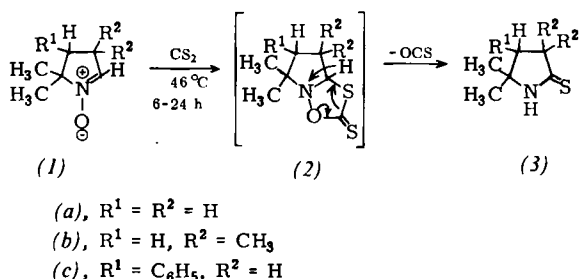
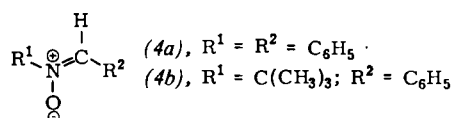


Schwefeldioxid aus dem Cycloaddukt von *N*-Sulfinyl-anilin an ein Nitron abgespalten; verwandte Fragmentierungen^[3,4] treten häufig auf, wenn dabei aromatische Produkte entstehen können.

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 Nitronen 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 Nitronen 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.

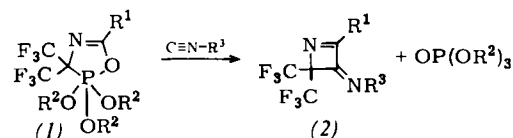
Eingegangen am 3. September 1971 [Z 522]

- [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 substituiert 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 Azetids 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. Piffert, 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. Steinfeld u. R. F. Atkinson, *Angew. Chem.* 82, 772 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 731 (1970).

mit 1.09 g (10 mmol) Cyclohexylisocyanid 24 Std. in waserfreiem Benzol unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des Phosphorsäureesters im Vakuum kristallisiert der Rückstand; Ausbeute nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser: 2.95 g (82%) (2c).

Eingegangen am 3. September 1971 [Z 523]

Einfache Synthese und NMR-spektroskopisches Verhalten von 1,2-Dihalogen-[18]annulen^[1]

Von Gerhard Schröder, Rainer Neuberg und J. F. M. Oth^[*]

Das zuerst von Sondheimer et al.^[2] dargestellte [18]Annulen zeigt temperaturabhängige NMR-Spektren. Bei 60 MHz und -60°C entspricht das Spektrum der Struktur (12 äußere H bei $\tau=0.75$, 6 innere H bei $\tau=12.9$). Bei 120°C (18 H als s bei $\tau=4.55$) spiegelt es die Dynamik wider^[2]. Die 17 Protonen von monosubstituierten [18]Annulenen zeigen verminderte Beweglichkeit^[3]; hier tauschen 6 äußere und 6 innere Protonen ihre Plätze; 5 äußere Protonen behalten ihre Lage bei^[3].

Diese auf den ersten Blick überraschende Dynamik läßt sich folgendermaßen verstehen: Beim [18]Annulen existiert ein Gleichgewicht zwischen drei energiegelichen Konformeren^[2c,3]. Bei monosubstituierten^[3] sowie 1,4-, 1,7- und 1,10-disubstituierten [18]Annulenen^[4] verringert sich diese Zahl auf zwei. Bei 1,2-, 1,3-, 1,5-, 1,8- und 1,9-disubstituierten [18]Annulenen^[4] wird das Gleichgewicht nur noch von einem Konformer beherrscht, d. h. von demjenigen mit zwei nach außen weisenden Substituenten. Solche disubstituierten [18]Annulene müssen temperaturunabhängige NMR-Spektren zeigen^[5].

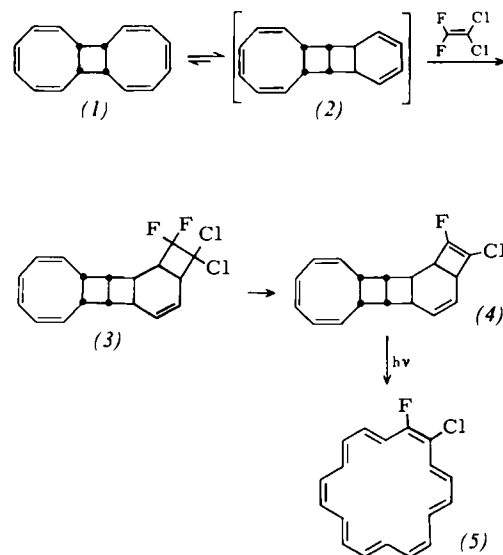
Wir berichten über eine einfache Synthese zweier 1,2-disubstituierter [18]Annulene und über deren temperaturunabhängige NMR-Spektren.

