

- [33] S. V. Shiulydin, N. N. Tikhomirova, A. E. Shilov u. A. K. Shilova, Zh. Strukt. Khim. 2, 740 (1961).
 [34] Siehe z. B. M. C. Day u. J. Selbin: Theoretical Inorganic Chemistry. Reinhold Publ. Corp., New York 1962.
 [35] F. A. Cotton u. G. Wilkinson: Anorganische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim, und Interscience, New York 1968.
 [36] L. S. Singer, J. Chem. Phys. 23, 379 (1955).
 [37] A. M. Fatta u. R. L. Lindvedt, Inorg. Chem. 10, 478 (1971).
 [38] F. Hein, J. Prakt. Chem. 153, 160 (1939).
 [39] G. Sartori u. G. Costa, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 63, 105 (1959).
 [40] Siehe z. B. G. Henrici-Olivé u. S. Olivé: Polymerisation – Katalyse, Kinetik, Mechanismen. Verlag Chemie, Weinheim 1969.

- [41] C. G. Overberger u. P. A. Jarovitzky, ACS Polymer Preprints 10, 250 (1969).
 [42] A. Clark, Ind. Eng. Chem. 59, 29 (1967).
 [43] P. A. Bukanaeva, Y. I. Pecherskaya, V. B. Kazanski u. V. A. Dzisko, Kinetika i Kataliz 3, 358 (1962).
 [44] K. G. Miessarov, J. Polymer Sci. A-1, 4, 3047 (1966).
 [45] L. L. van Reijen u. P. Cossee, Disc. Faraday Soc. 41, 277 (1966).
 [46] V. B. Kazanski u. J. Turkevich, J. Catalysis 8, 231 (1967), und dort zit. Lit.
 [47] H. L. Krauss u. H. Stach, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 393 (1968).
 [48] J. P. Hogan, J. Polymer Sci. A-1, 8, 2637 (1970).
 [49] O. O. Juveland, E. F. Peters u. J. V. Shepard, ACS Polymer Preprints 10, 263 (1969).

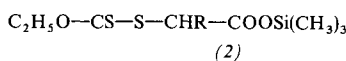
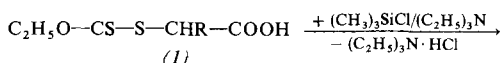
ZUSCHRIFTEN

1,3-Dithiolan-2,4-dione

Von Hans R. Kricheldorf^[*]

Wir berichten über die Synthese der noch nicht beschriebenen 1,3-Dithiolan-2,4-dione (4), R = H, CH₃, C₂H₅, die sich zu Polythiocarbonsäureestern polymerisieren lassen. Die analogen Dioxolandione polymerisieren ebenfalls.

Die Umsetzung von Natrium-äthylxanthogenat mit 2-Halogencarbonsäuren ergibt die 2-(Äthoxythiocarbonylthio)carbonsäuren (2-Äthylxanthogencarbonsäuren) (1)^[1], die direkt in die unzersetzt destillierbaren Trimethylsilylester (2) übergeführt werden:



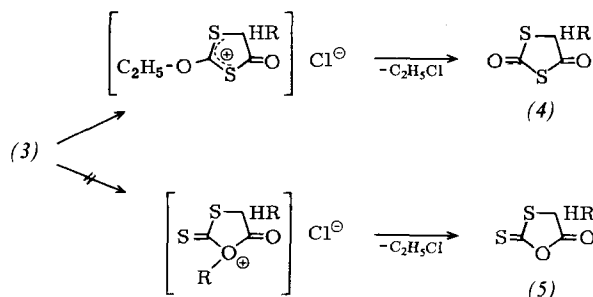
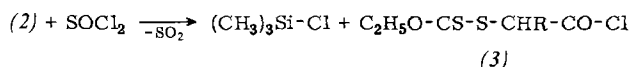
Im Gegensatz zu den Äthoxy-Verbindungen (1) und (2) ließen sich die Methoxy-Verbindungen nicht isolieren, da sie sich unter Abspaltung von COS leicht zersetzen. Die Umsetzung der Silylester (2) mit Thionylchlorid führt zunächst zu den Säurechloriden (3), welche schon bei 25°C unter Abspaltung von Äthylchlorid zu den 1,3-Dithiolan-2,4-dionen (4) cyclisieren.

Für die Bildung der Isomeren (5) liegen keine Anhaltspunkte vor. So zeigt auch das IR-Spektrum der Produkte (4) eine Carbonylbande im Bereich 5.9–6.0 µm (1700 bis 1670 cm⁻¹) ähnlich den Thiazolidin-2,5-dionen^[2,3], während für die Isomeren (5) eine Carbonylbande bei 5.4 µm (1850 cm⁻¹) zu erwarten ist, wie sie die 2-Thioxo-5-oxazolidone (und die Oxazolidin-2,5-dione) aufweisen^[3,4].

