Carbäthoxy-azen [1] mit dem Benzol, vermutlich zunächst zu dem Aza-norcaradien-Derivat *(1)*, das sich sogleich in das valenzisomere Azepin *(2)* umwandelt.

(2) ist das erste monocyclische Azepin-Derivat [2]. Die katalytische Hydrierung von *(2)* (Pd/H_2, 20 °C) führt zu N-Carbäthoxy-hexamethylenimin (Kp_{20} = 118–120 °C, n_{21}^{D} = 1,4635), das wir auch durch Umsetzung von Hexamethylenimin [3] und Chlorameisensäureäthylester bereiteten. Beide Produkte erwiesen sich auf Grund ihrer IR- und NMR-Spektren als identisch. Das NMR-Spektrum von *(2)* zeigt neben den für die Protonen der Äthylgruppe charakteristischen Signalen (Quartett bei 5,8 τ, Triplett bei 8,7 τ) das Multiplett der 6 Ringprotonen bei 3,7–4,7 τ.

Die Beständigkeit des cyclischen 8π-Elektronensystems *(2)* dürfte auf die zumindest teilweise Beanspruchung des freien Elektronenpaars am Stickstoff durch die Mesomerie des Urethan-Systems zurückzuführen sein.

Versuche zur Übertragung dieser Ringerweiterungsreaktion mit Aziden auf andere aromatische Systeme sowie die Untersuchung des Azepins selbst sind im Gange.

Eingegangen am 20. November 1962 [Z 396]

[1] *W. Lwoski* u. *Th. W. Mattingly*, Tetrahedron Letters *7*, 277 (1962).

[2] *K. Dimroth* u. *H. Freyschlag*, Chem. Ber. *89*, 2602 (1956); *90*, 1628 (1957); *R. Huisgen* u. *M. Appel*, ebenda *91*, 12 (1958); *R. Huisgen* et al., ebenda *93*, 392 (1960); Liebigs Ann. Chem. *630*, 128 (1960) u. a.

[3] *L. Ruzicka* et al., Helv. chim. Acta *32*, 544 (1949).

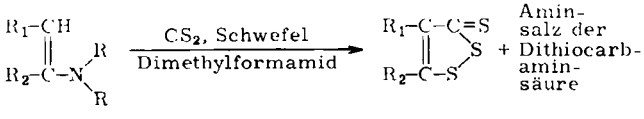
Synthese von Trithionen durch gemeinsame Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf Enamine

Schwefel-Heterocyclen, XIV [1]

Von Dipl.-Chem. J. Fabian, Dr. K. Gewald und Prof. Dr. Roland Mayer

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

Enamine bilden mit Schwefelkohlenstoff und Schwefel in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, wie Dimethylformamid, bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten exotherm Trithione:



(1): $R_1/R_2 = -(CH_2)_3-$
(2): $R_1/R_2 = -(CH_2)_4-$

So erhält man aus 1-Morpholino-cyclopenten-(1) in 50-proz. Ausb. 4.5-Trimethylen-trithion *(1)* vom Fp 123 °C (sublimiert) und aus 1-Morpholino-cyclohexen-(1) in 45-proz. Ausb. 4.5-Tetramethylen-trithion *(2)* vom Fp. 101–102 °C (aus Äthanol).

(1) und *(2)* sind mit auf anderem Wege [2] hergestelltem authentischem Material identisch.

Dieses von uns gegenwärtig intensiv bearbeitete und auf einem elektrophilen Angriff des Schwefelkohlenstoffs und einer gleichzeitigen nucleophilen Einwirkung des eingebauten Schwefels beruhende Syntheseverfahren ist weitgehend variabel.

Eingegangen am 12. November 1962 [Z 401]

[1] XIII. Mitteil.: vgl. *K. Gewald*, Z. Chem., im Druck.