5 g dimeres Cyclooctatetraen (1)^[6] werden mit 100 g 1,1-Difluor-2,2-dichloräthylen in einer Ampulle ca. 70 Std. auf 115°C erhitzt. In einer Ausbeute von 1.7 g (21%) entsteht farbloses kristallines (3), Fp = 136°C (aus Äthanol)^[7]. (3) bildet sich im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition von Difluor-dichloräthylen an eine Doppelbindung des Cyclohexadiensystems von (2). (2) ist ein Valenzisomer von (1) und neben (1) spektroskopisch nicht nachweisbar. Die Doppelbindungen des Sechsrings in (2) sind somit wesentlich reaktiver gegenüber Difluor-dichloräthylen als die des Achtringes in (1). (3) wird mit Zinkpulver in siedendem Äthanol zu farblosem, kristallinem (4) enthalogeniert; Ausbeute 80%, Fp = 95°C (aus Äthanol)^[7]. Bei der Bestrahlung von 1.5 g (4) in 1.5 l Äther mit einer Niederdruck-UV-Lampe (253.7 nm, Quarzglas, 200 mA/500 V, Firma Gräntzel, Karlsruhe) bei -70°C brechen – wahrscheinlich sukzessive – die vier „endo“- σ -Bindungen. Man erhält eine grün-gelbe Ätherlösung. Nach Abziehen des Äthers am Rotationsverdampfer wird in wenig Chloroform aufgenommen. Im Kühlschrank kristallisieren 330 mg rot-violette Nadeln des 1-Chlor-2-fluor[18]annulens (5)^[7] (22%), Fp = 210°C (aus CHCl_3 ; unter Zers.). Ausgehend von (1) ist die dreistufige Synthese von (5) nicht nur einfach, sondern macht (5) auch im Grammaßstab zugänglich (Gesamtausbeute 3.7%).

[*] Prof. Dr. G. Schröder und Dipl.-Chem. R. Neuberg
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee
Prof. Dr. J. F. M. Oth
Eidgenössische Technische Hochschule
CH-8006 Zürich

UV-Spektrum (in Methanol) von (5): $\lambda_{\text{max}}=279$ (8600), 373 (210000), 453 nm (15000); $\lambda_{\text{sh}}=410$ nm (8000).

Das NMR-Spektrum von (5) zeigt bei 35°C ein schmales Multipllett, zentriert bei $\tau=1.40$ (10 äußere H) und mehrere



Multiplletts zwischen $\tau=11.66$ und 13.03 (6 innere H). Bei 100°C haben die Multiplletts weder ihre Feinstruktur verloren noch sich verbreitert. Das Signal bei tiefem Feld ist etwas nach höherem ($\tau=1.87$), die Signale bei höherem sind etwas nach tieferem Feld (zwischen $\tau=10.0$ und 11.7) verschoben. Dieser Temperatureffekt der chemischen Verschiebung wurde auch beim [18]Annulen im Temperaturbereich beobachtet, in dem kein Austausch von Resonanzsignalen sichtbar wird (unterhalb -20°C)^[8].

Ersetzt man 1,1-Difluor-2,2-dichloräthylen durch Trifluorchloräthylen, so erhält man – allerdings bei wesentlich schlechterer Gesamtausbeute ($\approx 0.8\%$) – 1,2-Difluor[18]annulen, Fp = 200°C (aus CHCl_3 ; unter Zers.)^[7], das ebenfalls temperaturunabhängige NMR-Spektren zeigt.

Eingegangen am 20. September 1971 [Z 528]

[1] Annulene, 14. Mitteilung. – 13. Mitteilung: G. Schröder, U. Prange, B. Putze, J. Thio u. J. F. M. Oth, Chem. Ber. 104, 3406 (1971).

[2] a) F. Sondheimer u. R. Wolovsky, Tetrahedron Lett. 1959, 3; b) F. Sondheimer, R. Wolovsky u. Y. Amiel, J. Amer. Chem. Soc. 84, 274 (1962); c) R. Wolovsky, E. P. Woo u. F. Sondheimer, Tetrahedron 26, 2133 (1970).

[3] I. C. Calder, P. J. Garratt, H. C. Longuet-Higgins, F. Sondheimer u. R. Wolovsky, J. Chem. Soc. C 1967, 1041; E. P. Woo u. F. Sondheimer, Tetrahedron 26, 3933 (1970).

[4] Dies ist eine logische Erweiterung der in [3] geäußerten Vorstellungen.

[5] Ein möglicher Mechanismus für die Umwandlung identischer konformerer [18]Annulene wurde von uns bereits diskutiert: G. Schröder in: 20 Jahre Fonds der Chemischen Industrie. Herausgeg. vom Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt 1970, S. 75; J. F. M. Oth, Vortrag anlässlich der IUPAC-Tagung in Boston, 29. Juli 1971.

[6] G. Schröder u. W. Martin, Angew. Chem. 78, 117 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 130 (1966).

[7] NMR-, IR- und UV-Spektren sowie C,H-Analysen und Molekulargewichtsbestimmung stehen mit der Struktur im Einklang.

[8] F. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. (London) A 297, 173 (1967); Y. Gaoni, A. Melera, F. Sondheimer u. R. Wolovsky, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 394.