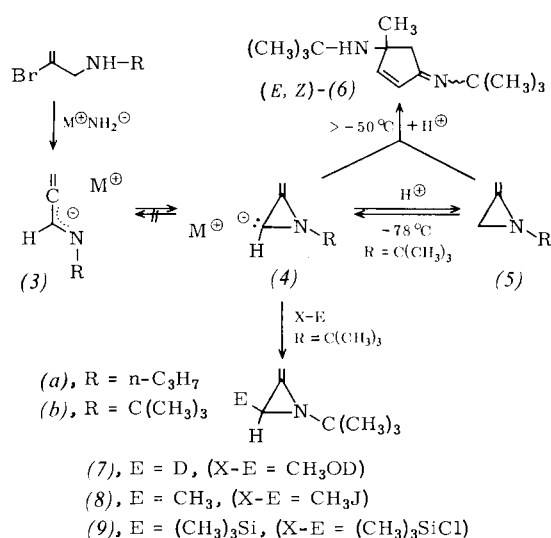


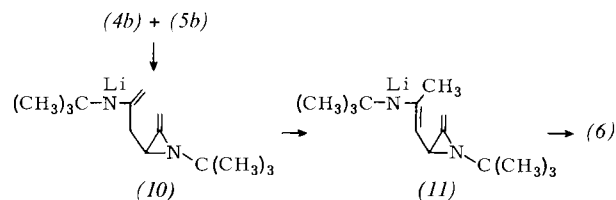
an C-3) mit NaNH_2 in flüssigem NH_3 verallgemeinerungsfähig ist, versuchten wir, C-unsubstituierte Methyleneaziridine (5) zu modifizieren.

Versuche zur Alkylierung von N-Alkyl-2-methyleneaziridinen (5) an der exocyclischen Methylengruppe in Gegenwart nicht-nucleophiler Basen waren fehlgeschlagen^[1b], vermutlich wegen der Instabilität der zu erwartenden Azirinium-Zwischenstufen^[3]. Dagegen gelang uns eine Substitution von (5b) am Ringatom C-3 zu den Verbindungen (7)–(9).

Bottini und Olsen^[4] hatten durch Experimente in ^3H -markiertem NH_3 gezeigt, daß sich (5a) aus N-Propyl-2-bromallylamin über die Anionen (3a) und (4a)^[5] bildet. Während mit NaNH_2 in flüssigem NH_3 kein $^1\text{H}/^3\text{H}$ -Austausch stattfindet^[4], d. h. auf diese Weise kein (4a) entsteht, konnten wir aus (5b) in Gegenwart von Tetramethyläthylendiamin (TMEDA) bei -78°C mit 1.5–2 mol Butyllithium in Äther das bis ca. -50°C stabile, farblose, 2-lithiierte N-tert.-Butyl-3-methyleneaziridin (4b), $\text{M} = \text{Li}$, erzeugen.



Versetzt man die Lösung von (4b), $\text{M} = \text{Li}$, bei -78°C mit einem elektrophilen Reagens ($\text{X}-\text{E}$), so lassen sich nach 12 h bei -78 bis 0°C durch wäßrige Aufarbeitung und präparative Gaschromatographie die ringsubstituierten Methyleneaziridine (7)–(9), deren Strukturen durch IR- und ^1H -NMR-Spektren (alle in CCl_4) gesichert sind, als farblose Flüssigkeiten isolieren. (7) [$+ \text{ca. } 30\%$ (5b)], IR: 3100 ($=\text{CH}_2$), 2220 ($-\text{CHD}-$), 1770cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$); ^1H -NMR (ohne Lösungsmittel, 90 MHz): $\delta = 1.02$ (s, 9H), 1.80 (mc, 1.3H), 4.37 (mc, 1H), 4.44 (mc, 1H). (8), IR: 3090 ($=\text{CH}_2$), 1825m , 1754st , 1717cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$); ^1H -NMR (90 MHz): $\delta = 0.98$ (s, 9H), 1.21 (dd, $^3J = 5.3\text{ Hz}$, $^5J = 0.4\text{ Hz}$), 4.30 (mc, 1H), 4.41 (mc, 1H). (9), IR: 3095 ($=\text{CH}_2$), 1782 , 1740cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$); ^1H -NMR (60 MHz^[6]): $\delta = 0.00$ (s, 9H), 1.00 (s, 9H), 1.20 (mc, 1H), 4.33 (mc, 2H). Die beschriebene Metallierung von (5b) verläuft mit n-Butyllithium/TMEDA erwartungsgemäß langsamer als mit sek.-Butyllithium/TMEDA. Nach 8 h bei -70 bis -60°C und Zugabe von CH_3OD enthielt das Produkt nur 69% (7) neben 31% (5b)^[7]. Entsprechend entstanden mit Methyljodid nur 60–70% (8) neben 30–40% unverändertem (5b). Dagegen bildet sek.-Butyllithium/TMEDA in 7.5 h bereits bei -78°C vollständig das Anion (4b), wie der quantitative Umsatz mit Methyljodid bzw. Trimethylchlorsilan zu (8) bzw. (9) beweist. Da die Methyleneaziridine (5) leicht in α -Chloraceton übergeführt werden können^[8], eröffnen sich interessante Möglichkeiten zur Verwendung von (4) und Anionen anderer substituier-



