

- [147] C. W. Spicer, A. Villa, H. A. Wiebe u. J. Heicklen, J. Amer. Chem. Soc. 95, 13 (1973).
- [148] C. T. Pate, B. J. Finlayson u. J. N. Pitts, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 96, 6554 (1974), und dort zit. Lit.
- [149] J. Heicklen, Advan. Chem. Ser. 76, 23 (1968).
- [150] A. P. Altshuller u. S. P. McPherson, J. Air Pollut. Contr. Ass. 13, 109 (1963).
- [151] A. P. Altshuller, I. R. Cohen u. T. C. Purcell, Science 156, 937 (1967).
- [152] J. N. Pitts, Jr., J. Air Pollut. Contr. Ass. 19, 658 (1969).
- [153] J. G. Calvert, J. A. Kerr, K. L. Demerjian u. R. D. McQuigg, Science 175, 751 (1972).
- [154] R. D. McQuigg u. J. G. Calvert, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1590 (1969).
- [155] H. P. Sperling u. S. Tohy, Can. J. Chem. 51, 471 (1973), und dort zit. Lit.
- [156] A. C. Lloyd, Int. J. Chem. Kinet. 6, 169 (1974).
- [157] L. I. Avramenko, L. M. Evlakhina u. R. V. Kolesnikova, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Übers. von Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.) 1965, 1306.
- [158] D. G. Hendry u. W. R. Mabey: A New System for Determining Rate Constants for HO₂ Reactions. 167th Nat. Meeting der Amer. Chem. Soc., Los Angeles, CA, März/April 1974.
- [159] S. W. Benson: Thermochemical Kinetics. Wiley, New York 1968.
- [160] J. G. Calvert, K. L. Demerjian u. J. A. Kerr, Proc. Int. Symp. Air Pollut., Tokyo, Okt. 1972, S. 465ff.
- [161] A. Q. Eschenroeder u. J. R. Martinez, Advan. Chem. Ser. 113, 101 (1972).
- [162] T. A. Hecht, J. H. Seinfeld u. M. C. Dodge, Environ. Sci. Technol. 8, 327 (1974), und dort zit. Lit.
- [163] C. M. Shy u. J. F. Finkle, Environ. Sci. Technol. 7, 205 (1973).
- [164] R. P. Steer, K. R. Darnall u. J. N. Pitts, Jr., Tetrahedron Lett. 1969, 3765.
- [165] S. Furuyama, R. Atkinson, A. J. Colussi u. R. J. Cvetanovic, Int. J. Chem. Kinet., 6, 741 (1974).
- [166] J. N. Pitts, Jr., P. G. Bekowies, G. J. Doyle, J. M. McAfee u. A. M. Winer, noch unveröffentlicht.

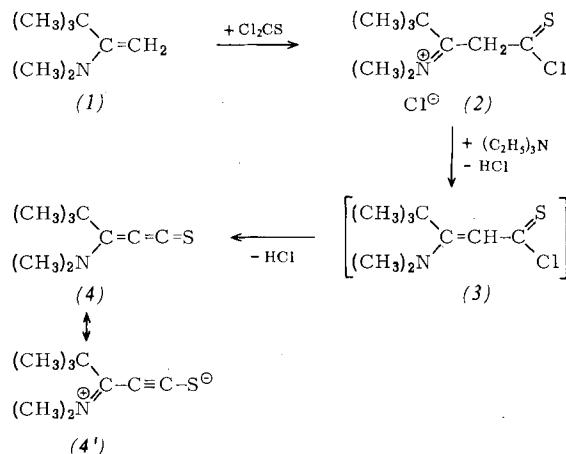
ZUSCHRIFTEN

Synthese eines stabilen, substituierten Thiacumulens. – Das Cumulogie-Prinzip

Von Michel Parmantier, Jean Galloy, Maurice Van Meerssche und Heinz Günter Viehe^[*]

Hetero-Triene und -Tetraene mit kumulierten Doppelbindungen sind seltene und sehr reaktionsfähige Verbindungen. Uns ist jetzt die Synthese von 3-Dimethylamino-4,4-dimethyl-1,2-pentadien-1-thion (4) gelungen.

Durch Umsetzung einer Lösung von 2-Dimethylamino-3,3-dimethyl-1-buten (1) in Äther mit Thiophosgen bildet sich das Salz (2), aus dem sich mit Triäthylamin bereits bei –20°C HCl unter Bildung von (4) abspalten lässt. Das als Zwischenprodukt vermutete vinylogische Thiocarbamoylchlorid (3) wurde nicht isoliert.

