

Wasserstoff zu 90% aus der  $\text{CH}_3$ - und zu 10% aus der OH-Gruppe entnehmen<sup>[5]</sup>. In Abwesenheit von Kupferpulver ist das Diazoniumsalz unter diesen Bedingungen stabil; in 2 Std. entstehen weniger als 0.3% Benzol.

Reduziert man (2) mit  $\text{NaBD}_4$  in Methanol bei 0°C, so werden bei einer Benzolausbeute von 48% nur ca. 1% Deuterium eingebaut, in  $\text{CH}_3\text{OD}$  aber 60%, in  $\text{CD}_3\text{OH}$  26% und in  $\text{CD}_3\text{OD}$  88%. Zersetzt man das Kaliumsalz der Phenylazocarbonsäure (3) analog in  $\text{CH}_3\text{OD}$ ,  $\text{CD}_3\text{OH}$  und  $\text{CD}_3\text{OD}$ , so enthält das Benzol 40, 14 bzw. 94% Deuterium (Tab.).

Tabelle. (Ausbeuten) und Deuterierungsgrade des Benzols (beide Angaben in Prozent).

	Konz. (mol/l)	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{OD}$	$\text{CD}_3\text{OH}$	$\text{CD}_3\text{OD}$
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}^{\oplus}\text{BF}_4^{\ominus}$ + Cu		(62)	(57)	(15)	(8)
	0.6	0.0	1.6	54	81
	1.0		1.6	53	
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}^{\oplus}\text{BF}_4^{\ominus}$ + $\text{NaBD}_4$		(48)	(33)	(45)	(28)
	0.6	0.7	60	26	88
	1.0	1.3	67	20	
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{CO}_2\text{K}$ (3)		(28)	(23)	(32)	(25)
	0.27	0.0	28	17	94
	0.82		40	14	

Nach Arbeiten von *Bunnell*<sup>[6]</sup>, *Kosower*<sup>[7]</sup>, *Hoffmann*<sup>[8]</sup> und *Heesing*<sup>[9]</sup> ist beim Zerfall des Salzes (3), seiner Ester und anderer Derivate das Auftreten von Phenylidium gesichert. Die Werte für den Zerfall von (3) stimmen mit denen für die Reduktion von (2) etwa überein, unterscheiden sich aber stark von den Werten für Reaktionen, die über Phenylradikale verlaufen. Damit ist gezeigt, daß bei der Reduktion von Diazoniumsalzen mit  $\text{NaBH}_4$  ein Zwischenprodukt auftritt, das mit Methanol wie Phenylidium reagiert. Inzwischen konnten auch die für Phenylidium charakteristischen UV-Maxima in der Reaktionslösung nachgewiesen werden<sup>[3]</sup>.

Die Deuterierungsgrade in der 2. und 3. Zeile der Tabelle geben ebenfalls Hinweise auf das weitere Schicksal des Phenylidiums. 20–30% zerfallen in freie Phenylradikale, die Wasserstoff aus der  $\text{CH}_3$ - und der OH-Gruppe des Methanols (9:1) abstrahieren. 65–80% des Phenylidiums müßten als Phenylanion das saure Proton aus der OH-Gruppe übernehmen. Dieses Verhältnis (20–30%/65–80%) trifft jedoch nur zu, wenn man für beide Wege etwa gleiche Isotopeneffekte annimmt. Die voranstehende Arbeit<sup>[5]</sup> zeigt, daß dieses Verhältnis durch die geringe OH-Abstraktion der freien Phenylradikale nicht wesentlich verfälscht wird.

Wie bei der Bildung von Phenylradikalen nimmt auch beim Phenyliduminzerrfall der Deuterierungsgrad des Benzols bei H-Abstraktion aus der  $\text{CH}_3$ -Gruppe des Methanols mit steigender Verdünnung zu. Im Gegensatz dazu steigt beim Phenyliduminzerrfall der Deuterierungsgrad des Benzols mit steigender Konzentration, wenn das O—H-Proton eingebaut wird. Das kann zwei Ursachen haben. Entweder steigt die Konzentration des Diiminanions mit der Konzentration, oder es gibt noch einen dritten Zerfallsweg, z. B. über dimere Assoziate des Phenylidiums, wie sie *Kosower* in Acetonitril<sup>[7]</sup> und *Heesing* in saurer Lösung<sup>[9]</sup> für die Bildung von Hydrazobenzol diskutierten.