ter Methyleneaziridine als synthetische Äquivalente von Enolaten α -heterosubstituierter Ketone.

Die Lösung von (4b), $\text{M} = \text{Li}$, verfärbt sich oberhalb -50°C rotviolett, und nach 5.5 h bei -78 bis -15°C und Zugabe von 1.5–2 mol H_2O erhält man sublimierbare, blaßgelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle vom $\text{Fp} = 73\text{--}74^\circ\text{C}$ (aus Petroläther, Ausbeute 36%), die Elementaranalyse und Massenspektrum als Dimeres von (5b) ausweisen. Laut ^1H -NMR-Spektrum liegen in C_6D_6 zwei Isomere im Verhältnis A:B = 3–4:1 vor. Die spektroskopischen Daten sichern die Struktur (E,Z)-(6):

IR (Nujol): 3280 (NH), 3065 , 3045 ($=\text{CH}-$), 1658 m , 1651 m , 1628 st , 1590 cm^{-1} (s, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$); ^1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz) A: $\delta = 0.991$ (s, $\text{NH}-t\text{Bu}$), 1.08 (s, CH_3), 1.28 (s, $=\text{N}-t\text{Bu}$), 2.36 , 2.66 (AB, $^2J = 17.4\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 6.10 , 6.31 ppm (AB, $^3J = 5.4\text{ Hz}$, $-\text{HC}=\text{CH}-$). B^[9]: $\delta = 0.986$ (s, $\text{NH}-t\text{Bu}$), 1.32 (s, $=\text{N}-t\text{Bu}$), 2.56 , 2.81 (AB, $^2J = 17.0\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2-$), 6.14 , 6.49 (AB, $^3J = 5.8\text{ Hz}$, $-\text{HC}=\text{CH}-$). In CD_3OD verschwindet das AB-Quartett der CH_2 -Gruppe durch H/D-Austausch. ^{13}C -NMR von A (C_6D_6 , 22.63 MHz): $\delta_{\text{C}} = 30.3$ (q)^[10], 31.8 (q), 32.5 (q), 46.4 (t), 51.6 (s), 55.6 (s), 65.4 (s), 135.6 (d), 154.1 (d), 170.7 ppm (s).

Die Entstehung des Dimers lässt sich durch $(4b) + (5b) \rightarrow (10) \rightarrow (11) \rightarrow (6)$ deuten. Für den Schritt $(11) \rightarrow (6)$ findet man Parallelen in der Isomerisierung der Vinylmethylencyclopropane^[11] und deren O-Analoga^[12].

Eingegangen am 21. Februar 1974 [Z 11]

[1] a) H. Quast u. W. Risler, Angew. Chem. 85, 411 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 414 (1973); b) W. Risler, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1973, und spätere Versuche.

[2] E- und Z-Form wurden durch präparative Gaschromatographie getrennt.

[3] F. W. Fowler, Advan. Heterocycl. Chem. 13, 44 (1971).

[4] A. T. Bottini u. R. E. Olsen, J. Amer. Chem. Soc. 84, 195 (1962).

[5] Dieser bisher kaum beachtete, nur conrotatorisch erlaubte Ringschluß dürfte das erste Beispiel einer electrocyclischen Reaktion eines Azaallyl-Anions sein.

[6] Mit Benzol als Locksignal und sekundärem Standard.

[7] Massenspektrometrisch bestimmt.

