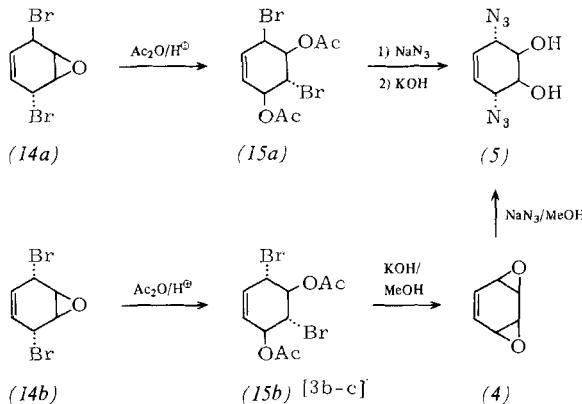


von der mittleren Ringebene 0.02 Å –, während das als Olefin aufgefaßte (9) in einer Twist-Konformation vorliegt [Mittelwert der Ring-Bindungswinkel bei (1) und (11) bzw. bei (9): 135 bzw. 125°]. Beim Übergang von (9) zu (1) und (11) läßt sich ein Trend zur Angleichung der Bindungslängen im 1,4-Dihydro-1,4-diazocin-System erkennen^[12], doch ist dieser nicht so stark ausgeprägt, wie man angesichts der Einebnung des Ringes hätte erwarten können.

Eingegangen am 12. März,
in geänderter Fassung am 5. Juli 1979
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 335 a]

- [1] B. A. Hess, L. J. Schaad, J. Am. Chem. Soc. 95, 3907 (1973); S. Inagaki, Y. Hirabayashi, ibid. 99, 7418 (1977).
 [2] H. Prinzbach, M. Breuninger, B. Gallenkamp, R. Schwesinger, D. Hunkler, Angew. Chem. 87, 350 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 348 (1975).
 [3] a) E. Vogel, H.-J. Altenbach, D. Cremer, Angew. Chem. 84, 983 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 935 (1972); b) H.-J. Altenbach, E. Vogel, ibid. 84, 985 (1972) bzw. 11, 937 (1972); c) E. Vogel, H.-J. Altenbach, E. Schmidbauer, ibid. 85, 862 (1973) bzw. 12, 838 (1973); d) zu einem natürlich vorkommenden *syn*-Benzoldioxid/1,4-Dioxocin-System siehe D. B. Borders, J. E. Lancaster, J. Org. Chem. 39, 435 (1974).
 [4] E. Vogel, E. Schmidbauer, H.-J. Altenbach, Angew. Chem. 86, 818 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 736 (1974). – Die erste Synthese eines einfachen 1,4-Dithiocins, des 6-Acetoxy-Derivats, erfolgte über eine Achtring-Vorstufe. Die Verbindung ist nicht planar und hat keinen aromatischen Charakter: H. J. Eggelte, F. Bickelhaupt, Tetrahedron 33, 2151 (1977); H. J. Eggelte, F. Bickelhaupt, B. O. Loopstra, ibid. 34, 3631 (1978).
 [5] Über eine unabhängige Synthese von (1) berichten M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, H. Fritz, H. Prinzbach, J. J. Daly, P. Schönholzer, Angew. Chem. 91, 1030 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 12 (1979).
 [6] (5) ist auch aus (15a) [3b, c] durch Reaktion mit Natriumazid in 2-Methoxyethanol bei 100°C und Verseifung des gebildeten Acetats mit methanolischem Kaliumhydroxid erhältlich (Ausb. 79%). Dieser zusätzliche Weg zu (5) wertet die Synthese von (1) und seiner *N,N*'-Disubstitutionsprodukte entscheidend auf, da nunmehr beide durch NBS-Bromierung von 1,2-Epoxy-4-cyclohexen entstehenden Stereoisomere (14a) und (14b) genutzt werden können:



Die Umwandlung von (5) in (1) (über *syn*-Benzoldiimin) durch Reaktion mit Phosphanen [Y. Ittah, Y. Sasson, I. Shahak, S. Tsaroor, J. Blum, J. Org. Chem. 43, 4271 (1978)] ist möglich, erwies sich in unseren Händen jedoch nicht als praktischer Weg.