Bei der Reduktion des Diazoniumsalzes (2) mit  $\text{NaBD}_4$  in Methanol treten als Nebenprodukte Biphenyl (2–4%), Hydrazobenzol, Azobenzol und Phenylazid auf. Der Deuteriumgehalt des Biphenyls (in  $\text{CH}_3\text{OD}$ : 56%, in

$\text{CD}_3\text{OH}$ : 14%, in  $\text{CD}_3\text{OD}$ : 88%) kommt dem des aus derselben Reaktionslösung erhaltenen Benzols nahe (Tab.). Das gleiche gilt auch für die Zersetzung des Salzes (3) in deuteriertem Methanol (Biphenyl: 17, 12 bzw. 40% d<sub>1</sub>). Damit ist wohl eindeutig nachgewiesen, daß beim Zerfall des Phenylidiums die Hauptmenge des Biphenyls durch radikalische Substitution des gerade gebildeten Benzols entsteht und nicht durch die Kombination von zwei Phenylradikalen.

Die Benzolausbeuten wurden gaschromatographisch (±2%), die Deuterierungsgrade massenspektrometrisch

(±0.3%) bestimmt. Das eingesetzte Methanol war mindestens zu 98% deuteriert, die Salze wurden bei Raumtemperatur im Hochvakuum ca. 1–2 Std. getrocknet und enthalten sicher noch Wasserspuren, die nicht bestimmt wurden.

Eingegangen am 1. September 1971 [Z 521 b]

- [1] M. Bloch, H. Musso u. U. I. Záhorszky, *Angew. Chem.* 81, 392 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 370 (1969).
- [2] A. Rieker, P. Niederer u. D. Leibfritz, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4287.
- [3] C. E. McKenna u. T. G. Traylor, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 2313 (1971).
- [4] T. Severin, R. Schmitz, J. Loske u. J. Hufnagel, *Chem. Ber.* 102, 4152 (1969).
- [5] E. König, H. Musso u. U. I. Záhorszky, *Angew. Chem.* 84, 33 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Nr. 1 (1972).
- [6] J. F. Bennett u. H. Takayama, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 5173 (1968).
- [7] P. C. Huang u. E. M. Kosower, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2354, 2362 (1968); E. M. Kosower, P. C. Huang u. T. Tsuji, *ibid.* 91, 2325 (1969).
- [8] R. W. Hoffmann u. G. Guhn, *Chem. Ber.* 100, 1474 (1967).
- [9] A. Heesing u. B. U. Kaiser, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2845; 1971, 1307.

### Thiolactame aus cyclischen Nitronen und Schwefelkohlenstoff

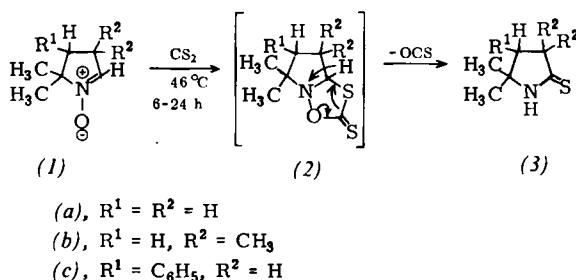
Von David St. Clair Black und Keith G. Watson<sup>[1]</sup>

