

[2] K. Dimroth, N. Greif, H. Perst u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 58 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 85 (1967).

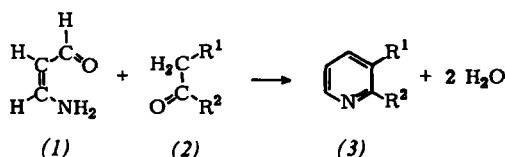
[3] K. Dimroth, N. Greif, W. Städe u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 725 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 711 (1967).

[4] U. Thewalt, Angew. Chem. 81, 783 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Nr. 10 (1969).

Einstufige Pyridinsynthesen mit 3-Aminoacrolein und Carbonylverbindungen

Von E. Bretmaier und E. Bayer^[*]

3-Aminoacrolein (1)^[1,2] cyclokondensiert mit Carbonylverbindungen vom Typ (2) zu Pyridinderivaten vom Typ (3); R¹ und R² können auch Teile eines Ringes sein.



	R ¹	R ²	Pyridinderivat	Kp (°C/12 Torr)	Ausb. (%)	Lit.
(a)	COOC ₂ H ₅	CH ₃	2-Methyl-3-pyridin-carbonsäure-äthylester	107–108	50	[3]
(b)	COCH ₃	CH ₃	3-Acetyl-2-methylpyridin	104–105	55	[4]
(c)	—(CH ₂) ₄ —		5,6,7,8-Tetrahydrochinolin	98–99	20	[5]

Die Cyclokondensation verläuft unter Bildung einer Schiff'schen Base zwischen der Aminogruppe von (1) und der Carbonylgruppe von (2), verbunden mit einer Knoevenagel-Reaktion zwischen der Formylgruppe von (1) und der Methylengruppe von (2).

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.05 mol 3-Aminoacrolein (1)^[1,2] werden mit 0.06 mol einer Carbonylverbindung (2) unter Zusatz von 50 mg Ammoniumacetat 12 Std. unter Rückfluß und Rühren bei einer Ölbadtemperatur von 110°C erhitzt. Das ölige Reaktionsgemisch gießt man in 100 ml Äther. Die ätherische Lösung wird nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Filtration im Vakuum eingedampft und der Rückstand bei 12 Torr fraktioniert.

Die Struktur der auf diese Weise erhaltenen Pyridine (3a)–(3c) läßt sich anhand der ¹H-NMR-Spektren sicherstellen.

Eingegangen am 8. August 1969 [Z 69]

[*] Dr. E. Bretmaier und Prof. Dr. E. Bayer
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] A. P. Skoldinow, T. V. Protopova u. V. T. Klimko, UdSSR-Pat. 136351 (1961); Chem. Abstr. 56, 3359 (1962).

[2] E. Bretmaier, unveröffentlichte Arbeitsvorschrift.

[3] N. Sperber, M. Sherlock, D. Papa u. D. Kendler, J. Amer. chem. Soc. 81, 704 (1959).

[4] A. Dornow u. W. Schacht, Chem. Ber. 82, 117 (1949).

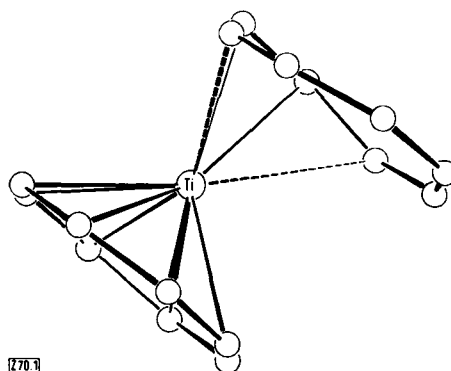
[5] S. Tsushima u. S. Sudzuki, J. chem. Soc. Japan 64, 1295 (1943).

Zur Kristallstruktur von Bis(cyclooctatetraen)titan

Von H. Dietrich und M. Soltwisch^[*]

Der von Breil und Wilke^[1] synthetisierte violette π -Komplex Bis(cyclooctatetraen)titan kristallisiert monoklin, Raumgruppe Pb (C_8^2), mit $a = 7.00$, $b = 12.26$, $c = 7.92$ Å, $\gamma = 114.85^\circ$; $V = 617$ Å³; $Z = 2$; $d_{20} = 1.378$ g/cm³.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur nahmen wir Röntgenbeugungsdaten mit einem Zählrohrdiffraktometer und gefilterter CuK α -Strahlung auf.



Das Molekül enthält einen ebenen und einen gewellten Cyclooctatetraen-Ring. Der ebene Ring (C–C-Abstände 1.41 ± 0.02 Å^[2]) hängt symmetrisch am Titanatom (alle Ti–C-Abstände 2.32 ± 0.02 Å^[2]) während der gewellte Ring über nur vier Kohlenstoffatome mit dem Titanatom verbunden ist. In der Abbildung sind die zwei kürzesten Ti–C-Abstände (je 2.2 Å) durch ausgezogene Linien angedeutet die zwei längeren (je 2.5 Å) gestrichelt. Die Koordination des Titanatoms hat damit große Ähnlichkeit mit der im Tris(cyclooctatetraen)ditan^[1,3] wo allerdings die beiden kürzesten Ti–C-Abstände zum gewellten Ring um etwa 0.1 Å länger sind.

Ein Teil der Moleküle im Kristall ist statistisch ungeordnet. Es scheint so, als ob noch eine zweite Molekülform vorkommt, in der der gewellte Ring über nur drei C-Atome mit dem Ti-Atom in Wechselwirkung steht (kürzester Ti–C-Abstand 2.2 Å). Der Fehler-Index beträgt gegenwärtig $R = 10\%$.

Eingegangen am 31. Juli 1969 [Z 70]

[*] Dr. H. Dietrich und M. Soltwisch
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
1 Berlin 33, Faradayweg 4–6

[1] H. Breil u. G. Wilke, Angew. Chem. 78, 942 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 898 (1966). Wir danken Herrn Prof. Wilke für Bis(cyclooctatetraen)titan-Kristalle.

[2] Als Fehlergrenze ist 2σ angegeben.

[3] H. Dietrich u. H. Dierks, Angew. Chem. 78, 943 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 899 (1966); H. Dierks u. H. Dietrich, Acta crystallogr. B 24, 58 (1968).

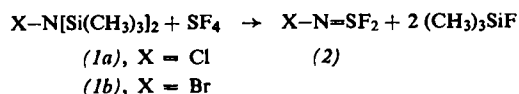
Über N-Halogenimidoschwefeldifluoride und N,N'-Dihalogenchwefeldiimide

Von K. Seppelt und W. Sundermeyer^[*]

N-Halogenimidoschwefeldifluoride (2) konnten bisher durch Umsetzung von Halogenen mit N-Fluorformyl-imidoschwefeldifluorid^[1], FC(O)NSF₂, in Gegenwart von Cäsiumfluorid oder mit Bis(difluorschwefel(IV)-amido)quecksilber^[2], Hg(NSF₂)₂, dargestellt werden.

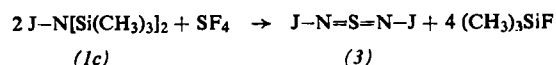
Unsere Untersuchungen zur Spaltung von N-Halogen-bis(trimethylsilyl)äminen (1) mit Nichtmetallhalogeniden^[3]

ergaben nun einen weiteren Zugang zu (2) durch die Reaktion von (1) (X = Cl, Br) mit Schwefeltetrafluorid.



Die physikalischen und spektroskopischen Daten der Produkte (2) sind identisch mit den früher gefundenen [1,2]. Die neue Bildungsweise stützt besonders die Annahme, daß diese Verbindungen *N*-Halogenimidoschwefeldifluoride und nicht die isomeren Difluoronitridoschwefelhalogenide $\text{N} \equiv \text{SF}_2\text{X}$ sind. Bisherige Beweise fußten vornehmlich auf dem Auftreten von Stickstoff-Halogen-Fragmenten im Massenspektrum, deren eventuelle Herkunft aus Rekombination von Bruchstücken aber nicht ausgeschlossen werden konnte.

