

[12] C. B. Hiremath 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. Marsey, 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. Knoferl u. J. Engel, *Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem.* 350, 1153 (1969).

ZUSCHRIFTEN

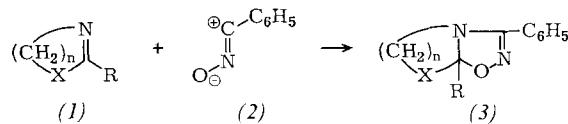
1,3-Dipolare Cycloaddition von Nitriloxiden an cyclische Imidsäureester und Amidine

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-Tetrahydro-pyrimidinen neuartige bicyclische 1,2,4-Oxadiazol-Derivate (3) bilden.



n	X	R	(3)	
			Ausb. [%]	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 verfeuchtet. Ihre Struktur ist durch Elementaranalyse sowie IR- und NMR-Spektren gesichert.

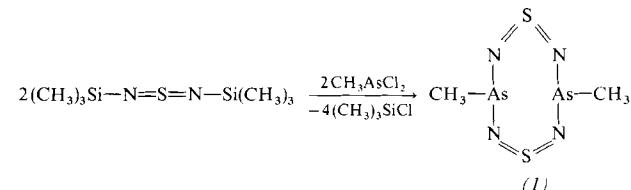
Eingegangen am 25. August 1971 [Z 495]

[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. 838ff; 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-Heterocycloclus

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 K_p=84–86°C/0.05 Torr unzerstet destilliert werden kann. Mehrständiges 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