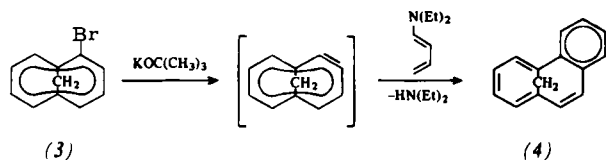


–35°C). Die Ausbeute an (4) (blaßgelbe Nadeln, Fp=47 bis 48°C) beträgt 20%.



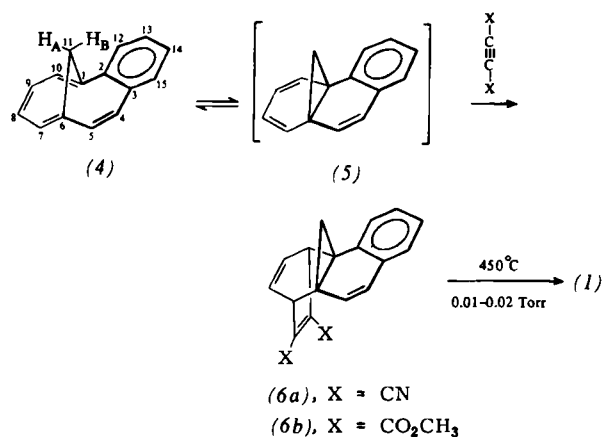
Das ^1H -NMR-Spektrum (100 MHz; $[\text{D}_6]$ -Aceton) von (4) ist zwar relativ komplex, doch gestatten es die Kopplungsverhältnisse sowie ein Vergleich mit den Spektren der 5,7,10-Trideuterioverbindung^[3] und des Phenanthrens, die Resonanzsignale wie folgt zuzuordnen: $\tau = 2.96$ (H_4), 2.67 (H_5), 3.01 (H_7), 2.74 (H_8 , H_9), 2.66 (H_{10}), 1.66 (H_{12}), 2.50 (H_{13}), 2.45 (H_{14}), 2.15 (H_{15}), 8.62 ($\text{H}_{11\text{B}}$) und 10.06 ($\text{H}_{11\text{A}}$); $J_{4,5} = 11.05$ Hz, $J_{11\text{A},11\text{B}} = 9.0$ Hz^[4].

Aus den ^1H -NMR-Daten und dem ^{13}C -NMR-Spektrum ergeben sich keine Anhaltspunkte für ein Gleichgewicht zwischen (4) und seinem Norcaradien-Valenztautomer (5).

Die für den [10]Annulen-Ring von (4) aufgrund der Benzo-Anellierung vorauszusehende Schwächung des diamagnetischen Ringstroms findet ihren sichtbarsten Ausdruck in den Resonanzen der Brücken-Protonen, denn diese sind gegenüber denen im 1,6-Methano[10]annulen^[5] um 1.9 bzw. 0.5 ppm nach niedrigerem Feld verschoben. Subtilere NMR-Befunde, wie die relativ große vicinale Kopplungskonstante $J_{4,5}$, die Relation $\tau(\text{H}_7) > \tau(\text{H}_8)$ ^[5] und die Differenz in den chemischen Verschiebungen der Brücken-Protonen [$\tau(\text{H}_{11\text{A}}) \gg \tau(\text{H}_{11\text{B}})$] machen sogar wahrscheinlich, daß die π -Bindungen im [10]Annulen-Ring weitgehend gemäß der Cycloheptatrien-Grenzstruktur (4) lokalisiert sind.

Im Einklang mit der aus dem NMR-Spektrum gefolgerten π -Elektronenstruktur reagiert (4) bereits in siedendem Benzol (3 Std.) mit Dicyanacetylen, wobei praktisch quantitativ das von (5) abgeleitete Addukt (6a) entsteht [farblose Kristalle, Fp=183 bis 184°C (aus Ethanol)]; Acetylendicarbonsäure-dimethylester liefert bei 120°C in Benzol (10 Std.) (6b), Fp=147 bis 148°C (aus *n*-Hexan).

