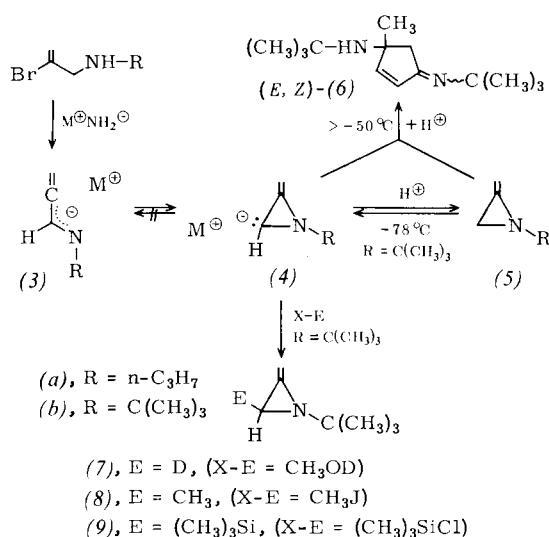


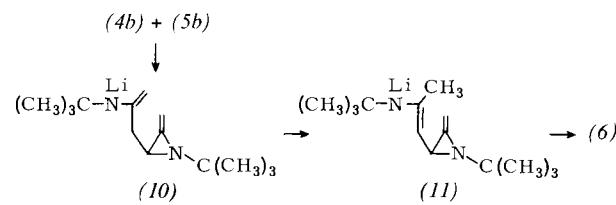
an C-3) mit  $\text{NaNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  verallgemeinerungsfähig ist, versuchten wir, C-unsubstituierte Methylenaziridine (5) zu modifizieren.

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

Bottini und Olsen<sup>[4]</sup> hatten durch Experimente in  $^3\text{H}$ -markiertem  $\text{NH}_3$  gezeigt, daß sich (5a) aus N-Propyl-2-bromallylamin über die Anionen (3a) und (4a)<sup>[5]</sup> bildet. Während mit  $\text{NaNH}_2$  in flüssigem  $\text{NH}_3$  kein  $^1\text{H}/^3\text{H}$ -Austausch stattfindet<sup>[4]</sup>, d. h. auf diese Weise kein (4a) entsteht, konnten wir aus (5b) in Gegenwart von Tetramethyläthylendiamin (TMEDA) bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 1.5–2 mol Butyllithium in Äther das bis ca.  $-50^\circ\text{C}$  stabile, farblose, 2-lithiierte N-tert.-Butyl-3-methylenaziridin (4b), M = Li, erzeugen.



Versetzt man die Lösung von (4b), M = Li, bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einem elektrophilen Reagens (X-E), so lassen sich nach 12 h bei  $-78$  bis  $0^\circ\text{C}$  durch wäßrige Aufarbeitung und präparative Gaschromatographie die ringsubstituierten Methylenaziridine (7)–(9), deren Strukturen durch IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (alle in  $\text{CCl}_4$ ) gesichert sind, als farblose Flüssigkeiten isolieren. (7) [ca. 30% (5b)], IR: 3100 ( $=\text{CH}_2$ ), 2220 ( $-\text{CHD}-$ ),  $1770\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (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 ( $=\text{CH}_2$ ), 1825 m, 1754 st,  $1717\text{cm}^{-1}$  m ( $\text{C}=\text{C}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz):  $\delta = 0.98$  (s, 9H), 1.21 (dd,  $^3\text{J}=5.3\text{Hz}$ ,  $^5\text{J}=0.4\text{Hz}$ ), 4.30 (mc, 1H), 4.41 (mc, 1H). (9), IR: 3095 ( $=\text{CH}_2$ ), 1782,  $1740\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz<sup>[6]</sup>):  $\delta = 0.00$  (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  $-60^\circ\text{C}$  und Zugabe von  $\text{CH}_3\text{OD}$  enthielt das Produkt nur 69% (7) neben 31% (5b)<sup>[7]</sup>. Entsprechend entstanden mit Methyljodid nur 60–70% (8) neben 30–40% unverändertem (5b). Dagegen bildet sek.-Butyllithium/TMEDA in 7.5 h bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  vollständig das Anion (4b), wie der quantitative Umsatz mit Methyljodid bzw. Trimethylchlorsilan zu (8) bzw. (9) beweist. Da die Methylenaziridine (5) leicht in  $\alpha$ -Chloraceton übergeführt werden können<sup>[8]</sup>, eröffnen sich interessante Möglichkeiten zur Verwendung von (4) und Anionen anderer substituier-



ter Methylenaziridine als synthetische Äquivalente von Enolaten  $\alpha$ -heterosubstituierter Ketone.

Die Lösung von (4b), M = Li, verfärbt sich oberhalb  $-50^\circ\text{C}$  rotviolett, und nach 5.5 h bei  $-78$  bis  $-15^\circ\text{C}$  und Zugabe von 1.5–2 mol  $\text{H}_2\text{O}$  erhält man sublimierbare, blaßgelbe, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle vom Fp =  $73$ – $74^\circ\text{C}$  (aus Petroläther, Ausbeute 36%), die Elementaranalyse und Massenspektrum als Dimeres von (5b) ausweisen. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  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,  $1590\text{cm}^{-1}$  s, ( $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 90 MHz) A:  $\delta = 0.991$  (s, NH–tBu), 1.08 (s,  $\text{CH}_3$ ), 1.28 (s,  $=\text{N}-\text{tBu}$ ), 2.36, 2.66 (AB,  $^2\text{J}=17.4\text{Hz}$ ,  $-\text{CH}_2-$ ), 6.10, 6.31 ppm (AB,  $^3\text{J}=5.4\text{Hz}$ ,  $-\text{HC}=\text{CH}-$ ). B<sup>[9]</sup>:  $\delta = 0.986$  (s, NH–tBu), 1.32 (s,  $=\text{N}-\text{tBu}$ ), 2.56, 2.81 (AB,  $^2\text{J}=17.0\text{Hz}$ ,  $-\text{CH}_2-$ ), 6.14, 6.49 (AB,  $^3\text{J}=5.8\text{Hz}$ ,  $-\text{HC}=\text{CH}-$ ). In  $\text{CD}_3\text{OD}$  verschwindet das AB-Quartett der  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch H/D-Austausch.  $^{13}\text{C-NMR}$  von A ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 22.63 MHz):  $\delta_{\text{C}} = 30.3$  (q)<sup>[10]</sup>, 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 Dimeren läßt sich durch  $(4b)+(5b)\rightarrow(10)\rightarrow(11)\rightarrow(6)$  deuten. Für den Schritt (11)→(6) findet man Parallelen in der Isomerisierung der Vinylmethylene cyclopropane<sup>[11]</sup> und deren O-Analoga<sup>[12]</sup>.

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  $\text{CH}_3$ -Gruppe von B und die NH-Signale sind offenbar durch andere Signale verdeckt.

[10] In Klammern ist die Multiplicität der entsprechenden Signale im Off-Resonanz-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).

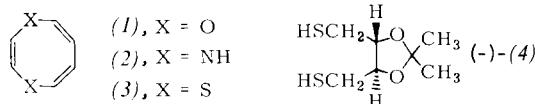
## 1,4-Dithiocin-6-yl-acetat

Von Henny J. Eggelte und Friedrich Bickelhaupt<sup>[\*]</sup>

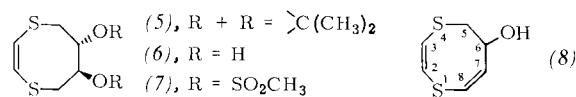
Wegen der potentiellen Analogie zum  $10\pi$ -Elektronensystem des Dianions Cyclooctatetraendi<sup>[1]</sup> interessieren die Hetero-

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

cyclen (1)–(3)<sup>[2]</sup>. 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<sup>[2]</sup>.



Ausgangspunkt unserer Synthesen war (–)(4)<sup>[3]</sup>, dessen Dikaliumsalz mit *cis*-1,2-Dichloräthylen in siedendem Äthanol (5) lieferte ( $F_p=54^\circ\text{C}$ ; Ausb. 35%). Hydrolyse mit 80-proz. Essigsäure bei  $75^\circ\text{C}$  ergab das Diol (6) ( $F_p=70^\circ\text{C}$ ; Ausb. 85%), das mit Mesylchlorid in Pyridin zum Dimesylat (7) ( $F_p=133^\circ\text{C}$ ; Ausb. ca. 80%) umgesetzt wurde.

