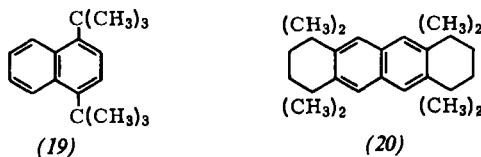
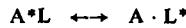


Alkylsubstituenten am Naphthalin wie in (19) und (20) die Empfindlichkeit gegenüber einer Löschung durch 1,3-Pentadien verringern [(19), $k_q = 13 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; (20), $k_q = 8,7 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; Naphthalin, $k_q = 140 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$].



Wir ziehen daraus versuchsweise den Schluß, daß der Löschprozeß nicht nur den Kontakt zweier Moleküle erfordert, sondern daß dieser Kontakt so eng sein muß, daß eine sterische Hinderung auftritt.

Ein zur Erklärung der Reaktivitätsbeziehungen entworfenes Modell geht davon aus, daß in einem Komplex aus singulettangeregtem aromatischem Kohlenwasserstoff (A) und der im Grundzustand befindlichen Löschsubstanz (L) ein kleiner Betrag der elektroni-



schen Anregungsenergie auf die Löschsubstanz delokalisiert wird.

Da die Singulettanregungsenergien der Diene beträchtlich größer als jene der zu löschen Substanzen sind, sollte der Beitrag der zweiten Konfiguration klein sein. Jedoch beruht die Bedeutung der Struktur $A \cdot L^*$ in erster Linie auf ihrem Einfluß auf die Geschwindigkeit der inneren Umwandlung („internal conversion“) [**] und nicht auf ihrem Beitrag zur Bindungsenergie des Komplexes. Dies legt nahe, daß der angeregte Komplex sich wegen der schwachen Kopplung beim sehr schnellen, strahlunglosen Zerfall ähnlich wie ein Dien verhält.

Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem Directorate of Chemical Sciences, Air Force Office of Scientific Research, unter Contract No. AF 49 (638)-1479 unterstützt.

Eingegangen am 26. März 1968 [A 688]
Übersetzt von Dr. R. Steinmetz, Ludwigshafen

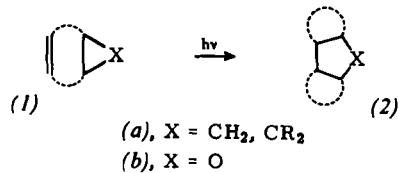
[**] Als innere Umwandlung bezeichnet man alle Übergänge zwischen Zuständen gleicher Multiplizität, also auch angeregter Singulettzustand \rightarrow Grundzustand.

ZUSCHRIFTEN

Photochemische Olefin-Oxiran-Cyclo-dimerisierung^[1]

Von H. Prinzbach und M. Klaus^[*]

Intramolekulare $(2\pi + 2\sigma)$ -Cycloadditionen zwischen Äthlen- und Cyclopropan-Einheiten zu Cyclopentan-Derivaten [(1a) \rightarrow (2a)] wurden photochemisch^[2] und thermisch^[3] realisiert. An der Verbindung (3) zeigen wir, daß eine derartige Valenzisomerisierung auch zwischen CC-Doppelbindung und Oxiran-Ring [(1b) \rightarrow (2b)] photochemisch möglich ist^[4].