Die Addukte (6a) und (6b) zerfallen einheitlich und vollständig zu 1H-Cyclopropa[a]naphthalin (1) und Phthalodinitril bzw. Phthalsäure-dimethylester, wenn sie bei 450°C und 0.01 bis 0.02 Torr in einem 40 cm langen Quarzrohr (ϕ 5 mm) pyrolysiert werden. Nach Chromatographie an Aluminiumoxid (Brockmann) mit Pentan (Argon-Atmosphäre; –20°C) und Kristallisation aus Pentan bei –78°C erhält man (1) in perlmutt-glänzenden farblosen Blättchen vom Fp=19 bis 20°C (teilweise Polymerisation oder Zersetzung); Ausbeuten: 68% aus (6a), 83% aus (6b)^[6].



Das ^1H -NMR-Spektrum (60 MHz; CCl_4 ; –20°C) von (1) zeigt ein komplexes Multipllett bei $\tau = 2.00$ bis 2.76 (6 aromati-

sche Protonen), in dem sich ein AB-System bei $\tau = 2.32$ (H_3) und 2.57 (H_2) mit $J_{2,3} = 6.9$ Hz ausmachen läßt, und ein Singulett bei $\tau = 6.58$ (CH_2 -Protonen). Das Spektrum entspricht insbesondere in dem Befund, daß die Protonen des dem Dreiring benachbarten Benzolkerns im Bereich aromatischer Protonen absorbieren^[1], dem des Isomers (2). Da außerdem $J_{2,3}$ größenordnungsmäßig mit der vicinalen Kopplung $J_{1,2}$ (8.28 Hz) des Naphthalins^[7] übereinstimmt, ist bei (1) eine signifikante Bindungsfixierung ebenso unwahrscheinlich wie bei (2).

Unabhängig hiervon rechtfertigt es das UV-Spektrum von (1), den Kohlenwasserstoff als Naphthalin-Derivat aufzufassen. Auch die übrigen Spektren dokumentieren mehr die nahe Verwandtschaft von (1) und (2), als daß sie durch die Ringspannung bedingte anomale Bindungsverhältnisse enthielten.

Mit (2) und Cyclopropabenzol hat (1) schließlich die Eigenschaft gemeinsam, daß der Dreiring unter dem katalytischen Einfluß von H^+ - oder Ag^+ -Ionen an einer der beiden CH_2 -C-Bindungen solvolytisch gespalten wird.

Eingegangen am 23. Juli 1976 [Z 505]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 277-43-0 / (3): 15825-92-0 / (4): 13352-41-5 /
(6a): 60084-53-9 / (6b): 60084-54-0 /
N,N-Diethyl-1,3-butadienylamin: 14958-13-5 /
Dicyanacetylen: 1071-98-3 /
Acetylendicarbonsäure-dimethylester: 762-42-5.

- [1] W. E. Billups u. W. Y. Chow, J. Am. Chem. Soc. 95, 4099 (1973).
- [2] E. Vogel, W. Grimme u. S. Korte, Tetrahedron Lett. 1965, 3625.
- [3] 5,7,10-Trideuterio-2,3-benzo-1,6-methano[10]annulen wurde aus 2,5,7,10-Tetradeterio-1,6-methano[10]annulen (E. Vogel, Special Publication 21, 113, The Chemical Society, London 1967) auf dem gleichen Wege wie (4) dargestellt.
- [4] Über die NMR-Spektren von 2,3-Benzo-1,6-methano[10]annulen (4) und 3,4-Benzo-1,6-methano[10]annulen (R. Schäfer, Dissertation, Universität Köln 1974) wird gemeinsam mit H. Günther und H. Schmickler an anderer Stelle ausführlich berichtet.
- [5] H. Günther, Z. Naturforsch. 20b, 948 (1965).
- [6] Eine andere Synthese von (1) gelang gleichzeitig K. Grohmann, Department of Chemistry, Hunter College, New York (persönliche Mitteilung).
- [7] J. B. Pawliczek u. H. Günther, Tetrahedron 26, 1755 (1970).

