

70 °C gehen (9b) bzw. (10b) in die Dimeren (3a) bzw. (4a) über [(3a): Ausb. 90%, Fp ab 320 °C (Zers.); (4a): Ausb. 75%, Fp ab 300 °C (Zers.)], Reinigung des sich bei der Umsetzung abscheidenden Produktes durch Waschen mit Wasser]. (4a) ist thermisch instabiler als (3a); es wird beim Kochen mit 2 N HCl zu Uracil zerlegt.

Der IR-spektroskopische Vergleich von (3a) und (4a) mit einem als Gemisch von (3a) und (4a) angesehenen Produkt [5] ergab, daß es sich dabei nicht um ein Gemisch, sondern um (3a) handelt. Es wird zwar zunächst ein Gemisch gebildet; unter den Reaktionsbedingungen zerfällt (4a) jedoch.

Die beschriebene Synthese erlaubt auch die Darstellung substituierteter Dimerer. So ergibt (9a) bzw. (10a) mit Methylamin (9c) bzw. (10c) [(9c): Ausb. bezogen auf (6b) 74%, Fp = 230–231 °C; (10c): Ausb. bezogen auf (7b) 79%, Fp = 212–214 °C], die beim mehrstündigen Erwärmen mit 2 N HCl auf 70 °C in die dimethylierten Dimeren (3c) und (4c) übergehen [(3c): Ausb. 54%, Fp ab 300 °C (Zers.); (4c): Ausb. 32%, Fp = 226–228 °C].

Eingegangen am 2. Januar 1969 [Z 931]

[*] Dipl.-Chem. P. Richter und Prof. Dr. E. Fahr
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgering 11

[1] 16. Mitteilung in der Reihe „Die Einwirkung von Strahlung auf Nucleinsäure-Bestandteile“. – 15. Mitteilung s. [4].

[2] Siehe Übersicht bei E. Fahr, Biophysik 5, 2 (1968).

[3] D. Weinblum u. H. E. Johns, Biochim. biophysica Acta 114, 450 (1966).

[4] E. Fahr, G. Fürst u. R. Pastille, Z. Naturforsch. 23b, 1387 (1968).

[5] G. Dörhöfer u. E. Fahr, Tetrahedron Letters 1966, 4511.

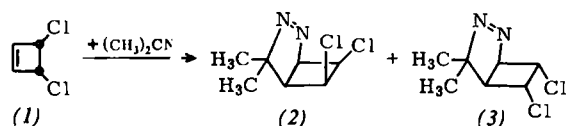
[6] R. Criegee u. H. Höver, Chem. Ber. 93, 2521 (1960); G. W. Griffin, A. F. Velturo u. K. Furukawa, J. Amer. chem. Soc. 83, 2725 (1961).]

[7] (9a) bzw. (10a) gibt beim 2-stündigen Kochen mit Methanol das Urethan (9d) bzw. (10d) [(9d): Ausb. 82%, Fp = 173 bis 174 °C; (10d): Ausb. 70%, Fp = 164–166 °C].

Einfluß von Chlor als Substituent auf den Verlauf der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Diazoalkanen

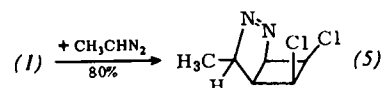
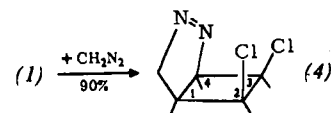
Von M. Franck-Neumann [*]

1,3-Dipolare Cycloadditionen von Diazoalkanen sind wohl-bekannte Reaktionen [1], die stereospezifisch [2] nach einem Synchronmechanismus verlaufen [3]. Die elektronischen Einflüsse der Substituenten an der Doppel- oder Dreifachbindung auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind von Huisgen et al. untersucht worden [3], jedoch ist über den Einfluß nicht an der Doppelbindung stehender Substituenten wenig bekannt. Wie wir früher fanden, setzt sich das sehr reaktive, aber sterisch anspruchsvolle 2-Diazopropan quantitativ mit *cis*-3,4-Dichlorcyclobuten (1) unter Bildung der isomeren Pyrazoline (2) und (3) (Verhältnis 1:2,5) um [4].



