

Die Verbindungen (2) und (3) liefern beim Carboxylieren und Behandeln mit Diazomethan die Methylester (Fp = 86–88 °C bzw. 63–65 °C). Die Hydrolyse führte zu den Chlorkohlenwasserstoffen: Kristalle vom Fp = 38–40 °C aus (2) [4], farblose Flüssigkeit aus (3). C–H-Analysen, Infrarot-, Kernresonanz- und Massenspektren beweisen die Strukturen.

Eingegangen am 17. März 1966 [Z 179]

[*] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für großzügige Unterstützung.

[1] M. Schlosser u. V. Ladenberger, unveröffentlicht.

[2] Zur Darstellung und Stabilität „geminal konterpolarisierter“ Verbindungen in THF bei tiefen Temperaturen vgl. G. Köbrich, Angew. Chem. 77, 75 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. 4, 49 (1965).

[3] G. Wittig u. E. Hahn, Angew. Chem. 72, 781 (1960); G. Wittig u. J. Otten, Tetrahedron Letters 1963, 601; G. Wittig u. G. Klumpp, ibid. 1963, 607.

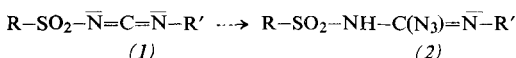
[4] C. F. Wilcox u. J. G. Zajacek, J. org. Chemistry 29, 2209 (1964).

C-Azido-N-sulfonylformamidine und ihre Umlagerung zu C-(N-Sulfonylamino)-tetrazolen

Von Doz. Dr. R. Neidlein und E. Heukelbach

Pharmazeutisch-Chemisches Institut
der Universität Marburg/Lahn

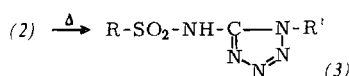
Die unseres Wissens bisher unbekannten C-Azido-N-sulfonylformamidine (2) [1] erhielten wir durch Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an N-Sulfonylcarbodiimide (1) [2–4],



indem man die beiden Reaktanten (Molverh. 1:1) etwa 8 Tage in wasserfreiem Benzol bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß stehen läßt und anschließend das Lösungsmittel bei maximal +5 °C abzieht. Bei höherer Temperatur besteht die Gefahr einer Umlagerung (2) → (3).

	R	R'	Fp (Zers.) [°C]	Ausb. [%]
(2a)	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ CH	69–71	69
(2b)	C ₆ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₃	68–69	78
(2c)	C ₆ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₂	70–71	75
(2d)	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ CH–CH ₂	65–66	79
(2e) [*]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₁	110–111	54

Die C-Azido-N-sulfonylformamidine zeigen zwischen 2140 und 2160 cm^{–1} die für die N₃-Gruppe charakteristischen IR-Absorptionsbande, zwischen 3060 und 3200 sowie 1590 und 1625 cm^{–1} jene für die NH-Gruppierung.



Durch mehrstündiges Erhitzen von (2) in siedendem wasserfreiem Toluol werden die C-Azido-N-sulfonylformamidine in substituierte C-(N-Sulfonylamino)-tetrazole (3) umgelagert. Die Strukturen der Verbindungen (3) sind durch die IR-Spektren gesichert. Dünnschichtchromatographische Untersuchungen deuten außerdem darauf hin, daß einheitliche Substanzen vorliegen. Das acide Wasserstoffatom in (3) kann mit Basen wie 0,1 N NaOH in Äthanol exakt titriert werden.

	R	R'	Fp [°C]	Ausb. [%]
(3a)	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ CH	113–114	93
(3b)	C ₆ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₃	96–97	90
(3c)	C ₆ H ₅	CH ₃ (CH ₂) ₂	99–100	83
(3d)	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂ CH–CH ₂	155–156	87
(3e)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₁	197–198	88
(3f)	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₃ C	165–166	64
(3g)	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH	118–120	72
(3h)	CH ₃	CH ₃ (CH ₂) ₂	72–73	68
(3i)	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH–CH ₂	74–76	60
(3k)	CH ₃	(CH ₃) ₃ C	132–133	75

Eingegangen am 21. März 1966 [Z 190]

[1] Über die sehr beständigen C-Chlor-N-sulfonylformamidine siehe: R. Neidlein u. W. Haussmann, Tetrahedron Letters, im Druck.

