

serstoff zu 90% aus der CH₃- und zu 10% aus der OH-Gruppe entnehmen^[5]. In Abwesenheit von Kupferpulver ist das Diazoniumsalz unter diesen Bedingungen stabil; in 2 Std. entstehen weniger als 0.3% Benzol.

Reduziert man (2) mit NaBD₄ in Methanol bei 0°C, so werden bei einer Benzolabbeute von 48% nur ca. 1% Deuterium eingebaut, in CH₃OD aber 60%, in CD₃OH 26% und in CD₃OD 88%. Zersetzt man das Kaliumsalz der Phenylazocarbonsäure (3) analog in CH₃OD, CD₃OH und CD₃OD, so enthält das Benzol 40, 14 bzw. 94% Deuterium (Tab.).

CD₃OH: 14%, in CD₃OD: 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% d₁). Damit ist wohl eindeutig nachgewiesen, daß beim Zerfall des Phenylidimins die Hauptmenge des Biphenyls durch radikalische Substitution des gerade gebildeten Benzols entsteht und nicht durch die Kombination von zwei Phenylradikalen.

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

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

	Konz. (mol/l)	CH ₃ OH	CH ₃ OD	CD ₃ OH	CD ₃ OD
C ₆ H ₅ -N=N ⁺ BF ₄ ⁻ + Cu		(62)	(57)	(15)	(8)
	0.6	0.0	1.6	54	81
	1.0		1.6	53	
C ₆ H ₅ -N=N ⁺ BF ₄ ⁻ + NaBD ₄		(48)	(33)	(45)	(28)
	0.6	0.7	60	26	88
	1.0	1.3	67	20	
C ₆ H ₅ -N=N-CO ₂ K (3)		(28)	(23)	(32)	(25)
	0.27	0.0	28	17	94
	0.82		40	14	

Nach Arbeiten von Bunnnett^[6], Kosower^[7], Hoffmann^[8] und Heesing^[9] ist beim Zerfall des Salzes (3), seiner Ester und anderer Derivate das Auftreten von Phenylidimin 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 NaBH₄ ein Zwischenprodukt auftritt, das mit Methanol wie Phenylidimin reagiert. Inzwischen konnten auch die für Phenylidimin charakteristischen UV-Maxima in der Reaktionslösung nachgewiesen werden^[3].

Die Deuterierungsgrade in der 2. und 3. Zeile der Tabelle geben ebenfalls Hinweise auf das weitere Schicksal des Phenylidimins. 20–30% zerfallen in freie Phenylradikale, die Wasserstoff aus der CH₃- und der OH-Gruppe des Methanols (9:1) abstrahieren. 65–80% des Phenylidimins müßten als Phenylianion 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^[5] 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 Phenylidiminzerfall der Deuterierungsgrad des Benzols bei H-Abstraktion aus der CH₃-Gruppe des Methanols mit steigender Verdünnung zu. Im Gegensatz dazu steigt beim Phenylidiminzerfall 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 Phenylidimins, wie sie Kosower in Acetonitril^[7] und Heesing in saurer Lösung^[9] für die Bildung von Hydrazobenzol diskutierten.

Bei der Reduktion des Diazoniumsalzes (2) mit NaBD₄ in Methanol treten als Nebenprodukte Biphenyl (2–4%), Hydrazobenzol, Azobenzol und Phenylazid auf. Der Deuteriumgehalt des Biphenyls (in CH₃OD: 56%, in

(±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. Bunnnett 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

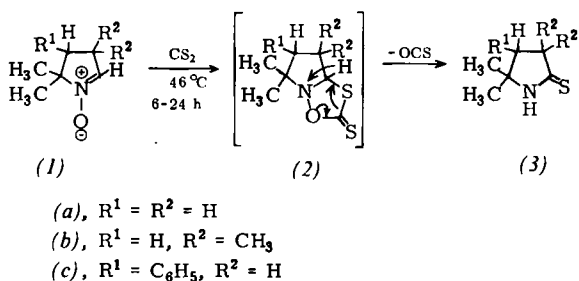
Von David St. Clair Black und Keith G. Watson^[*]

Wir fanden, daß die cyclischen Aldonitrone (1a)–(1c)^[1] 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^[2] wird

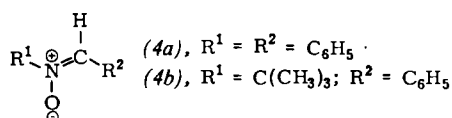
[*] Dr. D. St. C. Black und K. G. Watson
Department of Chemistry, Monash University
Clayton, Victoria, 3168 (Australien)

Schwefeldioxid aus dem Cycloaddukt von *N*-Sulfinyl-anilin an ein Nitron abgespalten; verwandte Fragmentierungen^[3,4] 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^[5]. Isochinolin-*N*-oxid^[4] und das Diphenylnitron (4a)^[6] 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^[7].

Die Willgerodt-Kindler-Reaktion^[8] 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^[9] – vorzuziehen.

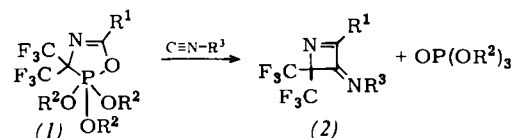
Eingegangen am 3. September 1971 [Z 522]

- [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. Piganiol, 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^[**][1]

Von Klaus Burger und Josef Fehn^[*]

Über [3 + 2]-Cycloadditionen von 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(v)olen (1)^[2] mit Alkinen und Alkenen haben wir vor kurzem berichtet^[3]. Jetzt fanden wir ein Beispiel für die sehr seltenen [3 + 1]-Cycloadditionen^[4]: 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) Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)	IR (cm ⁻¹)
(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 Phenylglyoxylsäure sowie die Hydrierung der endocyclischen Doppelbindung von (2c) mit LiAlH_4 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^[5]; vorher waren nur einige von β -Lactamen abgeleitete 2-Alkoxy-, 2-Alkylthio- und 2-Chlor-1-azetine bekannt^[6].

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

4.32 g (11 mmol) 2-Phenyl-4,4-bis(trifluormethyl)-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. Pifféri, P. Consonni, G. Pelizza u. E. Testa, J. Heterocycl. Chem. 4, 619 (1967); D. Bormann, Liebig's Ann. Chem. 725, 124 (1969); A. Hassner, J. O. Currie, A. S. Steinfeld u. R. F. Atkinson, Angew. Chem. 82, 772 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 731 (1970).