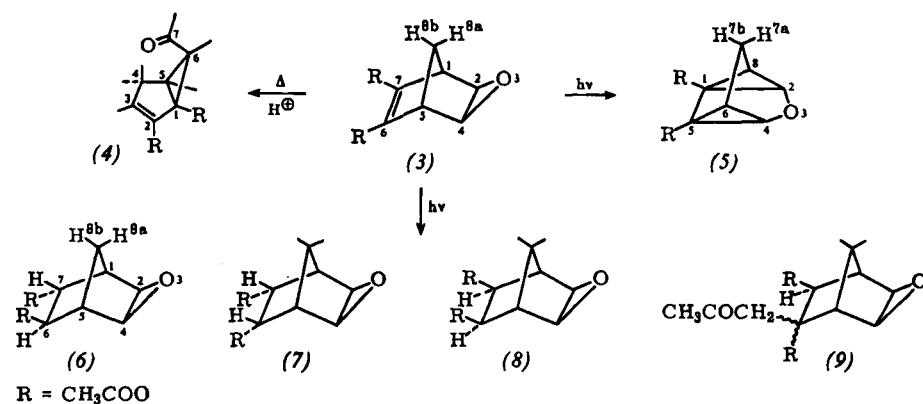


In dem durch die Estergruppen stabilisierten^[5] *exo*-Epoxy-norbornen (3), das thermisch oder durch Protonenkatalyse bevorzugt unter C–O-Spaltung zum Bicyclo[3.1.0]hexen-carbaldehyd (4) isomerisiert, sind Doppelbindung und drei-

gliedriger Ring für eine Valenzisomerisierung (1b) \rightarrow (2b) günstig angeordnet^[2b]. Beim Bestrahlen einer O_2 -freien Lösung von (3) in CH_3CN (5,0 g) durch Kristallisation gereinigtes (3)^[6]/500 ml, $-20^\circ C$) mit dem Vycor-gefilterten Licht einer Hanovia-450-W-Hg-Hochdrucklampe nimmt die Intensität des Absorptionsmaximums bei 254 nm nur sehr langsam ab; nach ca. 14 Std. können nach Abziehen des Lösungsmittels (10^{-3} Torr, ca. $120^\circ C$) 1,4–1,5 g (28–30%) eines Gemisches von (5), (6) und (8) abdestilliert werden. Beim Animpfen mit einer gaschromatographisch gereinigten Probe kristallisiert farbloses (5) aus (0,8–1,0 g; 16–20%).

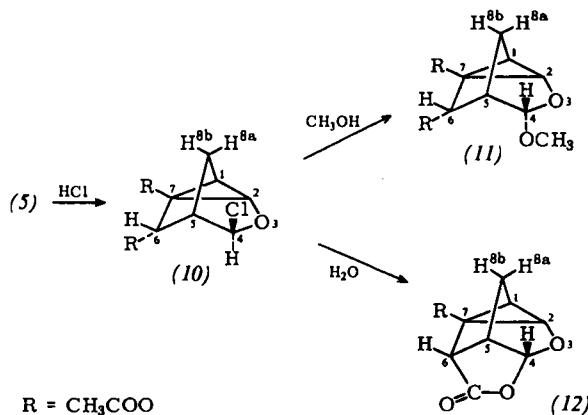
In Äther oder Cyclohexan wird kein (5) gebildet; in einer sehr raschen Reaktion (5 g/2 Std.) entsteht neben polymerem Material ein Gemisch (48–52%) der Dihydroverbindungen (6), (7) und (8). Auch nach Belichtung in Aceton (Pyrex-filter) ist (5) gaschromatographisch nicht nachweisbar. (6) und (8) sowie die Additionsverbindung (9) werden in zusammen 55-proz. Ausbeute vom hochmolekularen Rückstand abdestilliert.

Wie das isocyclische System^[2b] ist der tetracyclische Äther (5) thermisch sehr stabil und reagiert bis $200^\circ C$ nicht mit Acetylendicarbonsäuredimethylester. Beim Einleiten von HCl-Gas in die CCl_4 -Lösung ($0^\circ C$) von (5) addiert sich HCl stereospezifisch zu (10).



