

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

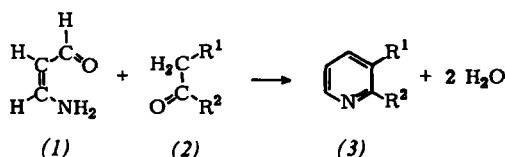
[3] K. Dimroth, N. Greif, W. Städe u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 725 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 711 (1967).

[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. Breitmayer 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. Breitmayer 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. Breitmayer, 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).

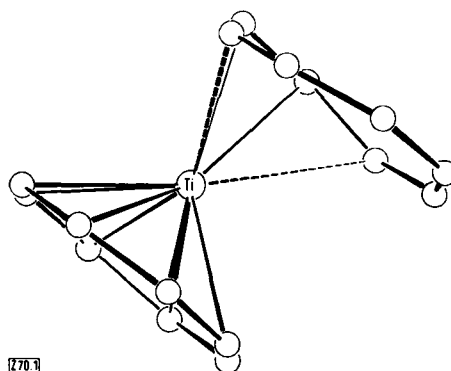
[5] S. Tsushima u. S. Sudzuki, J. chem. Soc. Japan 64, 1295 (1943).

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 (C₂^{h), mit a = 7.00, b = 12.26, c = 7.92 Å, γ = 114.85°; V = 617 Å³; Z = 2; d₁₀ = 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 2 σ 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'-Dihalogenimidoschwefeldiimide

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]