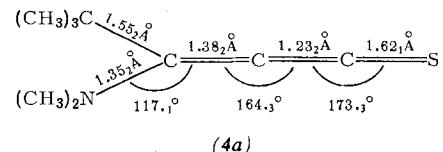


Die Verbindung (4) schmilzt bei 114°C. Weitere physikalische Daten sind: IR (CHCl₃): 2980, 2035, 1530, 1405, 1370 cm⁻¹; UV (CHCl₃): λ_{\max} = 380 nm; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.4 (6H, s), 1.4 ppm (9H, s); Massenspektrum: m/e = 169 (M⁺), 154 (M – CH₃), 125 [M – N(CH₃)₂], 112 [M – C(CH₃)₃], 68

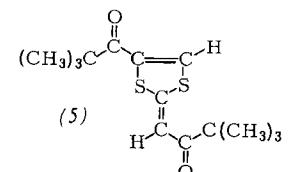
[*] Prof. Dr. H. G. Viehe und M. Parmantier
Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Louvain
Lavoisier C3, Place L. Pasteur 1
B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)
Prof. Dr. M. Van Meerssche und J. Galloy
Laboratoire de Chimie Physique et Cristallographie de l'Université de Louvain

(S=C=C=S⁺); relative Molekülmasse (osmometrisch in CHCl₃): 171.

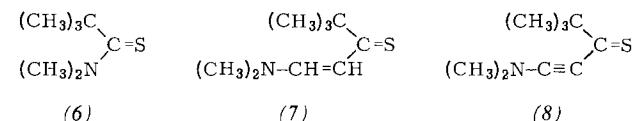
Während das IR-Spektrum die mesomere Grenzstruktur (4') nicht erkennen lässt, macht sie sich im ¹³C-NMR-Spektrum [zwei N-Methyl-Signale bei 41.1 und 47.6 ppm in C₆D₆; nur ein N-Methyl-Signal bei 45.8 ppm für (1)] ebenso bemerkbar wie bei der Röntgen-Strukturanalyse [angegeben sind in (4a) die Mittelwerte von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen].



Beim Versuch, (4) aus Hexan umzukristallisieren, hydrolysierte und dimerisierte die Verbindung zu (5), dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde.

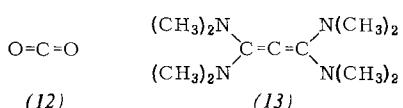
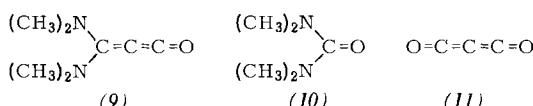


Wir betrachten die Verbindung (4) als Cumulogen des Thioamids (6), ähnlich wie (7) als Vinylogen und (8) als Äthinylogen von (6) gelten.



Uns erscheint das Cumulogen-Prinzip als heuristisch wertvoll, um die Synthese neuer Substanzklassen anzuregen und ihre Reaktionsweisen vorauszusagen. So wäre die noch unbekannte Verbindung (9) das Cumulogen des Tetramethylharnstoffs (10), das verhältnismäßig beständige Kohlensuboxid (11) kann als Cumulogen des Kohlendioxids (12) gelten, und das kürzlich von uns beschriebene^[1] Allentetraamin (13) ist ein

Cumulogenes des Methantetraamins. Auch cumulogene Phosphor-ylide sind bekannt^[2]



Synthese von (4):

Zur Lösung von 2.5g (0.02 mol) (1) und 5.6ml (0.04 mol) Triäthylamin in 50ml Diäthyläther unter Stickstoff werden bei -20°C während 10min unter Rühren 2.3g (0.02 mol) Thionphosgen in 20ml Äther getropft. Das Rühren wird bis zum Erwärmen auf Raumtemperatur (nach ca. 30min) fortgesetzt. Nach Filtration des Reaktionsgemisches wird das Filtrat im Vakuum eingeengt bis Kristallisation eintritt. Umkristallisieren aus Äther oder Hexan mit Spuren Dichlormethan ergibt 0.51g (15%) (4).