Die analoge Reaktion des *N*-Jod-bis(trimethylsilyl)amins (1c) mit Schwefeltetrafluorid führt jedoch nicht zu dem noch unbekannten *N*-Jodimidoschwefeldifluorid (vgl. [2]), sondern — vermutlich über diese Verbindung als unbeständige Zwischenstufe — zum *N,N'*-Dijodschwefeldiimid (3).



Bei ca. 0°C wird einer Lösung von (1c) in 1,2-Dichlorperfluoräthan eine Lösung von SF₄ im gleichen Lösungsmittel zugetropft. Es fallen orangefarbene Kristalle aus, die sich aus Methylchlorid umkristallisieren lassen. Die Verbindung (3) schmilzt bei 106°C unter gleichzeitiger Explosion. Bei Schlag explodiert (3) ähnlich wie S₄N₄, und es riecht dabei nach SO₂; in der Flamme verpufft es unter Ausstoß violetter Joddämpfe. Die wenig hydrolyseempfindlichen Kristalle lösen sich nur mäßig in organischen Lösungsmitteln wie Methylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Identifiziert wurde (3) durch Elementaranalyse und durch das Massenspektrum [m/e = 314 (JNSNJ 100%), 187 (JNSN 6%), 173 (JNS 4%), 141 (JN 2.5%), 127 (J 11%), 60 (NSN 3.5%), 46 (SN 7.5%) und 32 (S 2%) neben wenigen rekombinierten Fragmenten wie J₂ und JS; 13 eV]. Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) zeigt Banden bei 1094 st, 1047 sst, 950 st, 631 st, 465 m, 327 m und 297 cm⁻¹ m. Unter entsprechenden Versuchsbedingungen erhält man auch *N,N'*-Dibromschwefeldiimid Br-N=S=N-Br (4). Diese Verbindung löst sich in den genannten Lösungsmitteln beträchtlich besser als (3). Die hellgelben Kristalle schmelzen bei 0.5°C unter teilweiser Zersetzung. Die Schlagempfindlichkeit von (4) ist höher als die von (3).

Das Massenspektrum [m/e = 218, 220, 222 (BrNSNBr 33%), 139, 141 (BrNSN 3%), 125, 127 (BrNS 12%), 93, 95 (BrN 14%), 79, 81 (Br 38%), 60 (NSN 2%), 46 (SN 100%) und 32 (S 39%); 70 eV], das IR-Spektrum (Nujol) [1127 sst, 1035 sst, 921 st, 657 st, 603 m, 519 m, 417 m und 370 s] und das Raman-Spektrum [1133 s, 926 sst, 662 m, 608 m, 533 st, 426 s, 379 m, 198 m und 88 s] sind in Einklang mit der Struktur (4). — Versuche, das homologe Chlorderivat von (3) und (4) entsprechend darzustellen, blieben bis jetzt ohne Erfolg.

Eingegangen am 5. August, ergänzt am 8. Oktober 1969 [Z 73]

[*] Dipl.-Chem. K. Seppelt und Prof. Dr. W. Sundermeyer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße 2

[1] J. K. Ruff, Inorg. Chem. 5, 1787 (1966).

[2] O. Glemser, R. Mews u. H. W. Roesky, Chem. Ber. 102, 1523 (1969).

[3] K. Seppelt u. W. Sundermeyer, Naturwissenschaften 56, 281 (1969).

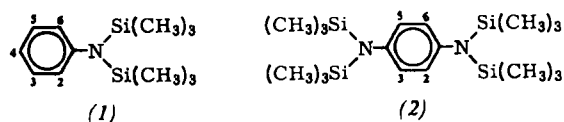
[4] Herrn Dr. H. Seidl, Badische Anilin- und Soda-Fabrik, danken wir für die Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums.