- [7] L. Horner, A. Gross, Justus Liebigs Ann. Chem. 591, 117 (1955); W. S. Mungall, G. L. Greene, G. A. Heavner, R. L. Letsinger, J. Org. Chem. 40, 1659 (1975).
 [8] $^1\text{H-NMR}$ [(CD_3)₂SO]: $\delta = 6.16$ (s, H-2,3), 6.70 und 5.34 (AA'XX'-System mit $J_{36}=9.29$, $J_{46}=10.70$, $J_{57}=0.47$, $J_{58}=0.29$ Hz, H-5,8 und H-6,7); $^{13}\text{C-NMR}$ [(CD_3)₂SO]: $\delta = 99.8$ (C-2,3), 112.0 (C-5,8) und 90.3 (C-6,7). Die relativ geringen Unterschiede dieser Daten im Vergleich zu denen der Stammverbindung (1) deuten darauf hin, daß sich bei (10) die Schwerpunkte der negativen Ladung an den beiden Stickstoffatomen befinden.
 [9] A. G. Anastassiou, Top. Nonbenzenoid Aromat. Chem. 1, 1 (1973); A. V. Kemp-Jones, S. Masamune, ibid. 1, 121 (1973).
 [10] Kristalldaten von (1): triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 6.965(2)$, $b = 12.124(2)$, $c = 15.076(6)$ Å, $\alpha = 85.77(2)$, $\beta = 103.33(3)$, $\gamma = 106.65(2)$ °, $Z = 8$, $\rho_{\text{exp}} = 1.19$, $\rho_{\text{ber}} = 1.21$ g/cm³; Nonius-CAD4, 2133 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.047$. – (11): monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 6.711(2)$, $b = 23.565(5)$, $c = 9.888(1)$ Å, $\beta = 100.92(3)$ °, $Z = 4$, $\rho_{\text{exp}} = 1.07$, $\rho_{\text{ber}} = 1.092$ g/cm³; Nonius-CAD4, 2086 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.053$. – (9): monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9.449(2)$, $b = 5.618(1)$, $c = 21.562(3)$ Å, $\beta = 98.25(1)$ °, $Z = 4$, $\rho_{\text{exp}} = 1.55$, $\rho_{\text{ber}} = 1.55$ g/cm³; Nonius-CAD4, 1772 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.050$.

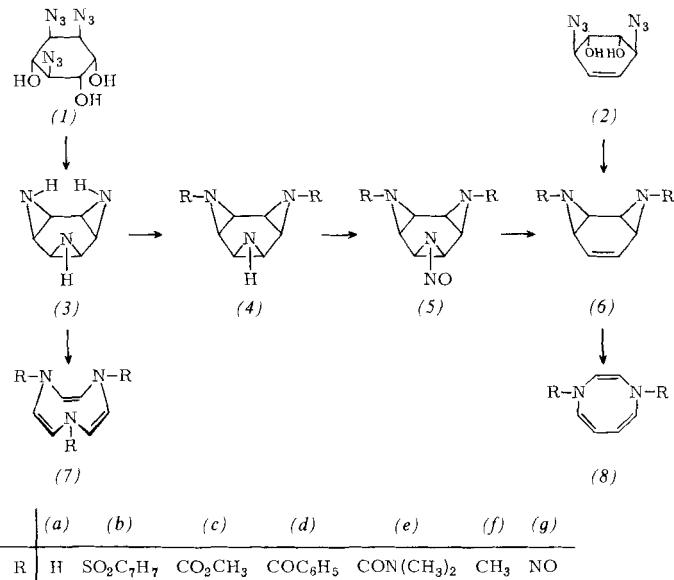
[11] Aus der Gegenwart eines delokalisierten 10π -Elektronensystems in (11) folgt, daß die SiN-Bindung in Analogie zu den Verhältnissen beim Trimethylsilylpyrrol [J. Nagy, P. Hencsei, E. Gergö, Z. Anorg. Allg. Chem. 367, 293 (1969)] nur schwach ausgeprägten $d_{\pi}p_{\pi}$ -Charakter hat.

- [12] Vgl. hierzu die einander weitgehend angeglichenen CC-Bindungslängen im Pyrrol [4. Gossauer: Die Chemie der Pyrrole. Springer-Verlag, Berlin 1974, S. 7].