[8] A. T. Bottini u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 79, 1462 (1957).

[9] Das Signal der CH_3 -Gruppe von B und die NH-Signale sind offenbar durch andere Signale verdeckt.

[10] In Klammern ist die Multiplizität der entsprechenden Signale im Off-Resonance-entkoppelten Spektrum angegeben.

[11] W. E. Billups, K. H. Leavell, E. S. Lewis u. S. Vanderpool, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8096 (1973), und dort zit. Lit.

[12] M. E. Hendrick, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6337 (1971); A. C. Day, C. G. Scales, O. J. R. Hodder u. C. K. Prout, Chem. Commun. 1970, 1228; J. Grimaldi u. M. Bertrand, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 957; W. von E. Doering u. L. Birladeanu, Tetrahedron 29, 499 (1973).

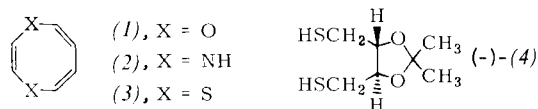
1,4-Dithiocin-6-yl-acetat

Von Henny J. Eggelte und Friedrich Bickelhaupt^[*]

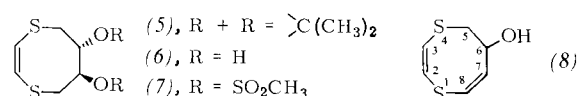
Wegen der potentiellen Analogie zum 10π -Elektronensystem des Dianions Cyclooctatetraendiid^[1] interessieren die Hetero-

[*] Drs. H. J. Eggelte und Prof. Dr. F. Bickelhaupt
Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit
de Laïressestraat 174, Amsterdam-Z (Niederlande)

cyclen (1)–(3)^[2]. Aufgrund der bekannten Analogie zwischen einem Schwefelatom und einer C=C-Gruppierung ist zu erwarten, daß der aromatische Charakter, wenn überhaupt vorhanden, beim 1,4-Dithiocin (3) am stärksten ausgeprägt ist. Bisher waren nur stark substituierte Derivate von (3) bekannt, die meist keine Anzeichen von Aromatizität zeigten^[2].



Ausgangspunkt unserer Synthesen war (-)-(4)^[3], dessen Dialkumsalz mit *cis*-1,2-Dichloräthylen in siedendem Äthanol (5) lieferte (Fp=54°C; Ausb. 35%). Hydrolyse mit 80-proz. Essigsäure bei 75°C ergab das Diol (6) (Fp=70°C; Ausb. 85%), das mit Mesylchlorid in Pyridin zum Dimesylat (7) (Fp=133°C; Ausb. ca. 80%) umgesetzt wurde.

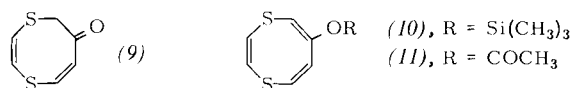


Bei der Reaktion von (5) mit verschiedenen Basen und in verschiedenen Lösungsmittelsystemen wurde kein 1,4-Dithiocin (3) erhalten. Hauptprodukt war (8) [Fp=45°C; Ausb. 5–25%; NMR (CDCl₃): δ=6.25 (s, 2-H, 3-H), δ=6.13 (m, 7-H, 8-H), δ=5.05 (m, 6-H), AB-Teil eines ABX-Systems bei δ=3.88 und δ=2.89 (5-H^a, 5-H^b), J_{5a,5b}=14 Hz, J_{5a,6}=5 Hz und J_{5b,6}=7 Hz, δ=2.56 ppm (br. s, OH)]. Die Ausbeute an (8) war am besten reproduzierbar und am höchsten mit KOH in DMF/Wasser (3:1). (8) ist optisch aktiv; die Drehung seines Acetats (Fp=84°C) in CHCl₃ beträgt [α]_D²¹=134.

Versuche, den Alkohol (8) in (3) zu überführen, schlugen bisher fehl. Dagegen gelang die Darstellung von (10) und (11) auf folgende Weise: Die Oxidation von (8) mit CrO₃ in HMPT lieferte nach 16 h neben 70% nicht umgesetztem (8) das Keton (9) [gelbes Öl; Ausb. 10%; NMR (CDCl₃): AB-Systeme bei δ=7.10 und 6.21 (7-H, 8-H; J=9 Hz), bei δ=6.77 und 6.68 (2-H, 3-H; J=3 Hz), δ=4.33 ppm (s, 2 5-H);

IR (CHCl₃): 1665 cm⁻¹]. Behandlung von (9) mit Lithiumdiisopropylamid in THF bei -78°C und unmittelbar folgende Umsetzung des sehr empfindlichen Enolats mit Trimethylchlorsilan oder Acetylchlorid lieferte (10) bzw. (11) in jeweils 30% Ausbeute.