[5] Herrn Dr. H. Eysel, Universität Heidelberg, danken wir für die Aufnahme und Diskussion des Raman-Spektrums.

ESR-Spektren der Radikalanionen von *N*-Trimethylsilyl-Derivaten des Anilins und *p*-Phenylendiamins [1]

Von F. Gerson, U. Krynitz und H. Bock†*

Amino-Substituenten erniedrigen als Elektronendonoren die Elektronenaffinität aromatischer Verbindungen. Aus diesem Grunde lassen sich weder aus Anilin und *p*-Phenylendiamin noch aus ihren *N*-Alkylderivaten Radikalanionen darstellen. Ersetzt man die *N*-Wasserstoffatome oder *N*-Alkylgruppen durch Trimethylsilylgruppen, so sind zwei Effekte zu erwarten: A) Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs und unbesetzten Atomorbitalen geeigneter Symmetrie des Siliciums; B) Herausdrehen der Bis(trimethylsilyl)amino-Gruppierung aus der Benzol- π -Ebene infolge der großen Raumbeanspruchung der sperrigen Trimethylsilylreste [2]. Beide Effekte beeinträchtigen — wie z.B. die Ionisierungsenergien zeigen [3] — die Konjugationsfähigkeit des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff mit dem aromatischen π -Elektronensystem und vermindern somit den Donorcharakter des Amino-Substituenten.



N,N-Bis(trimethylsilyl)anilin (1) und *N,N,N',N'*-Tetrakis(trimethylsilyl)-*p*-phenylenediamin (2) [3] sollten daher eine stärkere Tendenz zur Aufnahme eines zusätzlichen π -Elektrons zeigen als die entsprechenden *N*-H- und *N*-Alkyl-Verbindungen. In der Tat sind sowohl aus (1) als auch aus (2) durch Reduktion mit Kalium in 1,2-Dimethoxyäthan (DME) bei tiefer Temperatur die entsprechenden Radikalanionen (1)^{•-} und (2)^{•-} zugänglich.

Die ESR-Spektren (Abb. 1a und 1b) sind einander sehr ähnlich und weisen eine Gliederung in fünf Hauptkomponenten auf, die den Aufspaltungsschemata der Radikalanionen mono- und *para*-di-substituierter Alkylbenzole [4] genügt. Dies beweist, daß trotz der eingangs erwähnten Effekte A und

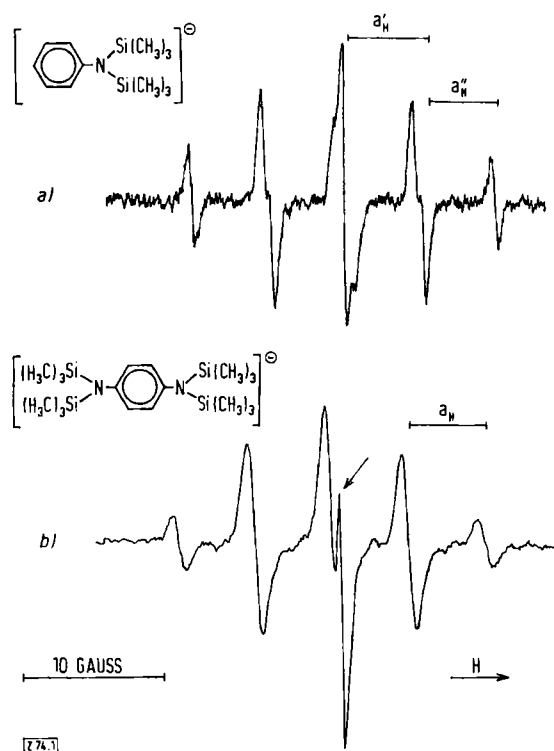


Abb. 1. ESR-Spektren der Radikalanionen (1)^{•-} (a) und (2)^{•-} (b). Lösungsmittel: DME; Gegenionen: K⁺; T: -90°C. Der obere Pfeil in b) bezeichnet das Signal des solvatisierten Elektrons.