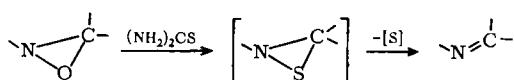


Desoxygenierung von Oxaziranen mit schwefelhaltigen Nucleophilen

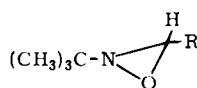
Von *David St. Clair Black* und *Keith G. Watson*¹⁾

Thioharnstoff, Kaliumthiocyanat, Kaliummethylxanthogenat und Kaliumselenocyanat reagieren bekanntlich mit Oxiranen. Die ersten drei Reagentien bilden Thiiranen^[1-3], während das letzte Reagens^[4] die Oxiranen zunächst in instabile Seleniranen umwandelt, die unter Abspaltung von Selen in Alkene übergehen.

Wir fanden nun, daß Oxaziranen nicht nur von Kaliumselenocyanat, sondern auch von den oben genannten schwefelhaltigen Nucleophilen desoxygeniert werden. Die Reaktionen führen unter milden Bedingungen praktisch quantitativ zu den Iminen. Die Reagentien sind etwa gleich wirksam; Thioharnstoff ist aber am bequemsten anzuwenden.

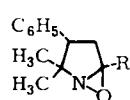


Durch sechsständiges Erhitzen von Thioharnstoff und 2-tert.-Butyl-3-phenyloxaziran (*1a*)^[5] in Äthanol unter Rückfluß entsteht *N*-Benzyliden-tert.-butylamin^[5] in praktisch quantitativer Ausbeute; daneben ist kristalliner Schwefel in 30-proz. Ausbeute zu isolieren. Diese Ergebnisse legen nahe, daß die Reaktion analog der Umwandlung von Oxiranen in Thiiranen verläuft, d. h. über ein Thiaziran, aus dem spontan Schwefel eliminiert wird. Thiaziranen wurden kürzlich^[6,7] als reaktive Zwischenstufen bei der photochemischen Umlagerung von Thiazolen^[6] und Isothiazolen^[7,8] vorgeschlagen, sind aber noch nicht dargestellt worden.



(*1a*), R = C₆H₅

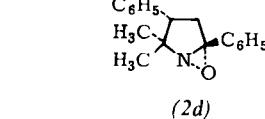
(*1b*), R = CH₃



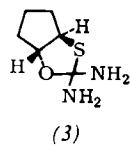
(*2a*), R = H

(*2b*), R = C₆H₅

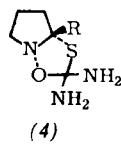
(*2c*), R = C(CH₃)₃



(*2d*)



(*3*)



Die Reaktion von Oxaziranen mit schwefelhaltigen Nucleophilen wird von stereochemischen Faktoren beeinflußt. Beispielsweise wird 2-tert.-Butyl-3-methyloxazi-

ran (*1b*)^[9] von Thioharnstoff bei Raumtemperatur innerhalb von 12 Std. nicht angegriffen; unter schärferen Bedingungen bildet sich Teer. Mehrere bicyclische Oxaziranen werden dagegen glatt in die Imine umgewandelt. Im Gegensatz zu (*1b*) läßt sich 2,2-Dimethyl-3-phenyl-6-oxa-1-azabicyclo[3.1.0]hexan (*2a*)^[10] durch achtständige Reaktion bei Raumtemperatur vollständig desoxygenieren. Die stärker gehinderten Oxaziranen (*2b*)^[10] und (*2c*)^[9] benötigten dafür 5 Std. bei 80°C, während (*2d*)^[10] erst nach 28 Std. bei 80°C vollständig in das Imin umgewandelt worden war.

Im allgemeinen reagieren bicyclische und monocyclische Oxaziranen ähnlich mit den schwefelhaltigen Nucleophilen, was bei Oxiranen nicht immer der Fall ist. 6-Oxabicyclo[3.1.0]hexan ist gegenüber Thioharnstoff oder Kaliumthiocyanat besonders resistent^[12]. Dieses Ergebnis ist mit der Bildung eines ungünstigen^[11] *trans*-verknüpften bicyclischen Intermediärproduktes wie z. B. (*3*) im Einklang, das nach dem postulierten Reaktionsverlauf auftreten muß^[2,3]. Bei bicyclischen Oxaziranen kann dagegen dank der Inversion der Konfiguration am Stickstoff immer ein *cis*-verknüpfter Bicyclus wie z. B. (*4*) entstehen, selbst wenn die Inversion langsam ist^[12].

Eingegangen am 15. Februar 1971 [Z 367]

[1] C. C. J. Culvenor, W. Davies u. K. H. Pausacker, J. Chem. Soc. 1946, 1050.

[2] E. E. van Tamelen, J. Amer. Chem. Soc. 73, 3444 (1951).

[3] C. C. J. Culvenor, W. Davies u. W. E. Savige, J. Chem. Soc. 1952, 4480; C. C. Price u. P. F. Kirk, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2396 (1953); F. G. Bordwell u. H. M. Andersen, ibid. 75, 4959 (1953).

[4] C. C. J. Culvenor, W. Davies u. N. S. Heath, J. Chem. Soc. 1949, 278.

[5] W. D. Emmens, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5739 (1957).

[6] M. Kojima u. M. Maeda, Chem. Commun. 1970, 386.

[7] M. Ohashi, A. Iio u. T. Yonezawa, Chem. Commun. 1970, 1148.

[8] J. P. Catteau, A. Lablanche-Combier u. A. Pollet, Chem. Commun. 1969, 1018.

[9] Nach Standardmethoden dargestellt. Einzelheiten werden noch veröffentlicht.

[10] J. B. Bapat u. D. St. C. Black, Austral. J. Chem. 21, 2507 (1968).

[11] R. P. Linstead u. E. M. Meade, J. Chem. Soc. 1934, 935; W. E. Grigsby, J. Hind, J. Chanley u. F. H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc. 64, 2606 (1942).

[12] F. G. Riddell, J. M. Lehn u. J. Wagner, Chem. Commun. 1968, 1403.

Dimethyl-methylen-immonium-jodid^{[11][]}**

Von *Jakob Schreiber, Hans Maag, Naoto Hashimoto und Albert Eschenmoser*¹⁾

Die kürzlich in unser Arbeitsprogramm einbezogene Frage nach Reaktivitätsparallelen zwischen der Inversion pyramidal gebundenen Stickstoffs^[2] und der S_N2-Inversion tetrahedrischen Kohlenstoffs^[3] sowie das in einem anderen Zusammenhang akute Problem der Auffindung von

[*] Dr. J. Schreiber, Dipl. Ing.-Chem. H. Maag, Dr. N. Hashimoto und Prof. Dr. A. Eschenmoser
Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6/8 (Schweiz)

[**] Ein Teil dieser Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.