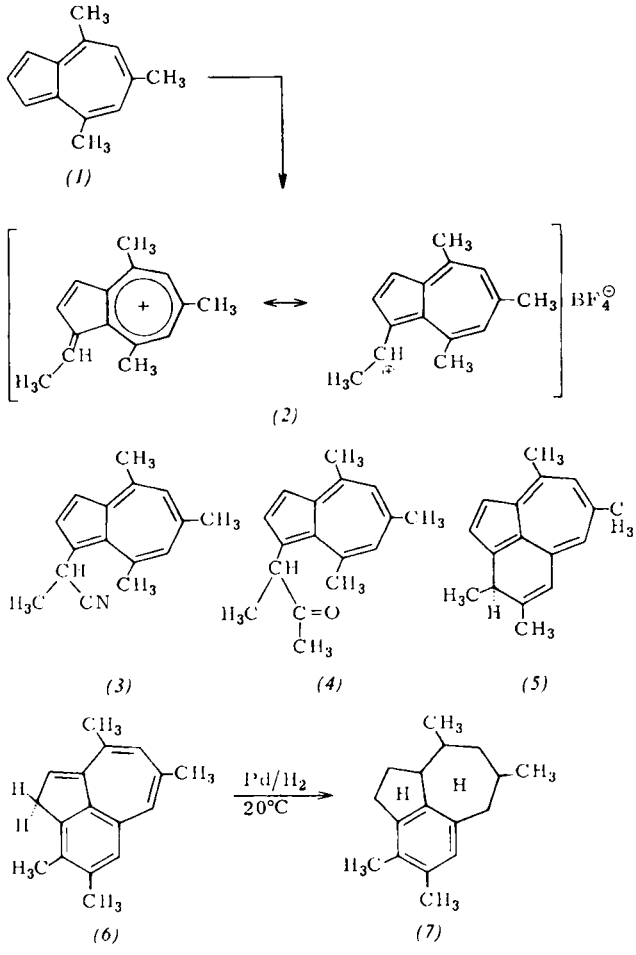
[2] DBP. 909097 v. 28. Febr. 1951, Erf. *A. Lüttringhaus* u. *U. Schmidt*; Chem. Zbl. *1954*, 10104; Dipl.-Arb. *U. Schmidt*, Univers. Freiburg/Brsg. 1951. *U. Schmidt*, *A. Lüttringhaus* u. *H. Trefzger*, Liebigs Ann. Chem. *631*, 129 (1960); *M. Fröde*, Diplomarbeit TU Dresden 1961; *E. Hoffmann*, Diplomarbeit, TU Dresden, noch nicht abgeschlossen.

Cycloheptatrieno-inden

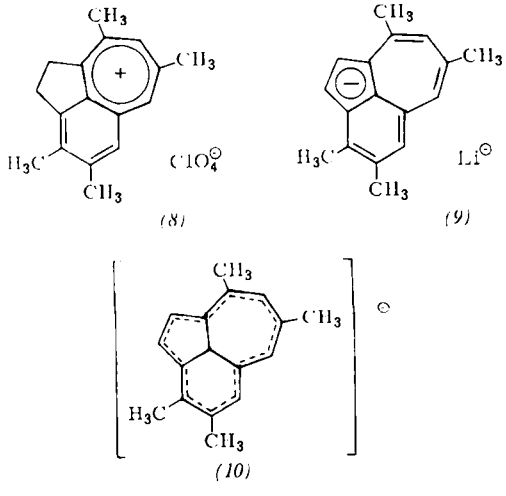
Von Prof. Dr. K. Hafner und cand. chem. H. Schaum

Institut für Organische Chemie der Universität München

Ausgehend vom 4.6.8-Trimethyl-azulen *(1)* [1] konnten wir das dem Perinaphthylen isomere, nichtbenzoide Cycloheptatrieno-inden *(6)* (3.4.7.9-Tetramethyl-2H-benz[cd]azulen [2]) darstellen. Durch Kondensation von *(1)* mit Acetaldehyd in Gegenwart von ätherischer Borfluorowasserstoffsäure erhält man *(2)* [3], das mit Natriumcyanid *(3)* (Fp = 111–112 °C)



liefert. Dieses überführten wir mit Methylmagnesiumbromid in das Keton *(4)* (Fp = 84–85 °C). Mit N-Methylanilin-natrium [4] reagiert *(4)* unmittelbar zu *(6)*. Das sicher zunächst entstehende Azulen-Derivat *(5)* geht unter Verlust der Re-



