedeutung zukommen: Ketazine, aus denen hydrolytisch Hydrazin freisetzbar ist, lassen sich durch Luftoxidation von Ketiminien herstellen^[3], die direkte Synthese der erforderlichen Ketimine aus freiem Ammoniak und Ketonen stößt hingegen auf Schwierigkeiten^[4].

Wir fanden nun eine einfache Synthese des Ketimingerüsts aus komplexgebundenem NH_3 und Ketonen: $(OC)_5CrNH_3$ (1) ergibt mit einem Überschuß von Aceton in Gegenwart eines Trocknungsmittels ($MgSO_4$) den Imin-Komplex (2)^[5] in 75 % Ausbeute.



(2) bildet sich auch schon bei Raumtemperatur, wobei Zusatz von Basen die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Wir nehmen daher an, daß an der Bildung von (2) das Anion von (1), $[(OC)_5CrNH_2]^-$, beteiligt ist.

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Sellmann und Dipl.-Chem. E. Thallmair
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

Das Reaktionsprinzip läßt sich auf andere aliphatische Ketone übertragen, z. B. erhält man aus (1) und Cyclohexanon nach 5 h bei 55 °C $(OC)_5CrNH=C_6H_{10}$ (3) in 78 % Ausbeute.

Bei der Kondensation niedriger aliphatischer Ketone wie Aceton mit freiem Ammoniak lassen sich keine Ketimine, sondern nur höhermolekulare Folgeprodukte isolieren^[4]. Die Bildung von (2) und (3) zeigt, daß sich bei der Verwendung komplexgebundenen Ammoniaks diese Kondensation auf der ersten Stufe anhalten läßt, da das in freiem Zustand instabile Ketimin-Gerüst durch die Komplexbildung stabilisiert wird.

Arbeitsvorschrift:

1.00 g (4.8 mmol) (1) werden in 30 ml Aceton zusammen mit 30 mg $KOCH_3$ und 2 g $MgSO_4$ 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Filtration und Einengen des Filtrats bleibt ein gelbes Öl zurück. Durch Chromatographie in Pentan/Toluol (1 : 1) bei -20°C an SiO_2 (Säule: 1 = 80, $\varnothing = 1.5$ cm; Merck-Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200 mm) werden daraus 0.89 g reines, kristallines (2) erhalten (75 %).

Eingegangen am 12. Juni 1975 [Z 269]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

CAS-Registry-Nummern:

(1): 15228-27-0 / (2): 28394-70-9 / (3): 28294-78-2 / Aceton: 67-64-1
Cyclohexanon: 108-94-1 / $MgSO_4$: 7487-88-9.

[1] Reaktionen an komplexgebundenen Liganden, 17. Mitteilung. Vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Düsseldorf, 9. 4. 1975. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 16. Mitteilung: D. Sellmann u. E. Kleinschmidt, Angew. Chem. 87, 595 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 571 (1975).

[2] A. Misra, T. Osa u. S. Koda, Bull. Chem. Soc. Jap. 41, 373 (1968).

[3] Vgl. Th. Kauffmann, Angew. Chem. 86, 321 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 291 (1974).

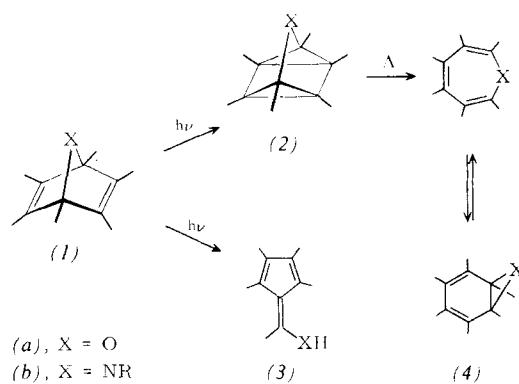
[4] Vgl. S. Patai: The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. Wiley-Interscience, London 1970, S. 61.

[5] E. O. Fischer u. L. Knauß, Chem. Ber. 103, 1262 (1970).

7-Oxanorbornadien – 3-Oxaquadricyclan^[**]

Von Horst Prinzbach und Horst Babsch^[*]

Die Synthese von 3-Oxa- (2a) und 3-Azaquadricyclanen (2b) und damit von Oxepinen (4a)^[1a] bzw. Azepinen (4b)^[1b] aus 7-Oxa- (1a) bzw. 7-Azanorbornadienen (1b) blieb wegen