Das zu den Titelverbindungen homologe 1,3-Dithian-2,4-dion konnte nicht synthetisiert werden, da die Vorstufe vom Typ (3) [3-(Äthoxythiocarbonylthio)propionylchlorid] stabil ist (Kp = 78–80°C/0.01 Torr, n_D²⁰ = 1.5535).

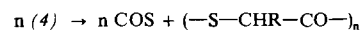
Die 1,3-Dithiolan-2,4-dione (4b) und (4c) sind gelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, die im Vakuum unterhalb 100°C destillierbar sind. (4a) schmilzt bei 44–46°C.

[*] Dr. H. R. Kricheldorf
 Institut für makromolekulare Chemie der Universität
 78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31



R	(2)		(4)	
	Kp(°C/Torr)	n _D ²⁰	Kp(°C/Torr)	n _D ²⁰
a H	82–84/0.001	1.5110	68–70/0.1	1.6126
b CH ₃	88–90/0.1	1.4985	53–55/0.1	1.5712
c C ₂ H ₅	93–95/0.1	1.4920	64–66/0.5	1.5543

In Gegenwart basischer Katalysatoren sowie bei langem Erhitzen vor allem oberhalb 100°C polymerisieren sie unter Abspaltung von COS.



1,3-Dithiolan-2,4-dione (4) über 2-(Äthoxythiocarbonylthio)carbonsäure-trimethylsilylester (2)

Die Lösung von 1 mol Natrium-äthylxanthogenat in 500 ml Äthanol wird mit der Lösung von 1 mol Halogencarbonsäure in 250 ml 4N Natronlauge versetzt und 24 Std. bei 25°C belassen. Danach wird die Lösung filtriert, im Vakuum eingengt, mit Wasser auf 500 ml verdünnt und mit konzentrierter Salzsäure auf pH = 1 angesäuert. Die ausgefallene Carbonsäure (1) wird in Methylenchlorid aufgenommen, die Methylenchloridlösung wird mit Na₂SO₄ getrocknet und eingengt. Die verbleibende Säure wird in 1 l THF gelöst und durch zugetropftes Trimethylchlorsilan (ca. 1 mol) und Triäthylamin (1 mol) silyliert. Das Gemisch wird, mit Petroläther verdünnt, unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und das Produkt

(2) aus dem Filtrat durch Vakuumdestillation isoliert; Ausbeute: 70–80%.

0.5 mol eines Silylesters (2) werden zur erwärmten Lösung von 90 g gereinigtem Thionylchlorid in 250 ml Chloroform getropft. Diese Lösung wird bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt (1–2 Std.) und anschließend im Vakuum eingengt. Das Produkt (4) wird durch Vakuumdestillation isoliert, wobei die Badtemperatur nicht über 100°C steigen soll; Ausbeute 60–70%. Die C,H-Analysenwerte der neu synthetisierten Produkte stimmen mit den berechneten Werten überein ($\pm 0.3\%$).

Eingegangen am 22. Juni 1971 [Z 460]

[1] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1955, Bd. IX, S. 818.

[2] H. R. Kricheldorf, Chem. Ber., im Druck.

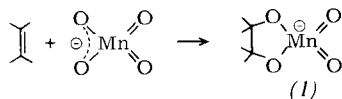
[3] H. Kato, T. Higashimura u. S. Okamura, Makromol. Chem. 109, 9 (1967).

[4] H. R. Kricheldorf, Chem. Ber., im Druck.

[1,3]-Anionische Cycloaddition von 2-Azallyl-lithiumverbindungen an Diene^{[1][**]}

Von Thomas Kauffmann und Rudolf Eidenschink^[*]

2-Azallyl-lithiumverbindungen cycloaddieren in präparativ brauchbaren Ausbeuten an CC^[2], CN^[3] und NN-Doppelbindungen^[3] sowie an CC^[2] und CN-Dreifachbindungen^[4] unter Bildung fünfgliedriger Heterocyclen. Analoge Reaktionen wurden auch mit einer 2-Azallylnatrium^[5], 2-Azallylkalium^[5] und 1,2-Diazallyllithiumverbindung^[6] beobachtet. Für diesen Reaktionstyp, als dessen am längsten bekanntes Beispiel die zu (1) führende erste Phase der Baeyerschen Probe aufgefaßt werden kann^[7], schlagen wir die Bezeichnung [1,3]-Anionische Cycloaddition vor.