1,4-Dihydro-1,4-diazocin; *N*-Substitution und Struktur („Aromatizität“)^[**]

Von Manfred Breuninger, Bernd Gallenkamp, Klaus-Helmut Müller, Hans Fritz, Horst Prinzbach, John J. Daly und Peter Schönholzer^[*]

Über die Synthese des *cis*-„Benzoltriaimins“ (3) aus dem *chiro*-Triazidocyclohexantriol (1)^[1a] und die Synthese *N,N*'-disubstituierter *cis*-„Benzoldiimine“ (6) aus (3) sowie über die Cycloreversionsreaktionen zu den 1*H*-4,7-Dihydro-1,4,7-triazoninen (7) bzw. 1,4-Dihydro-1,4-diazocinen (8) haben wir schon berichtet^[1b]. Für das Ringgerüst in (8) war ein bestimmender Einfluß der *N*-Substituenten (R) auf Geometrie



und Elektronendichtheverteilung („Aromatizität“) konstatiert worden: die Dimethylverbindung (8f) ist planar/diatrop, die Amide (8b) und (8c) sind getwistet/nicht diatrop. Wie angekündigt^[1b], wurde diese für größere Azaannulene typische^[1b,2], doch selten so ausgeprägte Beziehung zwischen Substitution und Molekülstruktur durch Synthese der Stammverbindung (8a), ihres Dianions (9) sowie weiterer Derivate untermauert^[3].

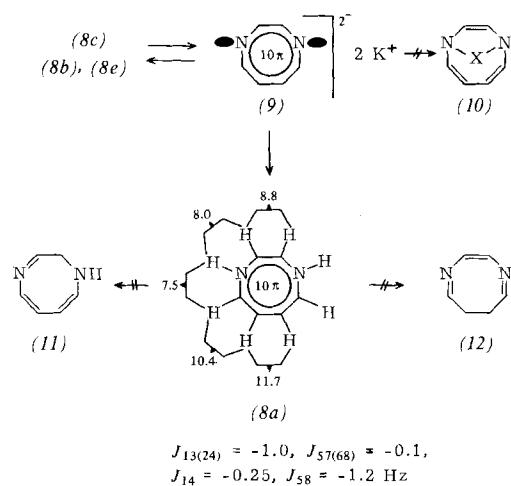
Unsubstituiertes (6a) und (8a) waren nach dem im Formelschema skizzierten – auf die Isolierung der labilen Diimine (6) (E_a für das stabilste Derivat (6b) 23.2 ± 0.5 kcal/mol)

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. M. Breuninger, Dr. B. Gallenkamp, Dipl.-Chem. K.-H. Müller, Prof. Dr. H. Fritz
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg
Dr. J. J. Daly, P. Schönholzer
Hoffmann-La Roche & Co. AG
CH-4002 Basel (Schweiz)

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

ausgerichteten – Weg nicht zugänglich. Bei Versuchen einer selektiven Mononitrosierung des durch H-Brücken stabilisierten Triimins (3)^[4] (zu (5a)) erhielten wir praktisch nur Benzol (u. a. aus (5g)). (8a) wurde deshalb durch Alkoholyse des Bisurethans (8c) (Methanol/Natriummethanolat) oder vorzugsweise über das Dianion von (9) (Kalium-*tert*-butylalkoholat, -60°C) hergestellt^[5]. Das praktisch quantitativ gebildete Dikaliumsalz (9) zersetzt sich rasch an der Luft, ist aber unter Schutzgas haltbar und z. B. in wasserfreiem $[\text{D}_6]$ -Dimethylsulfoxid mit tiefbrauner Farbe löslich. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gleicht dem der Derivate (8b)–(8f), nur daß die beiden Multipletts für 5(8)- und 6(7)-H ($\delta=6.72, 5.33$) keine Feinaufspaltung erkennen lassen; die Kopplungskonstanten ($J_{56(78)} \approx 14$, $J_{57(68)} \approx 0.1$, $J_{58} \approx 1.5$, $J_{67} \approx 9$ Hz) sind deshalb nur Näherungswerte. Einwirkung von Wasser, Toluolsulfinsäureanhydrid oder Dimethylcarbamoylchlorid im Überschuß auf eine bei -60°C bereitete Lösung von (9) in Tetrahydrofuran führt quantitativ zu (8a), (8b) bzw. (8e). Eine *N,N'*-Überbrückung (Phosgen, Thiophosgen, Sulfinylchlorid, Sulfonylchlorid) zu (10) oder Oxidation (I_2) von (9) zu 1,4-Diazocin gelangen hingegen bisher nicht.

Das in farblosen Kristallen isolierbare (8a) ist nur in Lösung sehr sauerstoffempfindlich; es zersetzt sich oberhalb 150°C unter Braufärbung ohne zu schmelzen, läßt sich aber bei ca. $60^{\circ}\text{C}/2$ Torr sublimieren. Wie auch bei (8f) ist das Molekülion [$m/e=108$ (44%)] ziemlich stabil und fragmentiert bevorzugt zum Pyridinium-Ion [$m/e=80$ (100%)]. Das Elektronenspektrum [$\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN})=282$ (sh, $\epsilon=24560$), 263 (6550), 254 (sh, 5920)] ist in Lage, Intensität und Strukturierung der längstwelligen Absorptionsbande dem des Cyclooctatetraen-Dianions^[6] ähnlich.