Während sich (10) bei der Destillation oder präparativen Dünnschichtchromatographie unter Rückbildung von (9) zersetzte, konnte 1,4-Dithiocin-6-yl-acetat (11) auf diese Weise gereinigt und aus *n*-Hexan/Äther umkristallisiert werden [Fp=45°C; NMR (100 MHz, CDCl₃): AB-Systeme bei



δ=6.92 und 6.00 (7-H, 8-H; J_{7,8}=9 Hz mit zusätzlicher Allylkopplung für 7-H: J_{7,5}=1 Hz), bei δ=6.19 und 6.05 (2-H, 3-H; J=9 Hz), δ=5.76 (d, 5-H; J_{7,5}=1 Hz), δ=2.17 ppm (s, CH₃); UV (Cyclohexan): λ_{max}=225 (ε=5380), 249 Sch (3050), 255 Sch (2550), 285 nm (3100); IR (CHCl₃): 1760 cm⁻¹; Massenspektrum: m/e=43 (100%), 45, 94, 113, 158, 200 (M⁺ 2%)^[4].

Die spektroskopischen Eigenschaften scheinen in Übereinstimmung mit theoretischen Voraussagen^[5] nicht für einen aromatischen Zustand von (11) zu sprechen, obwohl vor allem das NMR-Spektrum weniger eindeutig olefinischen Charakter trägt als das von (1)^[2], so daß die Darstellung von (3) noch durchaus aktuell bleibt. Mit Maleinsäureanhydrid, Tetracyanäthylen oder Hexafluor-2-buten gab (11) kein Diels-Alder-Addukt. Beim Erhitzen über 50°C zersetzte (11) sich langsam unter Abscheidung von Schwefel zu Phenylacetat, vermutlich über das *syn*-Bisepisulfid^[2].

Eingegangen am 22. Februar 1974 [Z. 13]

- [1] T. J. Katz, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3784, 3785 (1960).
 [2] E. Vogel, H.-J. Altenbach u. D. Cremer, Angew. Chem. 84, 983 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 935 (1972), und dort zit. Lit.
 [3] M. Carmack u. C. J. Kelley, J. Org. Chem. 33, 2171 (1968).
 [4] Für (11) wurde ebenso wie für (5), (6), (7), (8) und (9) eine korrekte Elementaranalyse erhalten.
 [5] B. A. Hess u. L. J. Schaud, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3907 (1973).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Radikale bei Grignard-Reaktionen

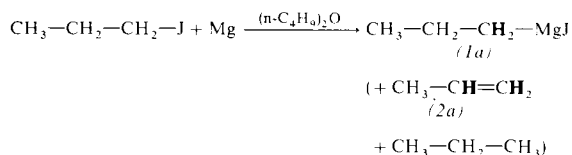
Von Friedrich Bickelhaupt^[*]

Es wurde schon seit einiger Zeit vermutet, daß die Bildung von Grignard-Verbindungen (1) aus Alkylhalogeniden und Magnesium in Äthern über Radikale verläuft. Ein neuer, sehr direkter Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme ist die Beobachtung des CIDNP-Effektes im Grignard-Reagens (z. B. (1a); die relevanten Kerne sind in den Formeln hervorgehoben).

Aus dem Ausbleiben eines Nettoeffekts und dem Auftreten von E/A-Polarisation^[**] im *n*-Propylmagnesiumjodid (1a)

[*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt
 Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit
 de Lairesestraat 174, Amsterdam-Z (Niederlande)

[**] Zur Erklärung der Begriffe Nettoeffekt, Emissions-Absorptions(E/A)-sowie Absorptions-Emissions(A/E)-Polarisation vgl. z. B.: S. H. Pine, J. Chem. Educ. 49, 664 (1972).



sowie von A/E-Polarisation^[**] im Nebenprodukt Propen (2a) wird das folgende, vereinfachte Reaktionsschema aufgestellt^[1]:

