

- [12] C. B. Hirschman u. R. A. Day, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5027 (1964).
 [13] H. Fasold, Biochem. Z. 342, 288 (1965).
 [14] H. Fasold, Biochem. Z. 342, 294 (1965).
 [15] P. S. Marfey, M. Uziel u. J. Little, J. Biol. Chem. 240, 3270 (1965).
 [16] H. Follmann, H. J. Wieker u. H. Witzel, Europ. J. Biochem. 1, 243 (1967).
 [17] G. Kartha, J. Bello u. D. Harker, Nature 213, 862 (1967).
 [18] H. W. Wyckoff, K. D. Hardman, N. M. Allewell, T. Inagami, D. Tsermoglou, L. N. Johnson u. F. M. Richards, J. Biol. Chem. 242, 3749 (1967).
 [19] B. M. Matthews, P. B. Sigler, R. Henderson u. D. H. Blow, Nature 214, 652 (1967).

- [20] M. F. Perutz, Proc. Roy. Soc. (London) B 173, 113 (1969).
 [21] M. F. Perutz, H. Muirhead, J. M. Cox u. C. G. Goaman, Nature 219, 131 (1968).
 [22] H. Fasold u. G. Steinkopff, 8. Int. Congr. Biochem., Abstr., S. 10, 1970.
 [23] M. F. Perutz, Nature 228, 726 (1970).
 [24] J. E. Haber u. D. E. Koshland jr., Biochem. Biophys. Acta 194, 339 (1969).
 [25] B. H. Harsteen, „Biopolymere“, Tagung Gesellsch. Biol. Chem., Würzburg 1970.
 [26] H. Strassmair, S. Knof u. J. Engel, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 350, 1153 (1969).

ZUSCHRIFTEN

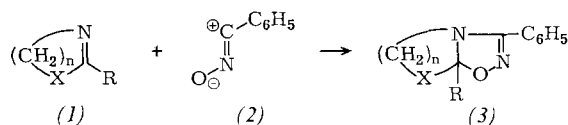
1,3-Dipolare Cycloaddition von Nitriloxiden an cyclische Imidsäureester und Amidine

Von Karl-Heinz Magosch und Roland Feinauer^[*]

Herrn Professor Karl Hamann zum 65. Geburtstag gewidmet

Nitriloxide addieren sich in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition an zahlreiche ungesättigte Systeme unter Bildung von Derivaten des 1,2-Oxazols^[1]. Cycloadditionen von cyclischen Imidsäureestern und Amidinen sind z. B. mit Epoxiden bekannt^[2].

Wir untersuchten die Reaktion von Nitriloxiden mit cyclischen Imidsäureestern und Amidinen und fanden, daß sich aus Benzonitriloxid und Oxazol-2-inen, 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazinen, Imidazol-2-inen sowie 1,4,5,6-Tetrahydropyrimidinen neuartige bicyclische 1,2,4-Oxadiazol-Derivate (3) bilden.



n	X	R	Ausb. [%] [a]	Fp [°C]
2	O	CH ₃	87	64
3	O	CH ₃	26	87
3	N—CH ₃	CH ₃	32	100
3	N—C ₂ H ₅	CH ₃	41	95
3	N—n-C ₄ H ₉	CH ₃	31	37

[a] Die Ausbeuten wurden noch nicht optimiert.

Anstelle von Benzonitriloxid (2) kann man von Benzhydroxamsäurechlorid ausgehen und dieses mit Triäthylamin erst unmittelbar vor der Umsetzung mit (1) in das Benzonitriloxid überführen^[1].

Zur Herstellung der Verbindungen (3) werden die Ausgangskomponenten (1) und (2) in einem Lösungsmittel, z. B. Diäthyläther, bei 0°C umgesetzt (5 Std.); anschließend werden die Heterobicyclen (3) durch Eindampfen und Kristallisation isoliert.

[*] Dr. K.-H. Magosch und Dr. R. Feinauer
 Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG
 437 Marl

Durch wäßrige Säuren und wäßriges Alkali werden die gut kristallisierenden, farblosen Verbindungen (3) leicht verseift. Ihre Struktur ist durch Elementaranalyse sowie IR- und NMR-Spektren gesichert.

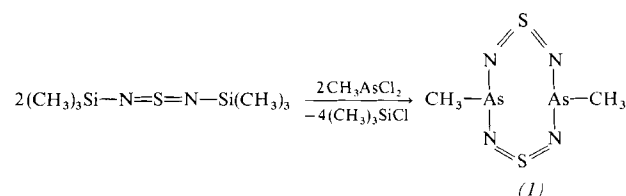
Eingegangen am 25. August 1971 [Z 495]

- [1] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963); Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl., Bd. X/3, Thieme-Verlag, Stuttgart 1965, S. 838 ff.; C. Grundmann, Fortschr. Chem. Forsch. 7, 62 (1966); Synthesis 1970, 344.
 [2] W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier u. H. Hellmann, Angew. Chem. 78, 913 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 875 (1966); R. Feinauer, Synthesis 1971, 16.

(CH₃As)₂S₂N₄ – Ein neuer Arsen-Schwefel-Stickstoff-Heterocyclus

Von Otto J. Scherer und Reinhard Wies^[*]

Denkt man sich im Tetraschwefel-tetranitrid (S₄N₄) zwei Schwefelatome durch je eine CH₃As-Gruppe ersetzt, so gelangt man formal zu 3,7-Dimethyl-1,5,2,4,6,8,3,7-dithia(iv)-tetrazadiarsocin (1), das in 76-proz. Ausbeute bei der Spaltung der Si—N-Bindungen^[1] des N,N'-Bis(trimethylsilyl)-schwefeldiimids durch CH₃AsCl₂ gebildet wird.



(1) ist eine hydrolyseempfindliche, in Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff gut, in Hexan mäßig lösliche rote Flüssigkeit (sie erstarrt bei tiefer Temperatur glasartig), die bei Kp=84–86°C/0.05 Torr unzersetzt destilliert werden kann. Mehrstündiges Erwärmen auf 110–120°C führt zu geringfügiger Zersetzung^[2].

Umsetzung von (1) mit SCl₂ im Molverhältnis 1:2 ergibt neben CH₃AsCl₂ unter anderem S₄N₄ in ca. 40-proz. Ausbeute.

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer und Dipl.-Chem. R. Wies
 Universität Trier-Kaiserslautern und z. Z.
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 87 Würzburg, Landwehr