Verb. [a] Fp (°C) (Kp (°C/ 10 ⁻³ Torr))	UV [b] λ_{max} (nm, ϵ)	NMR [c] (τ); J (Hz)										Mole- külion bei m/e	
		H ¹	H ²	H ³	H ⁴	H ⁵	H ⁶	H ⁷		H ⁸			
								a	b	a	b		
(3) 46	254(3800)	6,7 (M)	6,4 (S)		6,4 (S)	6,7 (M)				8,2(dT) J ^{7a,8a} = 9 J ^{1,8a} = J ^{5,8a} = 1,2	8,5(dM)	6,2	224
(4) (102)	224(\approx 4000) $\epsilon_{300} \approx 120$			3,4 (M)	6,9–7,7 (M)	6,9–7,7 (M)	6,9–7,7 (M)	0,8 (D) J ^{6,7} = 3,6				6,3	—
(5)	$\epsilon_{210} = 1400$		5,6 (dD) J ^{2,8} = 6,2		5,6 (dD) J ^{4,6} = 6,2		7,9 (dD) J ^{6,7b} = 4,5	8,1 (D) (D)	7,8 (dT) J ^{7a,7b} = 11,5	7,9 (dD) J ^{8,7b} = 4,5		6,3	224
68–69			J ^{2,7b} = 1,0		J ^{4,7b} = 1,0		J ^{4,6} = 6,2	J ^{6,7b} = J ^{8,7b} = 4,5	J ^{2,8} = 6,2				
(6)	$\epsilon_{210} = 340$	7,1–7,3 (M)	6,9 (AB) J ^{2,4} = 4,0		6,9 (AB) J ^{4,2} = 4,0	7,1–7,3 (M)	7,3 (dD) J ^{6,7} = 4,5 J ^{6,8a} = 1,5	6,7 (dD) J ^{6,7} \approx J ^{1,7} = 4,5	8,7(M) J ^{8a,8b} = 10,5 J ^{6,8a} = 1,5	9,0(M)	6,3	226	
(\approx 110)													
(7) (\approx 110)	$\epsilon_{210} = 640$	7,0 (br. S)	6,3 (S)		6,3 (S)	7,0 (br. S)	7,4 (D) J ^{5,6} = 2,0	7,4 (D) J ^{1,7} = 2,0	~8,7 (AB) J ^{8a,8b} \approx 10	6,3 (6,4)		—	
(8) (\approx 110)		7,0 (br. S)	6,3 (S)		6,3 (S)	7,0 (br. S)	7,3 (M)	7,3 (M)	~8,7 (AB) J ^{8a,8b} \approx 10	6,4 (6,3)		—	
(9) [d]	272 (27)	7,4 (M) (7,6)	7,1 (D) (6,8) J ^{2,4} = 3,5		6,8 (dD) (7,1) J ^{2,4} = 3,5 J ^{4,8b} = 1,5	7,6 (M) (7,4)		6,5 (D) [e]	8,6 (dQ) J ^{8a,8b} = 11,0 J ^{7,8a} = 1,5 J ^{4,8b} = 1,5	8,4 (dM)	6,3	—	
171–172	$\epsilon_{210} = 208$										6,5		
(10)		7,8–8,2 (M)	5,7 (D) J ^{1,2} = 6,8		4,2 (dD) J ^{4,5} = 2,5 J ^{4,8b} = 1,5	7,1–7,5 (M)	6,5 (D) J ^{5,6} = 5,1		7,3 (D) (M) J ^{8a,8b} = 11,5	7,8–8,2 (M)	6,3 (6,4)	—	
(11)	$\epsilon_{210} = 1000$	8,0–8,5 (M)	5,9 (D) J ^{1,2} = 6,8		5,7 (D)	~7,6	~6,7 [f]			8,0–8,5 (M)	6,3	—	
(\approx 120)					J ^{4,5} = 2,5 (M)					J ^{8a,8b} = 11,5	6,4		
(12)		7,7–8,0 (M)	5,7 (D) J ^{1,2} = 6,0		4,6 (D) J ^{4,5} = 4,0	6,7–7,1 (M)	6,7–7,1 (M)		7,7–8,0 (M)	6,2	—		

[a] Befriedigende Elementaranalysen liegen vor. [b] In Äthanol. [c] In CCl₄. [d] NMR-Spektrum in CDCl₃, Acetonyl-Gruppe: τ = 8,0 (S) (3 H), τ = 6,6, 6,9 (AB, J = 18 Hz) (2 H). [e] Teilweise durch Estersignal verdeckt; bei Aufnahme in CDCl₃/C₆D₆ liegt H⁷ sichtbar bei τ = 6,3 (D) (J^{7,8a} = 1,5 Hz). [f] Teilweise durch CH₃O-Signal (τ = 6,7) verdeckt; bei Aufnahme in C₆D₆/CCl₄ liegt H⁶ sichtbar bei τ = 6,7 (D) (J^{5,6} = 5,8 Hz).