Wird diese Reaktion mit Diazomethan oder Diazoäthan durchgeführt, so entsteht jeweils nur ein Pyrazolin [(4) bzw. (5)].

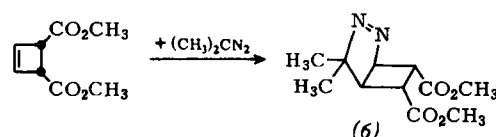
Die Addukte (4) und (5) zeigen im IR- und im UV-Spektrum die typischen Azo-Absorptionen: $\nu(\text{N}=\text{N}) = 1540 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}}(4) = 322 \text{ nm}$ [5]; $\lambda_{\text{max}}(5) = 325,5 \text{ nm}$; $\epsilon = 300$. Ihre NMR-Spektren ähneln dem Spektrum des Pyrazolins (2): anders als beim Pyrazolin (3) liegen die chemischen Verschie-



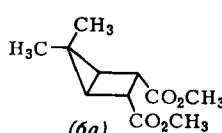
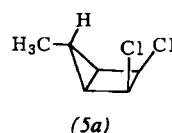
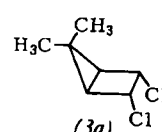
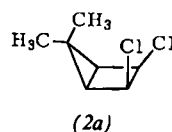
bungen der Protonen H-2, H-3 und H-4 im gleichen Bereich. (4) und (5) sind – wie (2) – sehr viel polarer als (3) (Verhalten bei der Dünnschichtchromatographie, Löslichkeit).

Diese Ergebnisse können nur mit der Annahme einer *cisoiden* Form für die Pyrazoline (2), (4) und (5) erklärt werden.

Dagegen reagiert *cis*-Dimethyl-1,2-cyclobutendicarboxylat [6] nicht mit überschüssigem Diazomethan; mit 2-Diazopropan liefert es nur das Addukt (6) [$\nu(\text{N}=\text{N}) = 1540 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{\text{max}} = 328 \text{ nm}$ ($\epsilon = 218$), Ausb. 85%], dem nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen die *transoiden* Struktur zukommen soll.



Die Stereochemie der Pyrazoline (2), (3), (5) und (6) [5] wird auch durch ihre sensibilisierte Photolyse [4] zu den Bicyclo[2.1.0]pentanderivaten (2a), (3a), (5a) bzw. (6a) gesichert (keine Doppelbindung im IR; nur Endabsorption im UV).



Die beiden Methylsingulets von (3a) und (6a) erscheinen nahe beieinander mit fast gleichen δ -Werten (0,96 und 1,27 bzw. 0,98 und 1,21 ppm), während bei (2a) ein großer Unterschied besteht (0,92 und 1,62 ppm). Demnach muß aus dem beobachteten δ -Wert von 1,02 ppm (Dublett mit $J = 6 \text{ Hz}$) geschlossen werden, daß sich die Methylgruppe von (5a) in *exo*-Stellung befindet. Auch das Signal von H-2 und H-3 zeigt, daß (2a) und (5a) sowie (3a) und (6a) jeweils die gleiche Stereochemie haben müssen [7]:

(2a), $\delta = 4,72 \text{ ppm}$ (T), $J = 2$ und $2,5 \text{ Hz}$; (5a), $\delta = 4,74 \text{ ppm}$ (T), $J = 1,8$ und $2,4 \text{ Hz}$; (3a), $\delta = 4,13 \text{ ppm}$ (leicht aufgespaltenes Singulett), $J = 0,8$ und $0,8 \text{ Hz}$; (6a), $\delta = 2,86 \text{ ppm}$ (breites Singulett), $J \leq 0,8 \text{ Hz}$.

Nach diesen Beobachtungen muß man annehmen, daß die Chloratome des *cis*-3,4-Dichlorcyclobutens im Übergangszustand mit den Stickstoffatomen der Diazoalkane in Wechselwirkung stehen und dadurch eine Orientierung der Moleküle und eine Beschleunigung der Addition bewirkt wird.