[2] R. Neidlein u. E. Heukelbach, Tetrahedron Letters 1965, 149.

[3] R. Neidlein u. E. Heukelbach, Tetrahedron Letters 1965, 2665.

[4] B. Anders u. E. Kühle, Angew. Chem. 77, 430 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. 4, 430 (1965).

[*] Die Verbindungen (2f) bis (2k) (vgl. die zweite Tab.) konnten nur als Öle erhalten werden. Eine Destillation kam wegen Explosions- und Umlagerungsgefahr nicht in Frage. Die IR-Spektren der Öle zeigten eine intensive Azidbande; die Carbodiimid-Banden waren verschwunden.

1,6-Methanocyclodecapentaen-chromtricarboxyl

Von Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. H. Rühle

Anorganisch-Chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

und Prof. Dr. E. Vogel und Dr. W. Grimme

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Für die in letzter Zeit bekanntgewordenen Cyclodecapentaene mit einer 1,6-Brücke (CH₂,O,NH) wurde hauptsächlich aufgrund NMR-spektroskopischer Untersuchungen die Gegenwart eines delokalisierten 10 π-Elektronensystems abgeleitet [1–3]. In Übereinstimmung hiermit hat eine Röntgenstrukturanalyse [4] der 1,6-Methanocyclodecapentaen-2-carbonsäure ergeben, daß diese Verbindungen einen weitgehend eingezeichneten C₁₀-Perimeter besitzen und die Längen der C–C-Bindungen im Gegensatz zu denen beim Cyclooctatetraen nicht nennenswert alternieren. Wir haben daher die π-Komplexbildung derartiger Systeme untersucht.

87-stündige UV-Bestrahlung [*] einer Lösung von 1,6-Methanocyclodecapentaen und Chromhexacarbonyl in n-Octan unter gereinigtem Stickstoff, Filtration der erhaltenen dunkelroten Lösung und Einengen führte zu einem roten festen Rückstand, der nach Umkristallisieren aus Benzol/Pentan (1:1) das dunkelrotviolette, in Benzol monomer lösliche 1,6-Methanocyclodecapentaen-chromtricarboxyl (1) (sintert ab 126 °C unter Zersetzung) ergab. Ausbeute: 65 %.

Das IR-Spektrum (in n-Hexan) zeigt im Carbonylbereich drei starke ν-CO-Banden bei 1976, 1919 und 1892 cm^{–1}. Besonders aufschlußreich ist das NMR-Spektrum in C₆D₆ [bei 60 MHz Arbeitsfrequenz, chemische Verschiebung positiv nach kleineren Feldstärken, Tetramethylsilan als innerer Standard] [5]: Das A₂B₂-System der nicht an Metall gebundenen Ringhälfte erscheint, im Einklang mit Studien an Naphthalin-chromtricarboxyl-Komplexen [6], gegenüber dem des freien Liganden nur um 26 Hz nach höherem Feld verschoben, bei 410 Hz (H-5, H-8) und 389 Hz (H-6, H-7).

Die Protonen der am Metall gebundenen Ringhälfte bilden ein im Mittel um 110 Hz verschobenes A₂B₂-System bei 374 Hz (H-1, H-4) und bei 262 Hz (H-2, H-3). Besonders äußert sich die Komplexbildung in der Verschiebung und Aufspaltung der Signale der Methylenprotonen. Im freien Liganden sind sie äquivalent und liegen bei –25 Hz. Die Äquivalenz wird bei der Komplexbildung aufgehoben, so