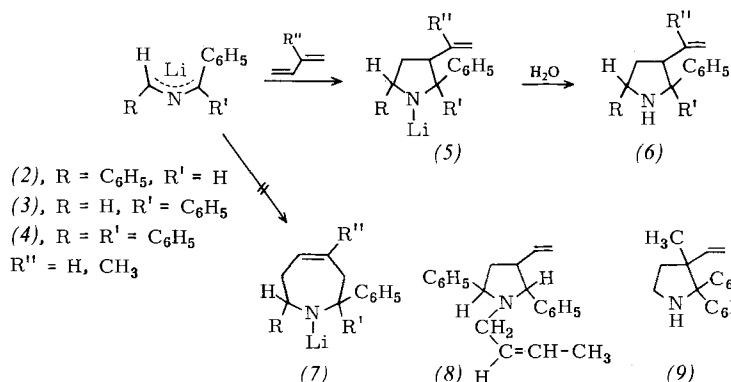


Wie zu erwarten, lassen sich auch 1,3-Diene als [1,3]-Anionophile einsetzen^[8]: Durch Umsetzung (Bedingungen: ^[9]) äquimolarer Mengen der drei 2-Azallyl-lithiumverbindungen (2)^[2], (3)^[2] und (4)^[10] mit Butadien oder 2-Methylbutadien in THF/n-Hexan (ca. 9:1) wurden über die Cycloaddukte (5) die in der Tabelle aufgeführten Pyrrolidine (6) erhalten.

Bei Versuch 1 der Tabelle ist die Ausbeute an Pyrrolidin des Typs (6) durch Weiterreaktion des Cycloaddukts zum alkenylierten Produkt (8) (47%; *cis*- und *trans*-Konfiguration am *N*-Butenylrest) beeinträchtigt. Bei Versuch 4 macht sich ausbeutesenkend bemerkbar, daß durch Cycloaddition der 2-Azallyl-lithiumverbindung an die elektronenreichere CC-Doppelbindung des 2-Methylbutadiens neben 3-(1-Methylvinyl)-2,2-diphenylpyrrolidin [Typ (6)] auch 3-Methyl-3-vinyl-2,2-diphenylpyrrolidin (9) (13%) entsteht.

Die Konstitution der erhaltenen öligen, noch nicht beschriebenen Pyrrolidine, über deren Ausbeute die Tabelle

orientiert, ist durch Analysen und Spektren (MS, NMR, IR) gesichert, die Konfiguration der Substituenten am Pyrrolidin-Kern blieb hingegen noch ungeklärt. Keines dieser Reaktionsprodukte zeigt bei der Gaschromatographie Aufspaltung in Stereoisomere; auch die NMR-Spektren sprechen für sterisch einheitliche Produkte. So-



Nr.	2-Azallyl-Li-Verb.	Dien	Produkt Typ (6)	Ausb. (%)	Salz	Fp (°C)
1	(2)	1,3-Butadien	3-Vinyl-2,5-diphenylpyrrolidin	36	Pikrat	155
2	(2)	2-Methyl-1,3-butadien	3-(1-Methylvinyl)-2,5-diphenylpyrrolidin	92	Pikrolonat	234
3	(3)	1,3-Butadien	3-Vinyl-2,2-diphenylpyrrolidin	91	Pikrat	231
4	(3)	2-Methyl-1,3-butadien	3-(1-Methylvinyl)-2,2-diphenylpyrrolidin	35	Pikrat	171
5	(4)	1,3-Butadien	3-Vinyl-2,2,5-triphenylpyrrolidin	35	Pikrat	111

[1] [1,3]-Anionische Cycloaddition, 4. Mitteilung. – Als 1.–3. Mitteilungen gelten [2], [3] und [6].

[2] Th. Kauffmann, H. Berg u. E. Köppelmann, Angew. Chem. 82, 396 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 380 (1970).

[3] Th. Kauffmann, H. Berg, E. Ludorff u. A. Woltermann, Angew. Chem. 82, 986 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 960 (1970).

[4] E. Köppelmann, Dissertation, Universität Münster 1971; K. Habersaat, Diplomarbeit, Universität Münster 1971.

[5] D. Berger, unveröffentlichte Versuche, Münster 1971.

[6] Th. Kauffmann, D. Berger, B. Scheerer u. A. Woltermann, Angew. Chem. 82, 987 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 961 (1970).

[7] Weitere „Vorläufer“: vgl. [3], Anmerkung 3.

[8] R. Eidenschink, Diplomarbeit, Universität Münster 1971.

[9] Das Dien wurde jeweils bei –65°C der Lösung der bei dieser Temperatur aus dem Azomethin und Lithiumdiisopropylamid hergestellten 2-Azallyl-lithiumverbindung zugefügt, dann wurde auf 22°C erwärmt. Nur bei Versuch 5 mußte die Temperatur auf 66°C gesteigert werden.

[10] Darstellung aus *N*-Benzyliden-diphenylmethylamin durch Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid in THF bei –65°C (bei dieser Temperatur nur ca. 20% Metallierung).

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann und Dipl.-Chem. R. Eidenschink
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.