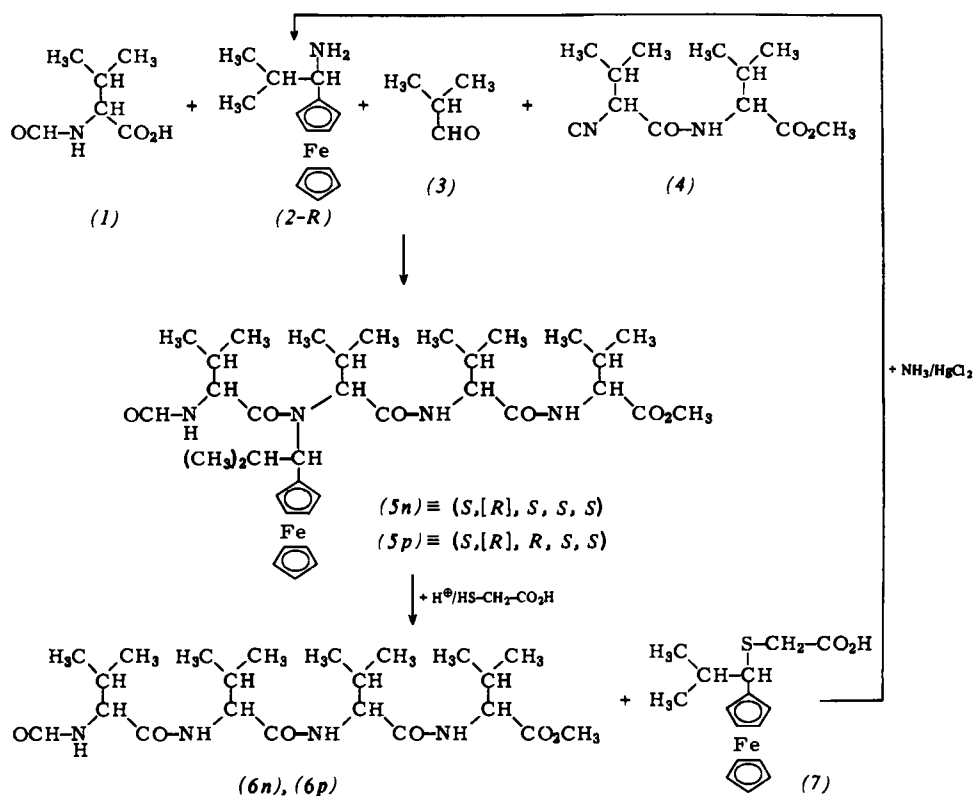
Synthese eines isomerenfreien Tetravalin-Derivates durch stereoselektive Vier-Komponenten-Kondensation und exponentielle Selektivitätsverstärkung

Von Reinhard Urban, Gerhard Eberle, Dieter Marquarding, Dieter Rehn, Hendrik Rehn und Ivar Ugi^[*]

Wir haben gemäß der in ^[1] beschriebenen Variante der Vier-Komponenten-Kondensation *N*-Formyl-L-valin (1) mit (*R*)-1-Ferrocenyl-2-methylpropanamin (2-*R*), 2-Methylpropanal (3) und *N*-(2-Isocyano-3-methylbutanoyl)-L-valin-methylester (4) umgesetzt. Dabei bilden sich die diastereomeren Produkte (5*n*) und (5*p*) im Verhältnis 91.2:8.8. Die Stereoselektivität läßt sich durch Zusatz von zwei Moläquivalenten Tetraethylammonium-*N*-formyl-L-valinat (siehe Arbeitsvorschrift) verbessern: das Mengenverhältnis (5*n*):(5*p*) steigt auf 98.5:1.5.

(5*n*) und (5*p*) können durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Ethylacetat (20:1) oder durch Umkristallisieren aus Petrolether/Chloroform (10:1) getrennt werden. Eine besonders wirksame Reindarstellung von (5*n*) gelingt

[*] Dr. R. Urban, Dipl.-Chem. G. Eberle, Dr. D. Marquarding, Dr. D. Rehn, H. Rehn und Prof. Dr. I. Ugi
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2



durch selektive Acidolyse des Gemisches von (5n) und (5p), die auf eine exponentielle Selektivitätsverstärkung der Vier-Komponenten-Kondensation hinausläuft: (5p) wird durch Trifluoressigsäure und Thioglykolsäure in Dichlormethan^[2] etwa 230mal rascher zu (6p) gespalten als (5n) zu (6n) (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Selektive Acidolyse von (5n) + (5p) = 98.1 : 1.5 mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan bei 20°C.

| Dauer [min] | Verlust an (5n) [%] | Verhältnis (5n) : (5p) nach der Acidolyse |
|-------------|---------------------|---|
| 2 | 0.1 | 98.8 : 1.2 [a] |
| 10 | 0.5 | 99.5 : 0.5 [a] |
| 28 | 1.2 | 99.93 : 0.07 [b] |
| 85 | 4.2 | 99.98 : 0.02 [c] |

[a] Gravimetrisch bestimmt.

