

Sammet, Vorlesung „Aromatische Zwischenprodukte“, Universität Frankfurt, Wintersemester 1978/1979; vgl. hierzu *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 9, S. 499 f., Verlag Chemie, Weinheim 1975; K. Weissmerl, H. J. Arpe: *Industrielle Organische Chemie*, 2. Aufl., S. 329, Verlag Chemie, Weinheim 1978.

- [2] U. Stein, Dissertation, Universität Frankfurt 1980; P. Rittmeyer, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1981, und zit. Lit.; vgl. auch J. Giordan, H. Bock, *Chem. Ber.* 115 (1982), im Druck, zit. Lit.
- [3] Zur Erzeugung von Schwefel- und Silicium-Radikalkationen vgl. z. B. a) H. Bock, G. Brähler, D. Dauplaise, U. Henkel, J. Meinwald, W. Schulz, R. Schlecker, D. Seebach, A. Semkow, U. Stein, *Chem. Ber.* 113 (1980) 289, 3280; 114 (1981) 2622, 2632; b) H. Bock, W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 9.
- [4] So läßt sich 3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-dithiet aus Hexafluor-2-butin und Schwefeldampf synthetisieren [Strukturbestimmung: J. L. Hencher, Q. Sheng, D. G. Tuck, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 899] und mit konz. H_2SO_4 zum Radikalkation oxidieren [G. A. Russel, R. Tanikoga, E. R. Talaty, *ibid.* 94 (1971) 6125, zit. Lit.].

$\text{S}_6\text{N}_5\text{O}_4$, eine Verbindung mit cyclischem Radikalkation S_3N_2^+ und cyclischem Anion $\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_4^-$ in getrennten Stapeln**

Von Herbert W. Roesky*, Michael Witt,

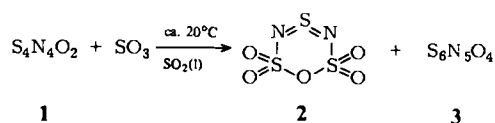
Jürgen Schimkowiak, Martin Schmidt,

Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick

Professor Klaus Weissmerl zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Reaktion von Tetraschwefeltetranitrid mit Schwefeltrioxid oder anderen Lewis-Säuren entstehen in der Regel 1:1-Addukte^[1]. In diesen Verbindungen ist ein Stickstoffatom von S_4N_4 an das elektrophile Zentrum des Reaktionspartners gebunden. Die Struktur des Edukts S_4N_4 (mit allen vier Stickstoffatomen in einer Ebene) ändert sich dabei zu einer Sattelkonformation, in der die Schwefelatome annähernd ein Quadrat bilden; die transannuläre Schwefel-Schwefel-Wechselwirkung im S_4N_4 wird dabei aufgehoben.

Läßt man hingegen das *S,S*-Dioxid $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ ^[4a] 1 mit SO_3 im Molverhältnis 1:2 in flüssigem SO_2 reagieren, so entsteht neben dem bekannten $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}_5$ ^[4b] 2 (80%) auch die neue Verbindung $\text{S}_6\text{N}_5\text{O}_4$ 3 (20%).



Die grünscharzen Kristalle von 3 sind extrem empfindlich gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit; sie lassen sich nicht ohne Zersetzung wieder in Lösung bringen.

Wie die Röntgen-Strukturanalyse [monokliner Einkristall, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$, $a = 700.7(3)$, $b = 1216.8(4)$, $c = 1154.2(3)$ pm, $\beta = 103.61(2)^\circ$; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 1140 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, $R = 0.0611$, $R_w = 0.0563$] ergab, setzt sich 3 aus dem Radikalkation S_3N_2^+ und dem Anion $\text{S}_3\text{N}_3\text{O}_4^-$ zusammen (Fig. 1). Die Strukturen des Kations^[5] sowie des Anions^[8] mit jeweils anderen Gegenionen sind bereits bekannt. In 3 liegen nun getrennte Stapel dieser Ionen nebeneinander vor.

Die Kationen sind in 3 als locker gebundene zentrosymmetrische Dimere enthalten: Zwei $\text{S} \cdots \text{S}$ -Abstände von

294.7 pm zwischen jeweils zwei Radikalkationen sind deutlich kürzer als der van-der-Waals-Abstand von 350 pm.

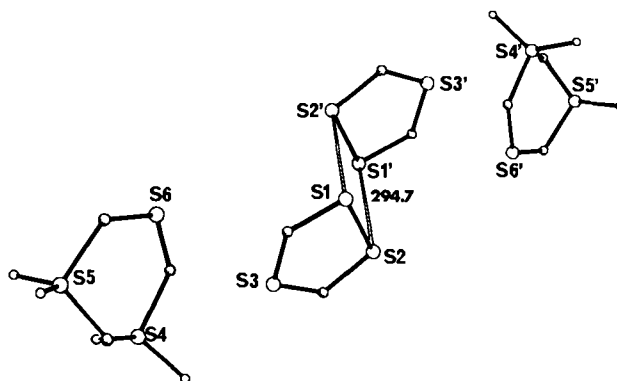


Fig. 1. Struktur der Verbindung 3 im Kristall. Die wichtigsten Abstände betragen (pm, Standardabweichungen in Klammern): $\text{S1}-\text{S2}$ 215.4(3), $\text{S1(2)}-\text{N1(2)}$ 159.8 (Mittelwert), $\text{N1(2)}-\text{S3}$ 157.8 (Mittelwert); $\text{N4(5)}-\text{S6}$ 154.3 (Mittelwert), $\text{N4(5)}-\text{S4(5)}$ 167.6 (Mittelwert), $\text{N3}-\text{S4(5)}$ 158.7 (Mittelwert), $\text{S4(5)}-\text{O1(2,3,4)}$ 142.8 (Mittelwert).

Der strukturelle Aufbau von 3 mit Radikaleigenschaften könnte als Modell für die Synthese von Elektronenleitern aus Nichtmetallen dienen.

Eingegangen am 8. Februar 1982 [Z 145]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1273-1280

[1] A. Gieren, C. Hahn, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 447 (1978) 179.

[4] a) H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen, T. Müller, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2695; b) E. Rodek, N. Amin, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 457 (1979) 123.

[5] B. Krebs, G. Henkel, S. Pohl, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* 113 (1980) 226.

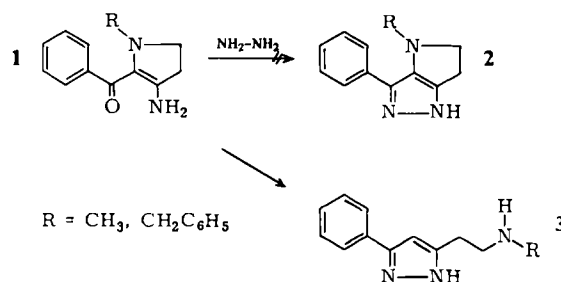
[8] H. W. Roesky, W. Grosse Böwing, I. Rayment, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 735.

Ungewöhnliche Reaktion von Hydrazin mit β -Aminovinylnketonen

Von Rudolf Kunstmann* und Erich F. Paulus

Professor Klaus Weissmerl zum 60. Geburtstag gewidmet

Für die Bildung von Pyrazolen aus β -Aminovinylnketonen oder 1,3-Dicarbonylverbindungen und Hydrazin oder Hydrazin-Derivaten gibt es zahlreiche Beispiele^[1]. Unerwartet war deshalb, daß 3-Amino-2-benzoyl-4,5-dihydropyrrole 1 mit überschüssigem Hydrazin nicht zu den gewünschten 1,4,5,6-Tetrahydro-pyrrolo[3,2-c]pyrazolen 2, sondern zu 5-(2-Aminoethyl)-3-phenyl-1H-pyrazolen 3 reagieren.