Wir fanden, daß die cyclischen Aldonitronen (1a)–(1c)<sup>[1]</sup> beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff unter Rückfluß in die Thiolactame (3a)–(3c) übergehen. Die Umlagerung verläuft quantitativ (spektroskopisch geprüft); die reinen Thiolactame können leicht in hohen Ausbeuten isoliert werden. Wesentlich für den Verlauf der Reaktion ist vermutlich die Abspaltung von Kohlenoxidsulfid aus den Zwischenstufen (2), die als Produkte der Cycloaddition von Schwefelkohlenstoff an die Nitrone (1) erwartet werden. Bei einer ähnlichen Reaktion<sup>[2]</sup> wird

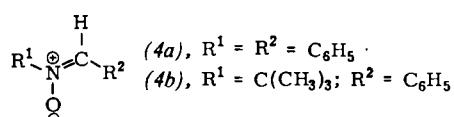
[\*] Dr. D. St. C. Black und K. G. Watson  
Department of Chemistry, Monash University  
Clayton, Victoria, 3168 (Australien)

Schwefeldioxid aus dem Cycloaddukt von *N*-Sulfinyl-anilin an ein Nitron abgespalten; verwandte Fragmentierungen<sup>[3,4]</sup> treten häufig auf, wenn dabei aromatische Produkte entstehen können.

Die Cycloaddukte (2) haben sich nicht nachweisen lassen, obwohl wir die Reaktionen sorgfältig NMR-spektroskopisch verfolgten. Die bisher unbekannten Thiolactame 5,5-Dimethyl-pyrrolidin-2-thion (3a), 3,3,5,5-Tetramethyl-pyrrolidin-2-thion (3b) und 5,5-Dimethyl-4-phenyl-pyrrolidin-2-thion (3c) wurden vollständig charakterisiert.



Bisher sind nur wenige Beispiele für Cycloadditionen von Schwefelkohlenstoff an Nitrone oder *N*-Oxide bekannt geworden. In einem Fall soll ein stabiles Addukt entstehen<sup>[5]</sup>. Isochinolin-*N*-oxid<sup>[4]</sup> und das Diphenylnitron (4a)<sup>[6]</sup> werden dagegen desoxygeniert, vermutlich über ihre Cycloaddukte. Diese konkurrierende Desoxygenierung kommt offensichtlich dann zum Zuge, wenn sie zu einem hochkonjugierten Produkt führen kann. Wir haben außerdem beobachtet, daß das *C*-Phenyl-nitron (4b) die thermische Umlagerung oder Zersetzung jeglicher Reaktion mit Schwefelkohlenstoff vorzieht.



Demnach läßt sich die Umwandlung von Aldonitronen in Thioamide nicht auf alle Nitrone übertragen, sondern anscheinend nur auf solche, deren Konfiguration eine genügend schnelle Cycloaddition erlaubt<sup>[7]</sup>.

Die Willgerodt-Kindler-Reaktion<sup>[8]</sup> gestattet zwar die Umwandlung einfacher Aldehyde in Thioamide, läßt sich aber nicht leicht zur Synthese von Thiolactamen heranziehen. Die hier beschriebene neue Methode ist auch der wichtigsten Alternative – der Reaktion von Lactamen mit Phosphorpentasulfid<sup>[9]</sup> – vorzuziehen.

Ein eingegangen am 3. September 1971 [Z 522]

[1] R. Bonnett, R. F. C. Brown, V. M. Clark, I. O. Sutherland u. A. Todd, J. Chem. Soc. 1959, 2094; J. B. Bapat u. D. St. C. Black, Austral. J. Chem. 21, 2483 (1968).

[2] O. Tsuge, M. Tashiro u. S. Mataka, Tetrahedron Lett. 1968, 3877.

[3] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).

[4] H. Seidl, R. Huisgen u. R. Grashey, Chem. Ber. 102, 926 (1969).

[5] T. Sasaki u. M. Ando, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 2960 (1968).

[6] M. Hamana, B. Umezawa u. S. Nakashima, Chem. Pharmac. Bull. (Tokyo) 10, 969 (1962).

[7] R. Huisgen, H. Seidl u. I. Brüning, Chem. Ber. 102, 1102 (1969).