[b] Durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie bestimmt.

[c] (5p) ließ sich im Produkt durch Dünnschicht-Chromatographie, Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie und Vergleich der spezifischen Drehwerte nicht mehr nachweisen [Empfindlichkeitsgrenze aller Methoden etwa 0.02 % (5p) im Gemisch mit (5n)].

Die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen $c_{n,t}$ und $c_{p,t}$ von (5n) bzw. (5p) wird durch die Gleichungen (a) und (b) beschrieben [$c_{n,0}$ und $c_{p,0}$ = Anfangskonzentrationen, k_n und k_p = Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Acidolyse].

$$c_{n,t} = c_{n,0} \cdot e^{-k_n \cdot t} \quad (a)$$

$$c_{p,t} = c_{p,0} \cdot e^{-k_p \cdot t} \quad (b)$$

Mit $k_p/k_n = x = 230$ und $\tau = t/t_{1/2,n}$ [wobei $t_{1/2,n}$ = „Halbwertszeit“ von (5n) = 1500 min] folgt daraus Gleichung (c).

$$c_{n,\tau}/c_{p,\tau} = (c_{n,0}/c_{p,0}) \cdot 2^{(x-1) \cdot \tau} \quad (c)$$

Der Selektivitätsverstärkungsfaktor

$$V = 2^{(x-1) \cdot \tau}$$

steigt für $x > 1$ und $\tau \geq 0$ mit zunehmender Reaktionsdauer steil und unbegrenzt an, und es wird durch Abbruch der Acidolyse im richtigen Zeitpunkt möglich, das Isomer (5n) nach Abtrennung von (6p) und (7) in extrem hoher Reinheit zu gewinnen. Das Verfahren erinnert an die Erzeugung optisch aktiver Verbindungen aus Racematen durch Umsetzungen, die ein Enantiomer rascher verbrauchen.

(6n) erhält man aus isoliertem (5n) durch erneute Acidolyse in Gegenwart von Thioglykolsäure. Die asymmetrisch induzierende Aminkomponente (2-R) wird aus (7) resynthetisiert.

Arbeitsvorschriften

Synthese von (5n) und (5p): 2.57 g (10 mmol) (2-R) werden in 20 ml wasserfreiem Ether gelöst und bei 20°C mit 0.8 g (11 mmol) frisch destilliertem (3) versetzt. Entstehendes Wasser wird mit einem Molekularsieb (4 Å) entfernt. Nach 2 h wird im Vakuum eingengt und der Rückstand in 500 ml wasserfreiem Methanol gelöst.

Bei -78°C werden nacheinander langsam und unter Rühren die in 200 ml wasserfreiem Methanol gelöste Isocyanidkomponente (4) (2.4 g = 10 mmol) sowie zusammen in 300 ml wasserfreiem Methanol gelöst 1.45 g (10 mmol) (1) und 5.5 g (20 mmol) Tetraethylammonium-N-formyl-L-valinat eingetropft. Man läßt 35 h bei -78°C reagieren, gießt das Gemisch in 500 ml Wasser, extrahiert mit Ether, wäscht die Etherphase mit 3proz. wäßriger Weinsäure-Lösung, 0.5 N wäßriger NaOH und Wasser und engt im Vakuum ein. Ausbeute an (5n) + (5p): 43 %. Trennung von (5n) und (5p) durch Chromatographie an Kieselgel 60 (Merck; 70 bis 230 mesh) mit Dichlormethan/Ethylacetat (20:1). - (5n): Fp = 163 bis 164°C, $[\alpha]_D^{20} = +152.1^\circ$ (c = 1.3, C₂H₅OH), $[\alpha]_D^{20} = +298.7^\circ$. - (5p): Fp = 165°C, $[\alpha]_D^{20} = +412.7^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +671.8^\circ$ (c = 1.7, C₂H₅OH).

Selektive Acidolyse von (5p): 0.5 g des Gemisches von (5n) und (5p) werden in 20 ml Dichlormethan gelöst, bei 20°C mit 0.8 ml Trifluoressigsäure und sofort danach mit 5 g Thioglykolsäure versetzt. Man läßt bei 20°C stehen. Zur Beendigung der Acidolyse versetzt man das Gemisch mit gesät-

tigter wäßriger NaHCO₃-Lösung, extrahiert mit Ether, wäscht den Extrakt mehrmals mit Wasser und engt im Vakuum ein. Als Rückstand verbleibt das noch nicht acidolytisch gespaltene (5n) oder bei kurzen Reaktionszeiten ein an (5n) angereichertes Gemisch von (5n) und (5p).

