

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<sup>[5]</sup> 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 substituierter 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, Röntgenring 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.

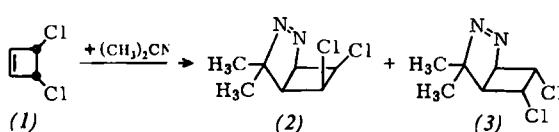
[6] R. Criegee u. H. Höver, Chem. Ber. 93, 2521 (1960); G. W. Griffin, A. F. Velluro u. K. Furukawa, J. Amer. chem. Soc. 83, 2725 (1961).;

[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

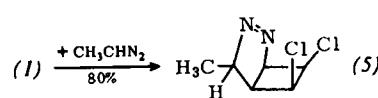
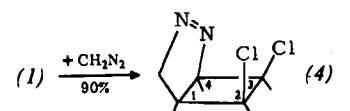
Von M. Franck-Neumann [\*]

1,3-Dipolare Cycloadditionen von Diazoalkanen sind wohlbekannte Reaktionen<sup>[1]</sup>, die stereospezifisch<sup>[2]</sup> nach einem Synchronmechanismus verlaufen<sup>[3]</sup>. Die elektronischen Einflüsse der Substituenten an der Doppel- oder Dreifachbindung auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind von Huisgen et al. untersucht worden<sup>[3]</sup>, 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<sup>[4]</sup>.



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

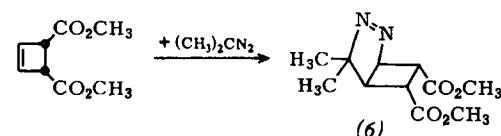
Die Addukte (4) und (5) zeigen im IR- und im UV-Spektrum die typischen Azo-Absorptionen:  $\nu(\text{N}=\text{N}) = 1540 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\lambda_{\max}(4) = 322 \text{ nm}$ <sup>[5]</sup>;  $\lambda_{\max}(5) = 325,5 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 300$ . Ihre NMR-Spektren ähneln dem Spektrum des Pyrazolins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



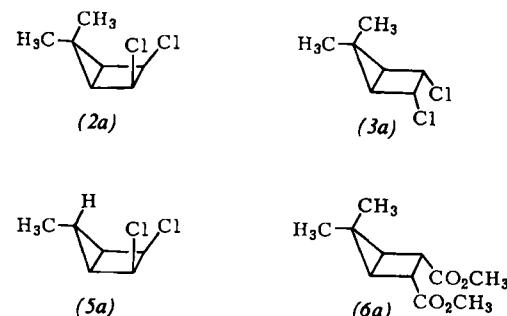
bungen der Protonen H-2, H-3 und H-4 im gleichen Bereich. (4) und (5) sind – wie (2) – sehr viel polarer als (3) (Verhalten bei der Dünnschichtchromatographie, Löslichkeit).

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



Die Stereochemie der Pyrazoline (2), (3), (5) und (6)<sup>[5]</sup> wird auch durch ihre sensibilisierte Photolyse<sup>[4]</sup> 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  $\delta$ -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  $\delta$ -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<sup>[7]</sup>:

(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.

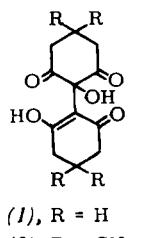
[7] Die NMR-Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet; es handelt sich daher nicht um die wirklichen, sondern um scheinbare Kopplungskonstanten.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Kalium-nitrosobissulfat als spezifisches Oxidationsmittel in der organischen Chemie

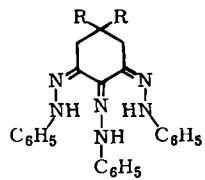
Von H.-J. Teuber<sup>1\*)</sup>

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



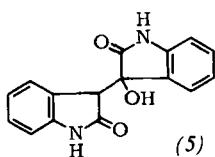
(1), R = H

(2), R =  $\text{CH}_3$



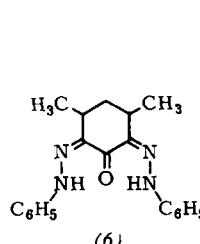
(3), R = H

(4), R =  $\text{CH}_3$

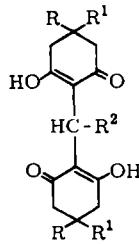


(5)

kann. (1) und (2) werden von Phenylhydrazin zum Tris(phenylhydrazone) (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“ (Aldolareaktion) aus. Das ähnlich wie mit Selendioxid gebildete Oxidationsprodukt kann als Bis(phenylhydrazone) (6) gefaßt werden.