Eingegangen am 7. Januar 1969 [Z 934]

[*] Dr. M. Franck-Neumann
Institut de Chimie
1, rue Blaise Pascal
F-67 Strasbourg (Frankreich)

- [1] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 67, 439 (1955).
 [2] T. V. van Auken u. K. L. Rinehart jr., *J. Amer. chem. Soc.* 84, 3736 (1962).
 [3] R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm u. H. Wagenhofer, *Angew. Chem.* 73, 170 (1961).
 [4] M. Franck-Neumann, *Tetrahedron Letters* 1968, 2979.
 [5] Das Pyrazolin (4) zersetzt sich schon bei Raumtemperatur unter Verpuffung. Sein NMR-Spektrum wurde deswegen unter

0 °C aufgenommen; auch kann keine genaue Extinktion im UV angegeben werden. Belichtungsversuche, um zum Bicyclo[2.1.0]pentansystem zu gelangen, schlugen fehl.

[6] E. Vogel, *Liebigs Ann. Chem.* 615, 14 (1958); G. Koltzenburg, P. G. Fuss u. J. Leitich, *Tetrahedron Letters* 1966, 3409.

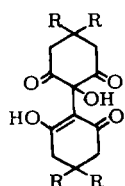
[7] Die NMR-Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet; es handelt sich daher nicht um die wirklichen, sondern um scheinbare Kopplungskonstanten.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

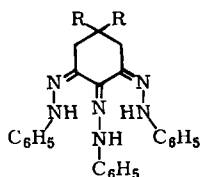
Kalium-nitrosobissulfat als spezifisches Oxidationsmittel in der organischen Chemie

Von H.-J. Teuber^[*]

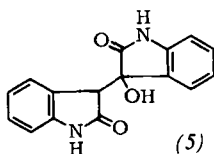
Außer Phenolen werden auch Enole von Kalium-nitrosobissulfat (Fremysches Salz), $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, oxidiert. Dihydroresorcin und Dimedon gehen in die tert. Alkohole (1) bzw. (2) über, von denen (1) auch aus den Komponenten 1,2,3-Cyclohexantrion und Dihydroresorcin synthetisiert werden



(1), R = H
 (2), R = CH₃

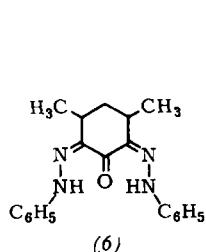


(3), R = H
 (4), R = CH₃

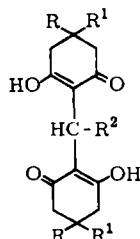


(5)

kann. (1) und (2) werden von Phenylhydrazin zum Tris(phenylhydrazon) (3) bzw. (4) gespalten und mit Säuren oder katalytisch angeregtem Wasserstoff zu Furan-Derivaten cyclisiert. Oxindol wird entsprechend zu (5) oxidiert, das unter Wasserabspaltung Isoindigo liefert. Beim 4,6-Dimethyl-1,3-cyclohexandion bleibt die Bildung eines „Dimeren“ (Aldolreaktion) aus. Das ähnlich wie mit Selenioxyd gebildete Oxidationsprodukt kann als Bis(phenylhydrazon) (6) gefaßt werden.



(6)



(7a), R = R² = H, R¹ = C₆H₅
 (7b), R = H, R¹ = C₆H₅, R² = CH₃
 (8), -R-R¹- = -(CH₂)₅-, R² = H

Beim 5-Phenyl- und Spiro[4.5]decan-7,9-dion überwiegt bei Oxidation in wäßrig-alkoholischer Lösung die auch schon bei (1) und (2) zu beobachtende Konkurrenzreaktion der

Kondensation des Ausgangsketons mit dem aus Methanol [Äthanol] gebildeten Aldehyd zu (7a), [(7b)] bzw. (8). Damit ist bewiesen, daß Alkohole unter diesen Bedingungen zu Aldehyden dehydriert werden. — Beim 2-Methyl-1,3-cyclohexandion wird der Ring gespalten, ebenso beim 1,2-Cyclohexandion, das in Adipinsäure übergeht (J. Hohn).