Acidolyse von (5n): Man verfährt wie für das Gemisch von (5n) und (5p) beschrieben und läßt so lange reagieren, bis dünnschichtchromatographisch kein (5n) mehr nachweisbar ist. Die Lösung wird mit Wasser extrahiert, der Extrakt neutralisiert und mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Beim Eindampfen des Dichlormethan-Extraktes im Vakuum hinterbleibt (6n) mit einer auf (5n) bezogenen Ausbeute von 92%. $F_p = 176^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -47.2^\circ$, $[\alpha]_{346}^{20} = -52.0^\circ\text{C}$ ($c = 0.2$, C₂H₅OH).

Eingegangen am 19. Juli 1976 [Z 521]

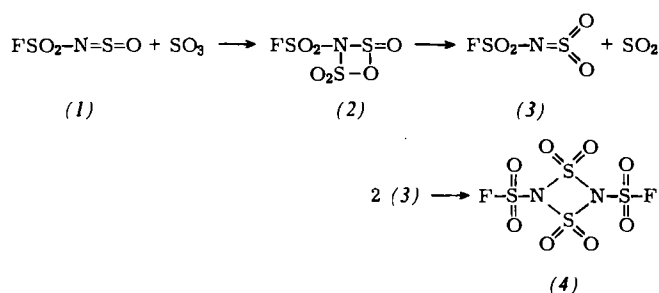
[1] R. Urban u. I. Ugi, Angew. Chem. 87, 67 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 61 (1975).

[2] G. Eberle u. I. Ugi, Angew. Chem., im Druck.

Eine neue SN-Ringverbindung: 1,1,3,3-Tetraoxo-2,4-difluorsulfonyl-cyclodiazaz-λ⁶-thian^[**]

Von Klaus-Dieter Schmidt, Rüdiger Mews und Oskar Glemser^[*]

N-(Fluorsulfonyl)schwefeloxidimid (1)^[1] reagiert mit Schwefeltrioxid zum cyclischen Endprodukt (4). Aufgrund der Ergebnisse anderer Untersuchungen^[2] nehmen wir an, daß diese Reaktion in Analogie zur Bildung von Sultonen verläuft. Im Gegensatz zur Reaktion von FCONSF₂ mit SO₃^[2b], bei der das β-Sulton isoliert werden konnte, zerfällt das Sulton (2) sofort unter Abspaltung von Schwefeldioxid, das IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Das Primärprodukt (3), formal ein Derivat des Sulimids, scheint als Monomer nicht beständig zu sein; es dimerisiert sofort zu (4).



Zusammensetzung und Struktur der Verbindung sind durch Elementaranalyse, die charakteristischen Fragmente im Massenspektrum und durch IR- sowie Ramanspektren gesichert. (4) ist eine wasserklare, an der Luft stark nebelbildende Flüssigkeit ($F_p + 16.5^\circ\text{C}$), die mit organischen Verbindungen heftig reagiert. Beim Erwärmen tritt oberhalb 30°C Zersetzung ein.

(FSO₂NSO₂)₂ repräsentiert einen neuen Typ der sehr seltenen viergliedrigen SN-Ringsysteme. Schon länger bekannt sind das planare^[3] S₂N₂^[4] und seine Additionsverbindungen S₂N₂·2A und S₂N₂·A (A = SbCl₅, BCl₃)^[5]. Wenig sicher ist die Existenz von S₂N₂·R₂ (R = *tert*-Butyl)^[6]. (F₃C-S=N)₂ ist nur schwierig und in sehr geringen Mengen darstellbar^[7].

[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dipl.-Chem. K.-D. Schmidt und Dr. R. Mews Anorganisch-chemisches Institut der Universität Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Vom Typ (RNSO₂)_n kennt man neben dem von uns jetzt gefundenen viergliedrigen Ring mit $n = 2$ noch höhergliedrige Ringe mit $n = 3$ oder 4 (R = CH₃ etc.)^[8] sowie mit $n = 6$ in (HNSO₂)₆^[9].

1,1,3,3-Tetraoxo-2,4-difluorsulfonyl-cyclodiazaz-λ⁶-thian (4)

Alle Arbeiten wurden in sorgfältig vorgetrockneten Glasgeräten unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt.