- lichung geht auf eine freundliche Absprache (28. 5. 79) mit Prof. *E. Vogel* zurück, der ein Manuskript mit einschlägigen Ergebnissen vorbereitet hatte: *H.-J. Altenbach, H. Stegelmeier, M. Wilhelm, B. Voss, J. Lex, E. Vogel*, *Angew. Chem. 91*, 1028 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18*, Nr. 12 (1979).
- [4] *U. Drück, W. Littke*, *Acta Crystallogr. B 35*, 1905 (1979).
- [5] Keine Vorteile brachte der sich an die Synthese von (3) aus (1) anlehrende alternative Zugang über das Diazidocyclohexendiol (2) nach dem Verfahren von *Blum* et al. [*J. Org. Chem. 43*, 4271 (1978)]; *K.-H. Müller*, Teil der Dissertation, Universität Freiburg 1980.
- [6] *P. G. Farrell, S. F. Mason*, *Z. Naturforsch. B 16*, 848 (1961).
- [7] *R. Schweißinger*, Dissertation, Universität Freiburg 1978.
- [8] (8a): triklin, $P\bar{1}$, $Z=8$, $a=12.138(4)$, $b=15.080(6)$, $c=6.982(2)$ Å, $\alpha=76.53(3)$, $\beta=73.31(3)$, $\gamma=86.75(3)$ °; (8c): orthorhombisch, $Pna2_1$, $Z=8$, $a=15.905$, $b=8.902$, $c=15.388$ Å; (8e): orthorhombisch, $Fdd2$, $Z=16$, $a=49.449$, $b=15.732$, $c=6.803$ Å.
- [9] a) *J. C. Paul, S. M. Johnson, L. A. Paquette, J. H. Barrett, R. J. Haluska*, *J. Am. Chem. Soc. 90*, 5023 (1968); *H. J. Lindner, B. v. Gross*, *Chem. Ber. 105*, 434 (1972); b) *A. Gossauer*: *Die Chemie der Pyrrole*, Springer, Berlin 1974, S. 7.
- [10] *E. A. Jauregui, F. H. Ferretti, C. A. Ponce*, *Rev. Latinoam. Quim. 6*, 13 (1975); *S. Inagaki, Y. Hirabayashi*, *J. Am. Chem. Soc. 99*, 7418 (1977).
- [11] Vgl. die Röntgen-Strukturanalyse des 6-Acetoxy-1,4-dithiocins: *H. J. Eggelte, F. Bickelhaupt, B. O. Loopstra*, *Tetrahedron 34*, 3631 (1978).

NEUE BÜCHER

Physicochemical Applications of Gas Chromatography. Von *R. J. Laub* und *R. L. Pecsok*. John Wiley & Sons, New York 1978. 300 S., \$ 33.00.

Die Gaschromatographie hat sich in den etwa 30 Jahren ihres Bestehens einen unangefochtenen Platz in der Analytik erobern können. Daß sie sich darüber hinaus auch zur Bestimmung vieler physikalisch-chemischer Daten eignet, ist bisher eigentlich nur Experten näher bekannt. Dies liegt an den meist schwierigen theoretischen Grundlagen dieser Verfahren sowie an der weit verstreuten Originalliteratur zu diesem Gebiet. Eine zusammenfassende Darstellung fehlt bisher; im wesentlichen existieren hier nur einige Review-Artikel.

Das vorliegende Buch ist geeignet, diese Lücke schließen zu helfen. In zehn Kapiteln werden die chromatographischen Bestimmungsmethoden für viele physikalisch-chemische Größen behandelt (Verteilungsquotienten; Virialkoeffizienten; Lösungsenthalpien, Aktivitätskoeffizienten; Komplexbildung; Adsorptionsisothermen, Adsorptionsenthalpien, Oberflächengrößen; Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen; Diffusionskoeffizienten etc.). Die physikalisch-chemischen Beziehungen sind ausführlich abgeleitet und erläutert; die Darstellung ist hierbei durchaus anspruchsvoll und setzt solide Kenntnisse voraus. Einen unschätzbaren Vorteil des Buches bieten die mehr als 1600 Zitate aus der Originalliteratur bis 1975 (vereinzelt bis 1976).

Das Buch kann allen an theoretischen Grundlagen und Präzisionsmeßmethoden interessierten Analytikern und Physikochemikern empfohlen werden, die hier elegante Lösungen für sonst schwer zu bewältigende Meßprobleme finden können. Als Lehrbuch für Studenten ist das Buch nicht geeignet.