(6)



(7a), R = R<sup>2</sup> = H, R<sup>1</sup> =  $\text{C}_6\text{H}_5$

(7b), R = H, R<sup>1</sup> =  $\text{C}_6\text{H}_5$ , R<sup>2</sup> =  $\text{CH}_3$

(8), -R-R<sup>1</sup>- =  $-(\text{CH}_2)_5-$ , R<sup>2</sup> = 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<sup>1\*)</sup>

In den letzten Jahren hat die eingehende Untersuchung fluorhaltiger Radikale wie  $\text{BF}$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{NF}_2$ ,  $\text{N}(\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{SO}_3\text{F}$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$  wesentliche Fortschritte für die präparative anorganische Chemie erbracht.

$\text{BF}$  und  $\text{SiF}_2$  sind typisch für Radikale, die bei hoher Temperatur und geringem Druck aus einem Element und dem entsprechenden Elementfluorid ( $\text{BF}_3$  bzw.  $\text{SiF}_4$ ) entstehen. Wie Margrave und Mitarbeiter zeigen konnten, reagiert  $\text{SiF}_2$  unter solchen Bedingungen, z. B. mit Äthylen, zu den cyclischen Verbindungen  $(\text{CH}_2)_2(\text{SiF}_2)_2$  und  $(\text{CH}_2)_4(\text{SiF}_2)_2$ . Auch die Bildung höherer Bor- und Siliciumfluoride wie  $\text{B}_3\text{F}_5$  und  $\text{Si}_4\text{F}_{10}$  und gemischter Bor-Silicium-Fluoride ( $\text{SiF}_3\text{SiF}_2\text{BF}_2$ ,  $\text{SiF}_3(\text{SiF}_2)_2\text{BF}_2$ ) wurde beschrieben.

$\text{NF}_2$ , dessen Auftreten bei der reversiblen Dissoziation von  $\text{N}_2\text{F}_4$  Colburn nachgewiesen hat, vereinigt sich leicht mit anderen Radikalen. Mit  $\text{NO}$  wird so  $\text{NF}_2\text{NO}$  erhalten und mit  $\text{SF}_5$ , das unter anderem bei der thermischen Dissoziation von  $\text{S}_2\text{F}_{10}$  entsteht,  $\text{NF}_2\text{SF}_5$ .  $\text{NF}_2$  läßt sich auch an Olefine anlagern und spaltet z. B. aus Thiolen Wasserstoffatome ab, wobei  $\text{NF}_2\text{H}$  gebildet wird.

Ähnlich ergibt das weniger reaktive  $\text{N}(\text{CF}_3)_2$  — obgleich nicht direkt — viele neue Derivate, z. B.  $\text{Hg}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_2$ ,  $[(\text{CF}_3)_2\text{N}]_2\text{S}$ ,  $[(\text{CF}_3)_2\text{N}]_2\text{Se}$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{NSeCl}$ . Addition von  $(\text{CF}_3)_2\text{NCl}$  an  $\text{PF}_3$  oder  $\text{PF}_2\text{Cl}$  führt zu entsprechenden Phosphor(v)-Verbindungen, und aus  $\text{P}(\text{CF}_3)_3$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{NCl}$  erhält man durch stufenweise Eliminierung von  $\text{CF}_3\text{Cl}$  schließlich  $\text{P}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]_3$ .

Eine Anzahl typischer Additionsreaktionen des Radikals  $\text{FSO}_2\text{O}$ , das bei der reversiblen thermischen Dissoziation von Bis(fluorsulfonyl)peroxid,  $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$ , gebildet wird, ist weitgehend im Arbeitskreis von Cady untersucht worden. So reagiert  $\text{FSO}_2\text{O}$  mit  $\text{C}_2\text{F}_4$  zu  $\text{FSO}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OSO}_2\text{F}$  und mit  $\text{SF}_4$  zu  $\text{FSO}_2\text{OSF}_4\text{OSO}_2\text{F}$ ; die direkte Umsetzung mit Halogenen liefert Fluorsulfonate (z. B.  $\text{ClSO}_3\text{F}$ ,  $\text{J}(\text{SO}_3\text{F})_3$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ ), ein violettes Gas mit ungefähr derselben Stabilität wie  $\text{NO}$ , wurde zuerst von Blackley und Reinhard bei der Oxidation von  $(\text{CF}_3)_2\text{NOH}$  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)