Zu 120.8 g (0.833 mol) FSO₂NSO₂ werden unter Eiskühlung 66.7 g (0.833 mol) stabilisiertes SO₃ getropft, und unter Rühren erwärmt man langsam auf Raumtemperatur. Im Verlauf einiger Tage kondensieren in der Schutzfalle 49.8 g SO₂. Nach N₂-Druckfiltration des Reaktionsgemisches sammelt sich bei der Vakuum-Tieftemperaturkondensation der flüssigen Phase das Produkt (4) in einer auf -20°C gekühlten Falle. Durch mehrmalige Destillation erhält man 107.9 g (0.34 mol; 80%) der reinen Verbindung.

IR-Spektrum (aufgenommen mit CaF₂-Platten, da KBr- und NaCl-Platten mit der Substanz reagieren; kapillarer Film) [cm⁻¹]: 1490 sst, 1450 sst, 1330 s, 1230 sst, 1205 sst. – Raman-Spektrum [cm⁻¹]: 1482 s (br), 1445 s (br), 1372 ss, 1263 sst, 1247 s, 1218 s, 915 ss, 847 s (br), 832 s, 803 s (br), 659 sst, 576 s, 541 s, 517 ss, 472 s, 454 s, 432 s, 383 s, 338 sst, 324 s, 278 st, 261 m, 216 st, 179 s, 135 s. – Massenspektrum (m/e): 322 M⁺ (16%), 161 FSO₂NSO₂ (100%), 142 SO₂NSO₂ (20%), 83 FSO₂ (58%), 67 SOF (10%), 64 SO₂ (49%), 48 SO (20%), 46 NS (5%). – ¹⁹F-NMR-Spektrum: δ_{SF} = -58.7 ppm (rel. CFCl₃ ext.).

Eingegangen am 7. April, ergänzt am 6. Mai 1976 [Z 507]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 16829-30-4 / (4): 60153-70-0 / SO₃: 7446-11-9.

- [1] H. W. Roesky, Angew. Chem. 79, 724 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 711 (1967).
- [2] a) R. Mews, Dissertation, Universität Göttingen 1970; b) K.-D. Schmidt, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1973.
- [3] J. R. Warn u. D. Chapman, Spectrochim. Acta 22, 1379 (1966); G. W. Schuelle u. R. G. Parr, J. Am. Chem. Soc. 94, 8974 (1972); R. Adkins, R. Dell u. A. G. Turner, J. Mol. Struct. 31, 403 (1976).
- [4] M. Goehring u. D. Vogt, Naturwissenschaften 40, 482 (1953); Z. Anorg. Allg. Chem. 285, 181 (1956).
- [5] R. L. Patton u. W. L. Jolly, Inorg. Chem. 8, 1389, 1392 (1969); R. L. Patton u. K. N. Raymond, ibid. 8, 2426 (1969).
- [6] D. A. Clements, US-Pat. 3365495 (1968).
- [7] E. Benseler u. A. Haas, Chem.-Ztg. 95, 757 (1971).
- [8] J. Haiduc: The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Part II. Wiley-Interscience, New York 1970, S. 960.
- [9] H. A. Lehmann, W. Schneider u. R. Hiller, Z. Anorg. Allg. Chem. 365, 157 (1969).

Pentacarbonyl-diethylamino-fluorcarben-chrom^[1]

Von Ernst Otto Fischer, Willi Kleine und Fritz Roland Kreißl^[**]

Analog zur Darstellung von Pentacarbonyl-diethylamino-chlorcarben-chrom^[2] wollten wir durch Einleiten von Bortrifluorid in eine Lösung von Pentacarbonyl-diethylaminoethoxycarben-chrom (1)^[3] einen ersten Fluorcarbenkomplex synthetisieren, konnten als Reaktionsprodukt jedoch zunächst nur Pentacarbonyl-diethylaminocarben-chrom-tetrafluoroborat (2) in dunkelroten, luft- und wärmeempfindlichen Kristallen isolieren. Durch Umsetzung dieser Verbindung mit Tetraäthylammoniumfluorid erhielten wir schließlich doch hellgelbes, ebenfalls kristallines Pentacarbonyl-diethylamino-fluorcarben-chrom (3), $F_p = 40^\circ\text{C}$.

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. W. Kleine und Dr. F. R. Kreißl Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität Arcisstraße 21, D-8000 München 2