G. M. Schneider [NB 487]

Luminescence Spectroscopy. Herausgegeben von *M. D. Lumb*. Academic Press, New York 1978. IX, 375 S., geb. \$ 49.75.

Das Buch besteht aus fünf voneinander unabhängigen Beiträgen: 1. Inorganic Luminescence (*G. F. Imbush*, 92 S.), 2. Organic Luminescence (*M. D. Lumb*, 56 S.), 3. Luminescence Instrumentation (*T. D. S. Hamilton, I. H. Munroe, G. Walker*, 90 S.), 4. Magnetic Effects in Organic Molecular Spectroscopy (*N. E. Geacintov, C. E. Swenberg*, 60 S.), 5. Magneto-optical Investigations of Recombination Radiation in Inorganic Crystals (*B. C. Cavenett*, 70 S.).

Der Herausgeber schreibt im Vorwort: „The subject of luminescence spectroscopy has in recent years been divided into the two specific areas of organic luminescence and inorganic luminescence. This monograph attempts to merge these two areas within the common ground of experimental physics. The aim of this monograph is to provide sufficient theoretical and experimental groundwork for experi-

mental physicists, chemists, or biologists entering this field for the first time to grasp the essentials of luminescence spectroscopy“. Gemessen an diesen Zielen muß man das Buch als mißlungen betrachten. Die Autoren der Beiträge 1, 2, 4 und 5 haben nicht den geringsten Versuch gemacht, organische und anorganische Lumineszenz als Teilgebiete einer übergeordneten Disziplin darzustellen. Nicht einmal die Beiträge 1 und 5 sowie 2 und 4 sind aufeinander abgestimmt. Ich beschränke mich im folgenden auf die Diskussion der Beiträge 2, 3 und 4, die meinem Arbeitsgebiet entsprechen.

Der 2. Beitrag wirkt wie eine mißlungene Kurzfassung des Buches „Photophysics of Aromatic Molecules“ von *J. B. Birks*. Er enthält viele Ungenauigkeiten und Fehler. Nur ein Beispiel sei angeführt: Die Strukturformel von Azulen (S. 117) enthält einen Sechsring und einen Fünfring, und im Text (S. 115) wird tatsächlich nur der Fünfring als besonderes Merkmal des Azulens erwähnt. Ich halte diesen Beitrag für völlig überflüssig, weil das gleiche Thema von anderen Autoren schon wesentlich besser behandelt worden ist.

Der 3. Beitrag wird der Zielsetzung des Buches noch am ehesten gerecht. Für einen Anfänger auf dem Gebiet der Lumineszenz-Spektroskopie ist er aber vermutlich nicht ausführlich genug. Dem Fortgeschrittenen dagegen kann man die Lektüre dieses Beitrags wegen des guten Überblicks über die experimentellen Methoden und der fachkundigen Diskussion von möglichen Fehlerquellen bei Lumineszenz-Untersuchungen nur empfehlen.

Der 4. Beitrag ist eine überarbeitete Fassung des Artikels „Exciton Interactions in Organic Solids“ in „Organic Molecular Photophysics“ (Herausgeber: *J. B. Birks*). Er befaßt sich mit dem Einfluß eines äußeren Magnetfelds auf die paarweise Wechselwirkung von Triplettextitonen in Molekülkristallen und ist eine gute Einführung in dieses Spezialgebiet.

Bernhard Nickel [NB 488]

Chemisorption of Gases on Metals. Von *F. C. Tompkins*. Academic Press, London 1978. XII, 370 S., geb. £ 16.80.

Ausgelöst durch die Vielfalt neuer Methoden hat sich die Untersuchung der Wechselwirkung von Gasen mit Metall-Oberflächen seit etwa einem Jahrzehnt stürmisch entwickelt. Betrachtet man die Literaturverzeichnisse mancher Publikationen, so könnte man sogar den Eindruck gewinnen, das ganze Gebiet hätte vor wenigen Jahren überhaupt noch nicht existiert, was natürlich falsch ist.

Tompkins, einer der Altmeister dieses Faches, macht den begrüßenswerten Versuch, in einer knapp gehaltenen Monographie das gesamte Gebiet einschließlich der modernen Entwicklung zu besprechen; das ist ihm allerdings nicht durchweg mit gleichem Erfolg gelungen. Am meisten stört der uneinheitliche Aufbau, die Art, wie theoretische Grundlagen und experimentelle Aspekte angeordnet sind. (In die-