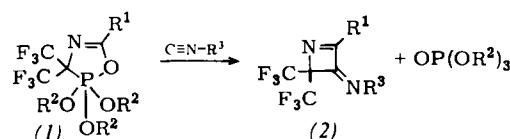
[8] R. Guépet, R. Piganoli, A. Carayon-Gentil u. P. Chabrier, Bull. Soc. Chim. France 1965, 224.

[9] W. Walter u. K. D. Bode, Angew. Chem. 78, 517, (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 447 (1966).

## Cycloadditionen von Isocyaniden an 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(v)ole<sup>[\*\*][1]</sup>

Von Klaus Burger und Josef Fehn<sup>[1]</sup>

Über [3+2]-Cycloadditionen von 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(v)olen (1)<sup>[2]</sup> mit Alkinen und Alkenen haben wir vor kurzem berichtet<sup>[3]</sup>. Jetzt fanden wir ein Beispiel für die sehr seltenen [3+1]-Cycloadditionen<sup>[4]</sup>: Die Verbindungen (1) reagieren mit Isocyaniden in siedendem Benzol unter Abspaltung von Phosphorsäureestern zu 1:1-Addukten, denen wir aufgrund der spektroskopischen Daten die Struktur substituierter Azetine (2) zuschreiben. Die Reaktion könnte über eine Nitrilylid-Zwischenstufe ablaufen.



Verb.	Reste R $\text{R}^2 = \text{CH}_3$	Fp (°C) $\text{Kp}$ (°C/Torr)	Ausb. (%)	IR (cm <sup>-1</sup> )
(2a)	$\text{R}^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_{11}$	58/0.2	80	1705, 1645 [a]
(2b)	$\text{R}^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ $\text{R}^3 = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	58/0.2	75	1705, 1645 [a]
(2c)	$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_{11}$	61	82	1705 [b]
(2d)	$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}^3 = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	110/0.3	45	1700, 1630 [a]

Aufnahmen [a] als Filme, [b] in KBr mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord.

Für die Struktur (2) spricht ferner die saure Hydrolyse von (2c) zu Phenylglyoxalsäure sowie die Hydrierung der endocyclischen Doppelbindung von (2c) mit LiAlH<sub>4</sub> und die saure Hydrolyse des dabei erhaltenen Azetidins zu *N*-(2,2,2-Trifluor-1-trifluormethyl-äthyl)phenylglycin-cyclohexylamid.

2-Alkyl- und 2-Aryl-1-azetine wurden in neuester Zeit durch Pyrolyse von Cyclopropylaziden erstmals zugänglich<sup>[5]</sup>; vorher waren nur einige von  $\beta$ -Lactamen abgeleitete 2-Alkoxy-, 2-Alkylthio- und 2-Chlor-1-azetine bekannt<sup>[6]</sup>.

### 2-Phenyl-3-cyclohexylimino-4,4-bis(trifluormethyl)-1-azetin (2c)

4.32 g (11 mmol) 2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-5,5,5-trimethoxy-4,5-dihydro-1,3,5-oxazaphosph(v)ol (1c) werden

[\*] Dr. K. Burger und Dipl.-Chem. J. Fehn  
Organisch-chemisches Institut  
der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] Reaktionen mit 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(v)olen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: [3b].

[2] K. Burger, J. Fehn u. E. Moll, Chem. Ber. 104, 1826 (1971).

[3] a) K. Burger u. J. Fehn, Angew. Chem. 83, 761 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 728 (1971); b) Angew. Chem. 83, 762 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 729 (1971).

[4] a) R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 329 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 321 (1968); b) J. A. Deyrup, Tetrahedron Lett. 1971, 2191.

[5] A. B. Levy u. A. Hassner, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2051 (1971).

[6] G. Pifferi, P. Consonni, G. Pelizza u. E. Testa, J. Heterocycl. Chem. 4, 619 (1967); D. Bormann, Liebigs Ann. Chem. 725, 124 (1969); A. Hassner, J. O. Currie, A. S. Steinfield u. R. F. Atkinson, Angew. Chem. 82, 772 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 731 (1970).