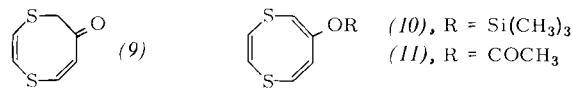


Bei der Reaktion von (5) mit verschiedenen Basen und in verschiedenen Lösungsmittelsystemen wurde kein 1,4-Dithiocin (3) erhalten. Hauptprodukt war (8) [ $F_p=45^\circ\text{C}$ ; Ausb. 5–25%; NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=6.25$  (s, 2-H, 3-H),  $\delta=6.13$  (m, 7-H, 8-H),  $\delta=5.05$  (m, 6-H), AB-Teil eines ABX-Systems bei  $\delta=3.88$  und  $\delta=2.89$  (5-H<sup>a</sup>, 5-H<sup>b</sup>),  $J_{5^a, 5^b}=14\text{ Hz}$ ,  $J_{5^a, 6}=5\text{ Hz}$  und  $J_{5^b, 6}=7\text{ Hz}$ ,  $\delta=2.56$  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 ( $F_p=84^\circ\text{C}$ ) in  $\text{CHCl}_3$  beträgt  $[\alpha]_D^{21}=134$ .

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  $\text{CrO}_3$  in HMPT lieferte nach 16 h neben 70% nicht umgesetztem (8) das Keton (9) [gelbes Öl; Ausb. 10%; NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): AB-Systeme bei  $\delta=7.10$  und  $6.21$  (7-H, 8-H;  $J=9\text{ Hz}$ ), bei  $\delta=6.77$  und  $6.68$  (2-H, 3-H;  $J=3\text{ Hz}$ ),  $\delta=4.33$  ppm (s, 2-H);

IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1665\text{ cm}^{-1}$ ]. Behandlung von (9) mit Lithiumdiisopropylamid in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  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) zerstzte, konnte 1,4-Dithiocin-6-yl-acetat (11) auf diese Weise gereinigt und aus n-Hexan/Äther umkristallisiert werden [ $F_p=45^\circ\text{C}$ ; NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): AB-Systeme bei



$\delta=6.92$  und  $6.00$  (7-H, 8-H;  $J_{7,8}=9\text{ Hz}$  mit zusätzlicher Allylkopplung für 7-H;  $J_{7,5}=1\text{ Hz}$ ), bei  $\delta=6.19$  und  $6.05$  (2-H, 3-H;  $J=9\text{ Hz}$ ),  $\delta=5.76$  (d, 5-H;  $J_{7,5}=1\text{ Hz}$ ),  $\delta=2.17$  ppm (s,  $\text{CH}_3$ ); UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}=225$  ( $\epsilon=5380$ ), 249 Sch (3050), 255 Sch (2550), 285 nm (3100); IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1760\text{ cm}^{-1}$ ; Massenspektrum: m/e = 43 (100%), 45, 94, 113, 158, 200 ( $M^+$  2%).<sup>[4]</sup>

Die spektroskopischen Eigenschaften scheinen in Übereinstimmung mit theoretischen Voraussagen<sup>[5]</sup> nicht für einen aromatischen Zustand von (11) zu sprechen, obwohl vor allem das NMR-Spektrum weniger eindeutig olefinischen Charakter trägt als das von (1)<sup>[2]</sup>, 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  $50^\circ\text{C}$  zerstzte (11) sich langsam unter Abscheidung von Schwefel zu Phenylacetat, vermutlich über das *syn*-Bisepisulfid<sup>[2]</sup>.

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. Schaad, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3907 (1973).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Radikale bei Grignard-Reaktionen

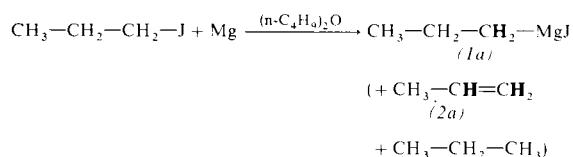
Von Friedrich Bickelhaupt<sup>[\*]</sup>

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<sup>[\*\*]</sup> im n-Propylmagnesiumjodid (1a)

[\*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt  
 Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit  
 de Laarssestraat 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<sup>[\*\*]</sup> im Nebenprodukt Propen (2a) wird das folgende, vereinfachte Reaktionsschema aufgestellt<sup>[11]</sup>:

