

sonanz des 5-7-Ringsystems in das energetisch begünstigte benzoide (6) über. (6) kristallisiert in goldgelben Nadeln (Fp = 116 bis 117 °C) und bildet ein Trinitrobenzol (Fp = 179–180 °C); das UV-Spektrum ist stark differenziert: λ_{\max} 231(4,55), 235(4,55), 280(3,91), 291(3,80), 312(3,71), 325(3,69), 340(3,59), 406(3,20) m μ (lge) in n-Hexan. (6) nimmt 3 Mol H₂ auf unter Bildung des Indan-Derivats (7). Mit Perchlorsäure gibt (6) das beständige orange Carbonium-Salz (8) (Fp = 236 bis 238 °C Zers.). (6) bildet mit Lithium-methyl das gelbe hydrolyseempfindliche Anion (9). Bei (9) handelt es sich um ein cyclisch konjugiertes 14 π -Elektronensystem im Sinne der Sammelstruktur (10).

Eingegangen am 19. November 1962 [Z 392]

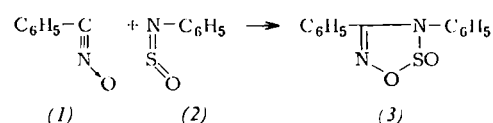
- [1] K. Hafner u. H. Kaiser, Liebigs Ann. Chem. 618, 140 (1958).
 [2] A. M. Patterson, L. T. Capell u. D. F. Walker, The Ring Index, 2nd Edition, S. 409, 1960.
 [3] K. Hafner, H. Pelster u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 650, 62 (1961).
 [4] K. Hafner et al., Liebigs Ann. Chem. 650, 80 (1961); 624, 37 (1959).

Über das 4.5-Diphenyl-1.2.3.5-thia-oxa-diazol-1-oxyd

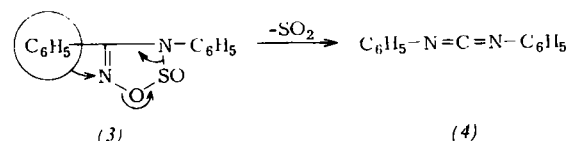
Von Dr. P. Rajagopalan und Dr. H. U. Daeniker

Forschungslaboratorien der Ciba Aktiengesellschaft, Basel
 Pharmazeutische Abteilung

Benzonitriloxyd (1) bildet mit Sulfinylanilin (2) in Äther exotherm in guter Ausbeute ein farblos-kristallines Addukt vom Fp 72–73 °C; Bruttoformel: C₁₃H₁₀N₂O₂S. Auf Grund der 1.3-dipolaren Additionsreaktion von Benzonitriloxyd [1] und des Reaktionsverhaltens von Sulfinylanilin [2–4] sowie des IR-Spektrums (starke Bande bei 1198 cm⁻¹, die der cyclischen Sulfit-Gruppe entspricht [5]; es fehlt die für eine Sulfinamid-Funktion typische Bande bei 1080 cm⁻¹ [2]) dürfte die Struktur (3) richtig sein. Der Verlauf der thermischen Zersetzung beweist dies zusätzlich.



Erhitzt man (3) auf 100 °C, so spaltet sich SO₂ ab, und man erhält quantitativ ein destillierbares (Kp = 96–98 °C/0,08 mm), schwach gelbes Öl: C₁₃H₁₀N₂. Das Abbauprodukt ist N,N'-Diphenyl-carbodiimid (4). Die Bildung von (4) aus (3) bedingt eine Phenylwanderung, für die wir folgenden synchronen Ablauf vorschlagen:



Eingegangen am 15. November 1962 [Z 393]

- [1] A. Quilico u. G. S. D'Alcontres, Gazz. chim. Ital. 80, 140 (1950) und folgende Veröffentlichungen; R. Huisgen et al., Tetrahedron Letters 1961, 583, 1587.
 [2] G. Kresze et al., Angew. Chem. 74, 135 (1962).
 [3] O. Wichterle u. J. Roček, Chem. Listy 47, 1768 (1953).
 [4] R. Huisgen et al., Liebigs Ann. Chem. 658, 169 (1962).
 [5] P. B. D. de la Mare et al., J. chem. Soc. (London) 1956, 1813.