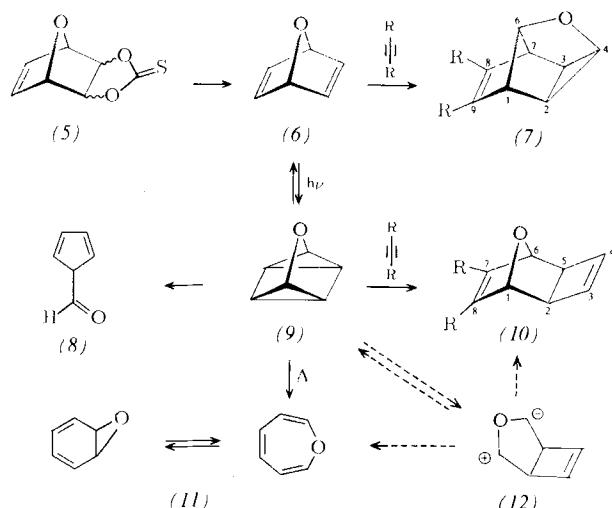


[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. H. Babsch
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Dr. H. Fritz danken wir für die ^{13}C -NMR, Herrn Dr. W. J. Richter für einige MS-Messungen.

Fehlens der unsubstituierten 7-Heteronorbornadiene auf spezifisch substituierte Derivate beschränkt. Dadurch konnten grundlegende mechanistische Fragen im Zusammenhang mit den Photoreaktionen (1) → (2) + (3)^[2], den Cycloadditionen an (2) und den Isomerisierungen (2) → (4) nicht abschließend geklärt werden. Für das Oxa-Grundgerüst (6), von Interesse auch in der Inosit-Chemie^[3], haben wir jetzt einen präparativ brauchbaren Zugang eröffnet.

Das Gemisch der *exo*- und *endo*-Thiocarbonate (5) ist aus Furan und Vinylencarbonat^[4a] über eine Verseifungsstufe und Umsetzung mit *N,N'*-Thiocarbonyldiimidazol gut zugänglich^[4b]. Der Abbau nach Corey-Winter^[5] zu (6) wird zwar durch den konkurrenzierenden Retro-Diels-Alder-Zerfall zu Furan und Dioxolenthion^[4b] kompliziert; beim Erhitzen in überschüssigem Triäthylphosphit auf 110°C (Totalumsatz nach ca. 120 h) ist (6) jedoch gegenüber Furan im Verhältnis von ca. 3:1 begünstigt (bei 150°C ca. 1:4). (6) wird destillativ abgetrennt und durch Filtration über eine kurze SiO₂-Säule gereinigt [ca. 60% Ausbeute, farblose Flüssigkeit, Kp = 129°C; ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.91 (m, 4H), 4.55 (m, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 144.7 (C-2(3,5,6)), 82.5 ppm (C-1(4)); MS: m/e = 94 (M⁺), 68 (M⁺ - C₂H₂)].



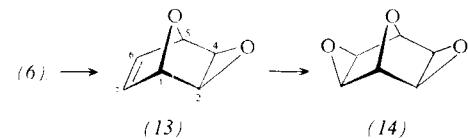
Bei Belichtung in Gegenwart von Aceton (λ > 280 nm (Pyrexgefäß)) geht (6) rasch und vollständig die [2π + 2π]-Cycloaddition zum 3-Oxaquadricyclan (9) ein; die für Derivate von (6) bei sensibilisierter Anregung bedeutsame Di-π-methanumlagerung [letztlich zu (8) oder dessen Tautomeren]^[2] ist nicht nachweisbar (¹H-NMR-, DC-Kontrolle). Das als farblose Flüssigkeit (Kp ca. 50°C/50 Torr) isolierte (9) [¹H-NMR (C₆D₆): τ = 5.83 (m, 2H), 8.49 (m, 4H); ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 62.4 (C-2(4)), 16.3 ppm (C-1(5,6,7))] ist erwartungsgemäß säurelabil und isomerisiert z. B. beim Erhitzen in CDCl₃ langsam zum Tautomerengemisch (8). In Gegenwart von Silbertetrafluoroborat (C₆H₆, 20°C) ist diese Umlagerung nach wenigen Minuten komplett. Bei Ausschluß von Säure, z. B. beim Erhitzen in Benzol, stabilisiert sich (9) thermisch konkurrenzfrei zum Benzoloxid/Oxepin (11)^[6]. Mit einer vorläufigen ¹H-NMR-spektrometrisch ermittelten Halbwertszeit von ca. 25 min bei 100°C (Benzol) ist die Isomerisierung deutlich rascher als im Falle des 1,5-Dicarbonsäureesters (t_{1/2} (100°C, Benzol) ca. 174 min)^[1a], der Substituenteneinfluß somit verschieden von dem in der isocyclischen Reihe^[7]. Die 2σ → 2π-Spaltung zu (6), als dritte Möglichkeit der Isomerisierung wird quantitativ durch Zusatz des Komplexes PdJ₂[(C₆H₅)₃Sb]₂ (Benzol, 20°C) erreicht.

