

sonanz des 5-7-Ringsystems in das energetisch begünstigte benzoide (6) über. (6) kristallisiert in goldgelben Nadeln ($F_p = 116$ bis 117°C) und bildet ein Trinitrobenzolat ($F_p = 179$ - 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) $\mu\text{m}(\lg e)$ in n-Hexan. (6) nimmt 3 Mol H_2 auf unter Bildung des Indan-Derivats (7). Mit Perchlorsäure gibt (6) das beständige orange Carbonium-Salz (8) ($F_p = 236$ bis 238°C Zers.). (6) bildet mit Lithium-methyl das gelbe hydrolyseempfindliche Anion (9). Bei (9) handelt es sich um ein cyclisch konjugiertes 14π -Elektronensystem im Sinne der Sammelstruktur (10).

Eingegangen am 19. November 1962 [Z 392]

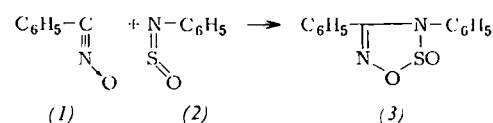
- [1] K. Hafner u. H. Kaiser, Liebigs Ann. Chem. 618, 140 (1958).
 - [2] A. M. Patterson, L. T. Capell u. D. F. Walker, The Ring Index, 2nd Edition, S. 409, 1960.
 - [3] K. Hafner, H. Pelster u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 650, 62 (1961).
 - [4] K. Hafner et al., Liebigs Ann. Chem. 650, 80 (1961);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

Über das 4,5-Diphenyl-1,2,3,5-thia-oxa-diazol-1-oxyd

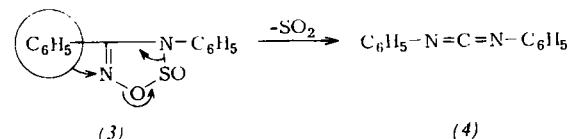
Von Dr. P. Rajagopalan und Dr. H. U. Daeniker

**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: $C_{13}H_{10}N_2O_2S$. 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 (K_p = 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].

Erwärmst man eine Lösung von 100 µl (1) (über AgNO₃ Komplex gereinigt), 10 µl Cycloocta-1,3,5-trien und 10 % (bezogen auf den Alkohol) (n-Propyl)₃COK in 5 cm³ (n-Propyl)₃-COD 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 zugesetztes 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] beschriebenem 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.

Eingegeben 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. Oasba

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 unzersetztes destillierbaren Öl ($K_{D,3}$ Torr =