Hafner, Klaus: Cyclohptatrieno-inden aus Angewandte Chemie 75, Jahrgang 1963, Nr. 1
Copyright © 1963 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

sonanz des 5–7-Ringsystems in das energetisch begünstigte benzoide *(6)* über. *(6)* kristallisiert in goldgelben Nadeln (Fp = 116 bis 117 °C) und bildet ein Trinitrobenzolat (Fp = 179–180 °C); das UV-Spektrum ist stark differenziert: λ_{max} 231(4,55), 235(4,55), 280(3,91), 291(3,80), 312(3,71), 325(3,69), 340(3,59), 406(3,20) mμ(lgε) in n-Hexan. *(6)* nimmt 3 Mol H_2 auf unter Bildung des Indan-Derivats *(7)*. Mit Perchlorsäure gibt *(6)* das beständige orange Carbonium-Salz *(8)* (Fp = 236 bis 238 °C Zers.). *(6)* bildet mit Lithium-methyl das gelbe hydrolyseempfindliche Anion *(9)*. Bei *(9)* handelt es sich um ein cyclisch konjugiertes 14π-Elektronensystem im Sinne der Sammelstruktur *(10)*.

Eingegangen am 19. November 1962 [Z 392]

[1] *K. Hafner* u. *H. Kaiser*, Liebigs Ann. Chem. *618*, 140 (1958).

[2] *A. M. Patterson, L. T. Capell* u. *D. F. Walker*, The Ring Index, 2nd Edition, S. 409, 1960.

[3] *K. Hafner, H. Pelster* u. *J. Schneider*, Liebigs Ann. Chem. *650*, 62 (1961).

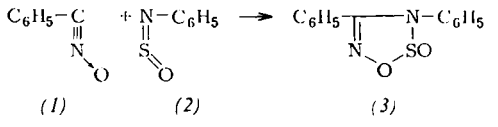
[4] *K. Hafner* et al., Liebigs Ann. Chem. *650*, 80 (1961); *624*, 37 (1959).

Über das 4.5-Diphenyl-1.2.3.5-thia-oxa-diazol-1-oxyd

Von Dr. P. Rajagopalan und Dr. H. U. Daeniker

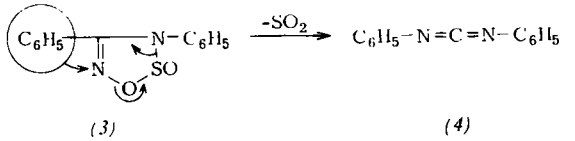
Forschungslaboratorien der Ciba Aktiengesellschaft, Basel
Pharmazeutische Abteilung

Benzonitriloxyd *(1)* bildet mit Sulfinylanilin *(2)* in Äther exotherm in guter Ausbeute ein farblos-kristallines Addukt vom Fp 72–73 °C; Bruttoformel: $C_{13}H_{10}N_2O_2S$. Auf Grund der 1.3-dipolaren Additionsreaktion von Benzonitriloxyd [1] und des Reaktionsverhaltens von Sulfinylanilin [2–4] sowie des IR-Spektrums (starke Bande bei 1198 cm^{-1}, die der cyclischen Sulfit-Gruppe entspricht [5]; es fehlt die für eine Sulfinamid-Funktion typische Bande bei 1080 cm^{-1} [2]) dürfte die Struktur *(3)* richtig sein. Der Verlauf der thermischen Zersetzung beweist dies zusätzlich.



(1) *(2)* *(3)*

Erhitzt man *(3)* auf 100 °C, so spaltet sich SO_2 ab, und man erhält quantitativ ein destillierbares (Kp = 96–98 °C/0,08 mm), schwach gelbes Öl: $C_{13}H_{10}N_2$. Das Abbauprodukt ist N.N'-Diphenyl-carbodiimid *(4)*. Die Bildung von *(4)* aus *(3)* bedingt eine Phenylwanderung, für die wir folgenden synchronen Ablauf vorschlagen:



(3) *(4)*

Eingegangen am 15. November 1962 [Z 393]

[1] *A. Quilico* u. *G. S. D'Alcontres*, Gazz. chim. Ital. *80*, 140 (1950) und folgende Veröffentlichungen; *R. Huisgen* et al., Tetrahedron Letters *1961*, 583, 1587.

[2] *G. Kresze* et al., Angew. Chem. *74*, 135 (1962).

[3] *O. Wichterle* u. *J. Roček*, Chem. Listy *47*, 1768 (1953).

[4] *R. Huisgen* et al., Liebigs Ann. Chem. *658*, 169 (1962).

[5] *P. B. D. de la Mare* et al., J. chem. Soc. (London) *1956*, 1813.