Mit Dienophilen liefert (6) glatt die [2 + 2 + 2]-Addukte, z. B. mit Acetylendicarbonsäureester (ADM) bei 100°C (7), dessen Struktur u. a. durch ¹H-NMR-Vergleich [(CDCl₃), τ = 5.30 (st, 4-H, J_{2,4} = 3.8, J_{4,6} ≈ 0.8 Hz), 5.78 (m, 6-H,

J_{1,6} ≈ 2.5 Hz), 6.20 (s, 2OCH₃), 6.95 (m, 1(7)-H), 8.15 (m, 2(3)-H)] mit analogen 5-Methylen-tetracyclen^[8] gesichert ist.

Bei der Umsetzung von (9) mit ADM bestätigt sich, daß Addition erst im Temperaturbereich der Thermolyse zu (11) eintritt; in überschüssigem ADM gewinnt man zwischen 80 und 100°C zu etwa gleichen Anteilen den Tricyclus (10) [¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.71 (s, 3(4)-H), 5.18 (s, 2(5)-H), 6.19 (s, 2OCH₃), 7.10 (s, 1(6)-H)] und das bekannte [4 + 2]-Addukt des Benzoloxids (11)^[6], wobei wahrscheinlich – Thermolyse und Addition über das Ylid (12)^[1a, 9] führen.

Die Brauchbarkeit von (6) als Synthon in der Inositchemie^[3] sei mit der Oxidation durch *m*-Chlorperbenzoësäure belegt. Beim 1:1-Molverhältnis (CDCl₃, Na₂HPO₄, 0°C) wird selektiv das *exo*-Epoxid (13) [¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.49



(s, 6(7)-H), 5.28 (s, 1(5)-H), 6.19 (s, 2(4)-H)], bei Überschuß an Persäure quantitativ das *exo,exo*-Bisepoxid (14) [1,2:3,6:4,5-Trisanhydro-*cis*-inosit, farblose Nadeln, Fp = 118°C, ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.53 (s, 2H), 6.50 (s, 4H)] erhalten. Dessen MS-Zerfalls muster entspricht weitgehend dem des isomeren *cis*-Trioxa-tris-*σ*-homobenzols (*cis*-, Benzoltrioxid)^[10].

Eingegangen am 5. August 1975 [Z 294]

CAS-Registry-Nummern:

exo-(5): 56648-90-9 / *endo*-(5): 56648-91-0 / (6): 6569-83-1 / (7): 56598-50-6 / (8): 56598-51-7 / (9): 16151-91-0 / (10): 6568-11-2 / (11): 1488-25-1 / (11) Tautomer: 291-70-3 / (13): 56648-92-1 / (14): 56598-52-8 / Furan: 110-00-9 / Vinylencarbonat: 872-36-6 / *N,N'*-Thiocarbonyldiimidazol: 6160-65-2.

- [1] a) W. Eberbach, M. Perroud-Argüelles, H. Achenbach, E. Druckrey u. H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 54, 2579 (1971); R. K. Bansal, A. W. McCulloch, P. W. Rasmussen u. A. G. McInnes, Can. J. Chem. 53, 138 (1975); b) H. Prinzbach, G. Kaupp, R. Fuchs, M. Joyeux, R. Kitzing u. J. Markert, Chem. Ber. 106, 3824 (1973); zit. Lit.
- [2] D. Stusche u. H. Prinzbach, Chem. Ber. 106, 3817 (1973).
- [3] H. Prinzbach, R. Keller u. R. Schwesinger, Angew. Chem. 87, 626 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 632 (1975), zit. Lit.; vgl. C. R. Kowarski u. S. Sarel, J. Org. Chem. 38, 117 (1973).
- [4] a) M. S. Newman u. R. W. Addor, J. Am. Chem. Soc. 77, 3789 (1955); b) W. K. Anderson u. R. H. Dewey, ibid. 95, 7161 (1973).
- [5] E. J. Corey u. R. A. E. Winter, J. Am. Chem. Soc. 85, 2677 (1963).
- [6] E. Vogel, W. A. Böll u. H. Günther, Tetrahedron Lett. 1965, 609.
- [7] D. S. Kabakoff, J.-C. G. Büntli, J. F. M. Oth, W. B. Hammond u. J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc. 97, 1510 (1975).
- [8] H. Prinzbach, W. Auge u. M. Basbudak, Chem. Ber. 106, 1822 (1973).
- [9] E. Haselbach u. H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta 57, 472 (1974).
- [10] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 990 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 942 (1972).

cis- und trans-Vinylendisulfoniumsalze^[**]

Von Heinz Braun und Anton Amann^[*]

Während einige Vinylendiphosphoniumsalze schon beschrieben wurden^[11], sind entsprechende Disulfoniumsalze unseres Wissens bisher unbekannt. Wir berichten hier über die Synthese von *cis*- und *trans*-Vinylendisulfoniumsalzen.

Die *cis*-Dithioäther (1)^[12] ergeben in Dichlormethan mit Oxoniumtetrafluoroboraten (2) im Molverhältnis 1:1 bei

[*] Dr. H. Braun und A. Amann
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

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