Über den durch Cycloocta-1.3.5-trien katalysierten H/D-Austausch am Cyclooctatetraen

Von Dr. G. Schröder

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

Die Vinylacidität der Wasserstoffe des Cyclooctatetraens (1) ist so gering, daß ein H/D-Austausch im System C₈H₈/ROK/ROD nicht zu beobachten ist.

Der Austausch ist durch höhere Reaktionstemperaturen nicht zu erzwingen, da dann Dimerisationen von (1) zur Neben- bzw. auch Hauptreaktion werden können. So entsteht aus (1) im Gemisch mit Alkoholat/Alkohol bei 140 °C in einer Ausbeute bis 30 % Cycloocta-1.3.5-trien und ein braunes polymeres Pulver [1]. Ein von W. O. Jones [2] beschriebenes dimeres (1), Tricyclo-[8.4.2.0^{2,9}]hexadeca-3.5.7.11.13.15-hexaen (2) reduziert unter dem katalytischen Einfluß von Alkoholat (1) zu Cycloocta-1.3.5-trien.

Wir haben gefunden, daß der H/D-Austausch an (1) im basischen Medium durch Cycloocta-1.3.5-trien katalysiert wird [3].

Erwärmt man eine Lösung von 100 μ l (1) (über AgNO₃ Komplex gereinigt), 10 μ l Cycloocta-1.3.5-trien und 10 % (bezogen auf den Alkohol) (n-Propyl)₃COK in 5 cm³ (n-Propyl)₃COD in einer Ampulle 64 h in einem siedenden Methanolbad, so zeigt das wiedergewonnene (1) [4] im IR-Spektrum eine überaus starke C–D-Absorptionsbande bei 2225 cm⁻¹. Für reines (1) beobachtet man unter den gleichen Reaktionsbedingungen ohne zugefügtes Cycloocta-1.3.5-trien praktisch [5] keinen Einbau von Deuterium. Die experimentellen Befunde lassen sich folgendermaßen erklären: Im System ROK/ROD wird Cycloocta-1.3.5-trien über eine Folge von Gleichgewichtsreaktionen deuteriert. Die Base ROK bildet aus deuteriertem Cycloocta-1.3.5-trien deuteriertes Cyclooctatetraenyl-Dianion. Dieses deuterierte Dianion überträgt in einem kürzlich von T. J. Katz [6] beschriebenen Gleichgewicht zwei Elektronen auf im Lösungsgemisch vorhandenes (1). Über die Stufe des Anionradikals erhält man so aus deuteriertem Dianion deuteriertes (1) und aus nichtdeuteriertem (1) nicht-deuteriertes Dianion, wobei letzteres im System ROK/ROD wiederum in deuteriertes Dianion überführt wird.

Eingegangen am 13. November 1962 [Z 403]

- [1] Bei der basenkatalysierten Isomerisierung von (1) in 2,2'-Dimethoxydiäthyläther entsteht dagegen u. a. Benzocyclobuten in ca. 44 % Ausbeute. G. Eglinton, R. A. Raphael u. R. G. Willis, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 334.
 [2] Chem. and Ind. 1955, 16.
 [3] (2) ist als Katalysator noch geeigneter als Cycloocta-1.3.5-trien
 [4] (1) wurde destillativ (Ölpumpenvakuum: 0,1 mm) aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt, durch eine Vorlage (0 °C) geleitet und in einer Kühlfalle (–75 °C) kondensiert. Verunreinigung durch den Alkohol gemäß Gaschromatogramm höchstens 2 %.
 [5] Unter diesen Reaktionsbedingungen läßt sich die Bildung von (2) in Spuren nicht ganz vermeiden.
 [6] J. Amer. chem. Soc. 82, 3784 (1960).

Dimerisierung von Piperidinoacetonitril unter dem Einfluß von Grignard-Verbindungen

Von Prof. Dr. H. Thies, Priv.-Doz. Dr. H. Schönenberger
 und P. K. Qusba

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie
 der Universität München

Die Umsetzung von Piperidinoacetonitril (1) mit tert.-Butylmagnesiumchlorid führt überraschenderweise zum bisher unbekannten 3-Amino-2.4-dipiperidino-crotononitril (2), einem im Vakuum unzersetzt destillierbaren Öl (Kp 0,3 Torr =