[*] Dr. R. Kunstmann, Dr. E. F. Paulus
Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. M. Witt, J. Schimkowiak, M. Schmidt, Dr. M. Noltemeyer, Prof. Dr. G. M. Sheldrick
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG, Frankfurt am Main, unterstützt.

^1H -NMR- und Massenspektroskopie ermöglichten keine eindeutige Unterscheidung zwischen den potentiellen Strukturisomeren von **3**. Die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse an **3**, $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, bestätigte den Strukturvorschlag.

Die Bilanz der Reaktion von **1** mit Hydrazin zeigt, daß bei der Bildung von **3** ein Reduktionsschritt beteiligt ist: pro mol **1** wird im Verlaufe der Reaktion 1/2 mol Stickstoff freigesetzt. Ob intermediär **2** entsteht, ist noch nicht geklärt.

Arbeitsvorschrift

2 mL Hydrazinhydrat, 15 mL Ethanol und 2.78 g (10 mmol) **1**, $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, werden 2 h unter Rückfluß erhitzt. Man verdünnt mit Wasser, extrahiert mit Essigester, trocknet die organische Phase und engt sie ein. Es verbleibt ein Öl, das aus Isopropylalkohol kristallisiert und anschließend in das Hydrochlorid umgewandelt wird; Ausbeute 1.9 g (63%) **3** · HCl, $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Fp} = 213\text{--}215^\circ\text{C}$. – Analog wird **3**, $\text{R} = \text{CH}_3$, als Dioxalat in 55% Ausbeute erhalten; $\text{Fp} = 187^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 139]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1265–1272

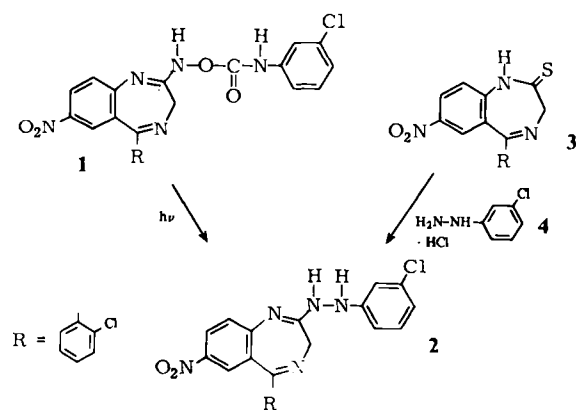
[1] A. N. Kost, I. I. Grandberg, *Adv. Heterocycl. Chem.* 6 (1966) 358.

Lichtinduzierte Decarboxylierung von Carbamoyloxyamino-Verbindungen

Von Gregory M. Shutske und Manfred Förstch*

Professor Klaus Weissmehl zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Suche nach neuen angstlösenden Verbindungen fanden wir Carbamoyloxyamino-1,4-benzodiazepine mit interessantem Wirkprofil^[1], die sich aber teilweise im Licht langsam zersetzen. So ist z. B. beim Nitroderivat **1** in fester Form im Sonnenlicht eine leichte und mit der Belichtungszeit zunehmende Orangefärbung zu beobachten.



Im Dünnschichtchromatogramm des Gemisches war eine neue Verbindung nachweisbar. Das MS-Spektrum (m/z 239 (M^+)) ließ eine lichtinduzierte CO_2 -Abspaltung vermuten. Der Beweis, daß es sich beim Zersetzungsprodukt um **2** handelt, gelang durch Synthese von **2** aus dem bekannten Thion **3**^[2] und 3-Chlorphenylhydraziniumchlorid **4**.

[*] Dr. M. Förstch
Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80

Dr. G. M. Shutske
Hoechst-Roussel Pharmaceuticals Inc., Somerville NJ (USA)

Lichtinduzierte Decarboxylierungen von Carbamoyloxyamino-Verbindungen waren bisher nicht bekannt. Die thermische Decarboxylierung von in situ gebildeten 2-Ethoxycarbonyloxyamino-1,4-benzodiazepinen zu 2-Amino-3-ethoxy-1,4-benzodiazepinen wurde kürzlich beschrieben^[3].

Arbeitsvorschrift

2: 3.3 g (10 mmol) **3**^[2] in 20 mL Dimethylformamid werden bei 50°C mit 1.8 g (10 mmol) **4** und 2.0 g (24 mmol) NaHCO_3 versetzt. Nach 1 h Rühren bei 50°C und nach DC-Kontrolle wird das Öl mit CH_2Cl_2 /Wasser extrahiert; die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und am Rotationsverdampfer im Vakuum eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Silicagel; $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (9:1)) erhält man 0.5 g analysenreines **2**, orangefarbene Nadeln, Zersp. = $159\text{--}160^\circ\text{C}$ (Isopropylalkohol)^[4].

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 138]

[1] M. Förstch, H. Gerhards, Dtsch. Pat.-Anm. 3021 107 (1980), Hoechst.

[2] J. B. Hester, A. D. Rudzik, B. V. Kamdar, *J. Med. Chem.* 14 (1971) 1078.

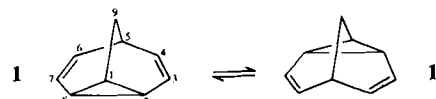
[3] H. G. Schecker, G. Zinner, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 313 (1980) 926.

[4] $R_f = 0.69$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (9:1)); ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 4.5$ (s, 2H), 6.6–8.4 (m, 11H), 8.9 (s, NH), 9.7 (s, NH); IR (KBr): 1575, 1595, 1615 cm^{-1} ; UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 275$ nm ($\lg \epsilon = 4.30$), 373 (3.98).

Einfache Synthese von Di- und Trihalogenbarbaralenen

Von Charles W. Jefford*, Jean-Claude Rossier und Jacques A. Zuber

Fluktuierende Moleküle wie Barbaralan $1 \rightleftharpoons 1'$ sind meist nicht leicht zugänglich^[1]. Wir fanden eine einfache Synthese für Di- und Trihalogenbarbaralane (**7**, **9**, **11** bzw. **12**, **14**, **16**, **17**) aus Norbornadien **2**.



Dichlorcarben im Überschuß, erzeugt nach der Phasentransfer-Methode^[4], reagiert mit **2** unter doppelter Addition zu einer Mischung, aus der sich **6** leicht abtrennen läßt. **6** kann auch schrittweise über **4** erhalten werden. Abspaltung der *exo*-Cl-Atome von **6** mit Zinkstaub in siedendem Aceton ergibt 3,7-Dichlorbarbaralan **7**; analog ist **9** durch Addition von Dibromcarben^[7] an **4** über **8** zu erhalten. Doppelte Addition von Dibromcarben an **2** führt neben anderen Produkten zum erwarteten Tetrabromderivat **10**, das (analog **6** → **7**) in **11** umgewandelt werden kann. Nach den NMR-Spektren sind die drei 3,7-Dihalogenbarbaralane **7**, **9** und **11** bei Raumtemperatur fluktuierende Moleküle wie die Stammverbindung **1** [Beispiel **7**: 100.1 MHz- ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.14$ (t, 2H-9), 2.54 (H-1,5), 4.16 (H-2,4,6,8)].

Die Trihalogenderivate können ebenfalls aus **2** über **6**, **8** und **10** gewonnen werden; Enthalogenisierung mit Basen ergibt **12**, **14** bzw. eine Mischung aus **16** und **17**. Anders als **7**, **9** und **11** fluktuieren die vier 3,4,7-Trihalogenverbindungen bei Raumtemperatur entweder nicht, oder die

[*] Prof. Dr. C. W. Jefford, J.-C. Rossier, J. A. Zuber
Département de Chimie Organique, Université de Genève
30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4 (Schweiz)