Benzoesäurehydrazid liefert unter Stickstoffentwicklung in saurer Lösung Benzoesäure, in alkalischer Benzaldehyd sowie Benzyliden-benzoyl-hydrazin (K. Köhler).

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 21. November 1968 und GDCh-Ortsverband Stuttgart, am 5. Dezember 1968]

[VB 180]

Fluorierte anorganische Radikale

Von H. J. Emeléus^[*]

In den letzten Jahren hat die eingehende Untersuchung fluorhaltiger Radikale wie BF, CF₃, SiF₂, NF₂, N(CF₃)₂, SO₃F und (CF₃)₂NO wesentliche Fortschritte für die präparative anorganische Chemie erbracht.

BF und SiF₂ sind typisch für Radikale, die bei hoher Temperatur und geringem Druck aus einem Element und dem entsprechenden Elementfluorid (BF₃ bzw. SiF₄) entstehen. Wie Margrave und Mitarbeiter zeigen konnten, reagiert SiF₂ unter solchen Bedingungen, z. B. mit Äthylen, zu den cyclischen Verbindungen (CH₂)₂(SiF₂)₂ und (CH₂)₄(SiF₂)₂. Auch die Bildung höherer Bor- und Siliciumfluoride wie B₃F₅ und Si₄F₁₀ und gemischter Bor-Silicium-Fluoride (SiF₃SiF₂BF₂, SiF₃(SiF₂)₂BF₂) wurde beschrieben.

NF₂, dessen Auftreten bei der reversiblen Dissoziation von N₂F₄ Colburn nachgewiesen hat, vereinigt sich leicht mit anderen Radikalen. Mit NO wird so NF₂NO erhalten und mit SF₅, das unter anderem bei der thermischen Dissoziation von S₂F₁₀ entsteht, NF₂SF₅. NF₂ läßt sich auch an Olefine anlagern und spaltet z. B. aus Thiolen Wasserstoffatome ab, wobei NF₂H gebildet wird.

Ähnlich ergibt das weniger reaktive N(CF₃)₂ — obgleich nicht direkt — viele neue Derivate, z. B. Hg[N(CF₃)₂]₂, [(CF₃)₂N]₂S, [(CF₃)₂N]₂S₂, [(CF₃)₂N]₂Se und (CF₃)₂NSeCl. Addition von (CF₃)₂NCl an PF₃ oder PF₂Cl führt zu entsprechenden Phosphor(v)-Verbindungen, und aus P(CF₃)₃ und (CF₃)₂NCl erhält man durch stufenweise Eliminierung von CF₃Cl schließlich P[N(CF₃)₂]₃.

Eine Anzahl typischer Additionsreaktionen des Radikals FSO₂O, das bei der reversiblen thermischen Dissoziation von Bis(fluorsulfonyl)peroxid, FSO₂OOSO₂F, gebildet wird, ist weitgehend im Arbeitskreis von Cady untersucht worden. So reagiert FSO₂O mit C₂F₄ zu FSO₂O(CF₂)₂OSO₂F und mit SF₄ zu FSO₂OSF₄OSO₂F; die direkte Umsetzung mit Halogenen liefert Fluorsulfonate (z. B. ClSO₃F, J(SO₃F)₃). (CF₃)₂NO, ein violettes Gas mit ungefähr derselben Stabilität wie NO, wurde zuerst von Blackley und Reinhard bei der Oxidation von (CF₃)₂NOH isoliert. Mit Quecksilber verbindet

[*] Prof. Dr. Dr. H.-J. Teuber
 Institut für Organische Chemie der Universität
 6 Frankfurt/M., Robert-Mayer-Straße 7–9

[*] Prof. Dr. H. J. Emeléus, F.R.S.
 University Chemical Laboratory
 Cambridge, Lensfield Road (England)