Mit Methanol geht der sehr wasserempfindliche α -Halogenäther (10) in das stabile Acetal (11) über; mit Wasser bildet (10) sofort das Lacton (12).

Die *exo*-Stellung des Epoxidringes in (3) folgt aus J^{1,2} = J^{4,5} \approx 0 Hz sowie aus der Verschiedenheit von δ H^{8a} und δ H^{8b} [7]. Die Struktur (5) für das Photoisomere ist durch spektroskopische Daten sowie durch die Reaktionen zu (10), (11) und (12) gesichert: Endabsorption im Elektronenspektrum, Verschwinden der C=C- (1610 cm⁻¹) und der Epoxidbande (855 cm⁻¹)^[8] im IR-Spektrum, NMR-Signale im Verhältnis 2:2:1:1 (Erhaltung der Symmetrieebene) mit chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten, welche mit den an Modellverbindungen gemessenen Werten gut übereinstimmen [2b,9].

Die Stereochemie der HCl-Addition ergibt sich aus J^{5,6} [10], J^{4,5} und aus der M-Kopplung J^{4,8b} bei (10). Das Fehlen dieser M-Kopplung im Spektrum von (11) sowie die Bildung

des Lactons (12) bestätigen die Inversion bei der Substitution zu (11). Die Strukturen der Konkurrenzprodukte (6), (7), (8) und (9) wurden im wesentlichen aus den NMR-Daten abgeleitet; bei (9) ist die Stereochemie an C-6 nicht eindeutig.

Eingegangen am 24. Januar 1969 [Z 948]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach
Université de Lausanne, Institut de Chimie organique
2, rue de la Barre, CH-1005 Lausanne (Schweiz)
Dipl.-Chem. M. Klaus
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[1] Photochemische Umwandlungen, 29. Mitteilung. — 28. Mitteilung: P. Vogel, G. Willhalm u. H. Prinzbach, Helv. chim. Acta, im Druck. — Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[2] a) H. Prinzbach, W. Eberbach u. G. v. Veh, Angew. Chem. 77, 454 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 436 (1965); b) H. Prinzbach u. W. Eberbach, Chem. Ber. 101, 4083 (1968); c) P. K. Freeman, D. G. Kuper u. V. N. M. Rao, Tetrahedron Letters 1965, 3301; P. K. Freeman u. D. M. Balls, J. org. Chemistry 32, 2354 (1967); d) H. Prinzbach u. D. Hunkler, Angew. Chem. 79, 232 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 247 (1967); e) C. F. Huebler, E. Donoghue, L. Dorfman, E. Wenkert, W. E. Streth u. S. W. Donely, Chem. Commun. 1966, 419; f) E. Wiskott u. P. v. R. Schleyer, Angew. Chem. 79, 680 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 694 (1967).

[3] H. Prinzbach u. H.-D. Martin, Helv. chim. Acta 51, 438 (1968); D. Stusche, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1968.

[4] Eine intermolekulare thermische Variante dieser Photocyclo-dimerisierung ist bekannt. Für die Addition von Tetracyanoxiran an Olefine und Aromaten wurde kinetisch eine vorgelagerte C=C-Ringöffnung wahrscheinlich gemacht (W. Linn, J. Amer. chem. Soc. 87, 3665 (1965)); für Parallelitäten zwischen Cyclopropan- und Oxiranring bei Elektronenspektren s. L. Strait, D. Jambotkar, R. Ketchham u. M. Hrenoff, J. org. Chemistry 31,

3976 (1966); R. G. Pews, J. Amer. chem. Soc. 89, 5605 (1967); bei thermischen Umlagerungen s. E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967); J. K. Crandall u. R. J. Watkins, Tetrahedron Letters 1967, 1717.

[5] Das unsubstituierte *exo*-Epoxid lagert sich schon unter den Bedingungen der Darstellung um: J. Meinwald, S. Labana u. M. Chadha, J. Amer. chem. Soc. 85, 582 (1963); M. Rey u. A. Dreiding, Helv. chim. Acta 48, 1985 (1965); J. E. Franz, M. Dietrich u. A. Henshall, Chem. and Ind. 1966, 1177.

[6] Photolyseverlauf und Ausbeute an (5) werden entscheidend von der Reinheit des Substrats und des Lösungsmittels bestimmt.

[7] Für den Anisotropieeffekt des Epoxidsauerstoffs siehe u. a. K. Tori, K. Aono, K. Kitahonoki, R. Muneyuki, Y. Takano, H. Tanida u. T. Tsuji, Tetrahedron Letters 1966, 2921.

[8] K. Nakanishi: Infrared Absorption Spectroscopy. Holden-Day, Francisco 1962, S. 36.

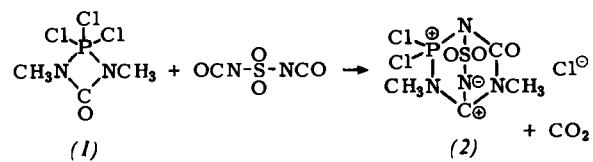
[9] H. Prinzbach, M. Argüelles u. E. Druckrey, Angew. Chem. 78, 1057 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1039 (1966).

[10] M. Klaus, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1966.

Synthese eines 6-Thia-2-phosphonia-1,3,5,8-tetraazabicyclo[2.2.2]oct-4(5)-enchlorid-Derivats^[1]

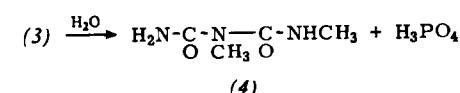
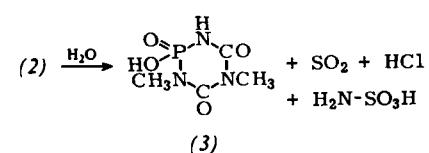
Von H. P. Latscha und W. Klein^[*]

Bei Untersuchungen über Reaktionen von Phosphorverbindungen mit Isocyanaten synthetisierten wir aus 1,1,1-Trichlor-2,4-dimethyl-1,2,4-phospho(v)-diazetidin-3-on (1) und Sulfuryldiisocyanat die Verbindung 2,2-Dichlor-3,8-dimethyl-6,6,7-trioxo-6-thia-2-phosphonia-1,3,5,8-tetraazabicyclo[2.2.2]oct-4(5)-enchlorid (2).



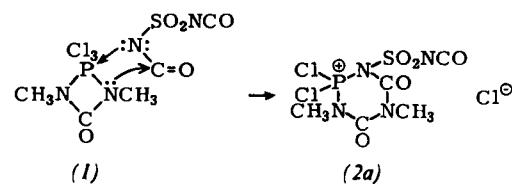
Die Verbindung ist farblos, extrem wasserempfindlich und zersetzt sich ab 132 °C unter Gasentwicklung. In kaltem Nitromethan ist sie löslich; durch Zugabe von wasserfreiem Benzol lässt sie sich in schönen Kristallen abscheiden. Das ³¹P-NMR-Spektrum in Nitromethan enthält ein Signal bei -44,5 ppm (85-proz. wäßrige H₃PO₄ als externer Standard). Das ¹H-NMR-Spektrum besteht aus einem Singulett (δ = 3,81 ppm) und einem Dublett (δ = 3,56 ppm) mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1, die sich zwei nichtäquivalenten Methylgruppen zuordnen lassen. Die Aufspaltung des Dubletts (J_{PH} = 11,1 ± 0,2 Hz) wird durch die Kopplung der Protonen einer Methylgruppe mit dem Phosphorkern hervorgerufen.

Mit Wasser zersetzt sich (2) in 1-Hydroxy-2,4-dimethylperhydro-1,2,4,6-phospho(v)-triazin-1,3,5-trion (3) sowie 1,3-Dimethylbiuret (4), die durch ihre Massenzahlen charakterisiert wurden. Bei der Bildung von (2) lassen sich zwei unter-



schiedliche Reaktionsweisen des Isocyanatmoleküls beobachten: eine Isocyanatgruppe des Sulfuryldiisocyanats reagiert mit (1) zu dem nicht isolierbaren (2a). Frühere Ver-

suche haben gezeigt, daß sich die Isocyanatgruppe zwischen P und N einschiebt^[3,4].



Die Bildung eines Phosphoniumsalzes wird durch den negativen Wert der chemischen Verschiebung des Phosphorkerns angezeigt^[3,5].

Die zweite Isocyanatgruppe des Sulfuryldiisocyanats reagiert mit der Carbonylgruppe von (1) unter Abspaltung von CO₂.

Darstellung von (2)

Versetzt man eine Lösung von 22,5 g (0,1 mol) (1)^[6] in wasserfreiem Benzol unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 15 g (0,1 mol) Sulfuryldiisocyanat in Benzol, so beobachtet man nach kurzer Zeit unter lebhafter Gasentwicklung eine exotherme Reaktion. Nach etwa 2 Std. Rühren bei Zimmertemperatur bildet sich ein kristalliner weißer Niederschlag von (2) in nahezu quantitativer Ausbeute. Durch Umkristallisieren aus Nitromethan/Benzol läßt sich die Substanz rein erhalten.

Eingegangen am 17. Januar 1969 [Z 949]

[*] Doz. Dr. H. P. Latscha und stud. chem. W. Klein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße 2

[1] Reaktionen von Phosphorverbindungen mit Isocyanaten, VII. Mitteilung. — VI. Mitteilung: [2].

[2] P. B. Hormuth u. H. P. Latscha, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[3] H. P. Latscha, Z. anorg. allg. Chem. 346, 166 (1966).

[4] P. B. Hormuth u. H. P. Latscha, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[5] H. P. Latscha, Z. Naturforsch. 23b, 139 (1968).

[6] H. Ulrich u. A. A. Sayigh, Angew. Chem. 76, 647 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 585 (1964).

[7] R. Appel u. H. Gerber, Chem. Ber. 91, 1200 (1958).

Neue Thioformamid-Synthese

Von R. Tull und L. M. Weinstock^[*]

Wir konnten Thioformamid (1) aus Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff gewinnen. Dieses nützliche Zwischenprodukt für die Synthese von Thiazolen wurde früher aus Formamid und Phosphorpentasulfid^[1,2] sowie durch Behandlung von Dithioameisensäure mit Ammoniak^[3] dargestellt, beides Methoden, die ohne wirtschaftliche Bedeutung blieben. Viele höhere Homologe des Thioformamids lassen sich aus den Nitrilen und Schwefelwasserstoff synthetisieren^[2,4]; frühere Versuche, Cyanwasserstoff, das Anfangsglied der Reihe, in der Gasphase oder in wäßriger Lösung entsprechend umzusetzen, schlugen aber fehl^[5,6].



Unter Verwendung von Ammoniak oder tert. Aminen als Katalysator erhielten wir Thioformamid aus HCN und H₂S in 50- bis 70-proz. Ausbeute. Mit starken Basen wie Natrium-methanolat bildete sich — wohl wegen der schnelleren Polymerisation des Cyanwasserstoffs — kein Thioformamid. Die Komponenten können in nichtwässrigen protonischen oder aprotischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur oder 50 °C unter 13–17 atm H₂S-Druck umgesetzt werden. Es ist nicht nötig, das Thioformamid vor der Synthese von Thiazolen zu isolieren.