Über den durch Cycloocta-1.3.5-trien katalysierten H/D-Austausch am Cyclooctatetraen

Von Dr. G. Schröder

Union Carbide European Research Associates, Brüssel

Die Vinylacidität der Wasserstoffe des Cyclooctatetraens *(1)* ist so gering, daß ein H/D-Austausch im System C_8H_8/ROK/ROD nicht zu beobachten ist.

Der Austausch ist durch höhere Reaktionstemperaturen nicht zu erzwingen, da dann Dimerisationen von *(1)* zur Neben- bzw. auch Hauptreaktion werden können. So entsteht aus *(1)* im Gemisch mit Alkoholat/Alkohol bei 140 °C in einer Ausbeute bis 30 % Cycloocta-1.3.5-trien und ein braunes polymeres Pulver [1]. Ein von *W. O. Jones* [2] beschriebenes dimeres *(1)*, Tricyclo-[8.4.2.0^{2,9}]hexadeca-3.5.7.11.13.15-hexaen *(2)* reduziert unter dem katalytischen Einfluß von Alkoholat *(1)* zu Cycloocta-1.3.5-trien.

Wir haben gefunden, daß der H/D-Austausch an *(1)* im basischen Medium durch Cycloocta-1.3.5-trien katalysiert wird [3].

Erwärmt man eine Lösung von 100 μl *(1)* (über $AgNO_3$ Komplex gereinigt), 10 μl Cycloocta-1.3.5-trien und 10 % (bezogen auf den Alkohol) (n-Propyl)$_3$COK in 5 cm^3 (n-Propyl)$_3$-COD in einer Ampulle 64 h in einem siedenden Methanolbad, so zeigt das wiedergewonnene *(1)* [4] im IR-Spektrum eine überaus starke C–D-Absorptionsbande bei 2225 cm^{-1}. Für reines *(1)* beobachtet man unter den gleichen Reaktionsbedingungen ohne zugefügtes Cycloocta-1.3.5-trien praktisch [5] keinen Einbau von Deuterium. Die experimentellen Befunde lassen sich folgendermaßen erklären: Im System ROK/ROD wird Cycloocta-1.3.5-trien über eine Folge von Gleichgewichtsreaktionen deuteriert. Die Base ROK bildet aus deuteriertem Cycloocta-1.3.5-trien deuteriertes Cyclooctatetraenyl-Dianion. Dieses deuterierte Dianion überträgt in einem kürzlich von *T. J. Katz* [6] beschriebenem Gleichgewicht zwei Elektronen auf im Lösungsgemisch vorhandenes *(1)*. Über die Stufe des Anionradikals erhält man so aus deuteriertem Dianion deuteriertes *(1)* und aus nichtdeuteriertem *(1)* nichtdeuteriertes Dianion, wobei letzteres im System ROK/ROD wiederum in deuteriertes Dianion überführt wird.

Eingegangen am 13. November 1962 [Z 403]

[1] Bei der basenkatalysierten Isomerisierung von *(1)* in 2.2'-Dimethoxydiäthyläther entsteht dagegen u. a. Benzocyclobuten in ca. 44 % Ausbeute. *G. Eglinton, R. A. Raphael* u. *R. G. Willis*, Proc. chem. Soc. (London) *1962*, 334.

[2] Chem. and Ind. *1955*, 16.

[3] *(2)* ist als Katalysator noch geeigneter als Cycloocta-1.3.5-trien

[4] *(1)* wurde destillativ (Ölpumpenvakuum: 0,1 mm) aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt, durch eine Vorlage (0 °C) geleitet und in einer Kühlfalle (–75 °C) kondensiert. Verunreinigung durch den Alkohol gemäß Gaschromatogramm höchstens 2 %.

[5] Unter diesen Reaktionsbedingungen läßt sich die Bildung von *(2)* in Spuren nicht ganz vermeiden.

[6] J. Amer. chem. Soc. *82*, 3784 (1960).

Dimerisierung von Piperidinoacetonitril unter dem Einfluß von Grignard-Verbindungen

Von Prof. Dr. H. Thies, Priv.-Doz. Dr. H. Schönenberger und P. K. Qasba

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München

Die Umsetzung von Piperidinoacetonitril *(1)* mit tert.-Butylmagnesiumchlorid führt überraschenderweise zum bisher unbekannten 3-Amino-2.4-dipiperidino-crotononitril *(2)*, einem im Vakuum unzersetzt destillierbaren Öl ($Kp_{0,3\ Torr}$ =