Eingegangen am 1. Juli 1974 [Z 103]

CAS-Registry-Nummern:

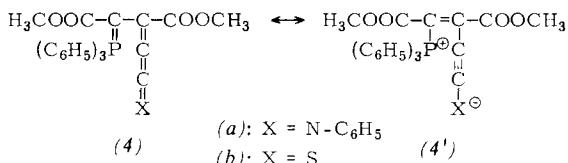
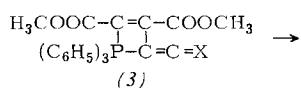
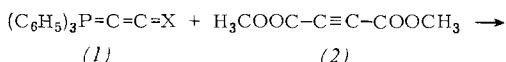
(1) : 7694-51-1 / (2) : 53352-49-1 / (4) : 53352-50-4 / Thiophosgen : 463-71-8

- [1] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper u. D. Lach, Angew. Chem. 85, 581 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 566 (1973); H. G. Viehe u. Z. Janousek, ibid. 85, 837 (1973) bzw. 12, 806 (1973).
 [2] C. N. Matthews u. G. H. Birum, Tetrahedron Lett. 1966, 5707; J. Amer. Chem. Soc. 90, 3842 (1968); H. J. Bestmann u. G. Schmid, Angew. Chem. 86, 274 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 273 (1974).

Synthese eines stabilen Alkylidenketenimins und eines Alkylidenthioketens

Von Hans Jürgen Bestmann, Günter Schmid und Dieter Sandmeier^[*]

Alkylenketenimine sind bisher nur als nicht isolierbare, sehr reaktive Zwischenstufen^[1], Alkyldenthioketene noch gar nicht bekannt. Wir konnten nun die ersten stabilen Vertreter beider Verbindungsklassen durch Umsetzung von *N*-Phenyl-keten-iminyliden-triphenylphosphoran (*1a*)^[2] bzw. Thioketenyliden-triphenylphosphoran (*1b*)^[2] mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (*2*) synthetisieren.

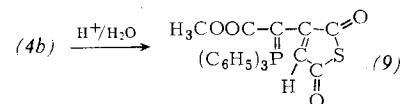
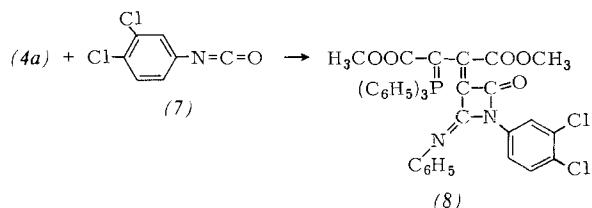
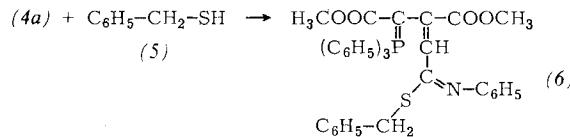


Wir nehmen an, daß aus den Verbindungen (1) und (2) zunächst die $1\lambda^5$ -Phospha-2-cyclobutene (3) entstehen, die durch Valenzisomerisierung in das rote *N*-Phenyl-alkylenke-

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. G. Schmid und Dipl.-Chem. D. Sandmeier
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 852 Erlangen, Henkestraße 42

tenimin (*4a*) bzw. das ockerfarbene Alkylidenthioketen (*4b*) übergehen^[3].

(4a): Ausbeute 70%. Fp 179–180°C; IR: 2080 (v_{C=C=N}), 1724, 1667 cm⁻¹ (v_{CO}); ¹H-NMR: τ = 6.20, 6.76 (2 OCH₃); ³¹P-NMR: δ = -16.88 ppm^[41]; MS: M⁺ 519. – (4b): Ausbeute 74%. Fp 170–171°C; IR: 2000 (v_{C=C=S}), 1720, 1690 cm⁻¹ (v_{CO}); ¹H-NMR: τ = 6.21, 6.68 (2 OCH₃); ³¹P-NMR: δ = -15.94 ppm^[41]; MS: M⁺ 460.



Die Stabilität der Verbindungen (4) lässt sich durch die Mesomeriemöglichkeit $(4) \leftrightarrow (4')$ erklären. (4a) ist reaktionsfähiger als (4b). Wir führen dies auf das Überwiegen der Grenzstruktur (4b') zurück, infolge der geringen Tendenz des Schwefels, Doppelbindungen einzugehen. (4a) setzt sich mit Phenylmethanithiol (5) zum Phosphoran (6) ($\text{Fp } 118^\circ\text{C}$, Zers.) um und reagiert mit 3,4-Dichlorphenylisocyanat (7) unter Cycloaddition zu (8) ($\text{Fp } 215^\circ\text{C}$, Zers.). Läßt man auf (4b) wässrige Salzsäure einwirken, so entsteht das Thioanhydrid (9) ($\text{Fp } 218^\circ\text{C}$). Alle neuen Verbindungen ergeben die zu erwartenden molekülspektroskopischen Daten sowie korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 8. Juli 1974 [Z 104]

CAS-Registry-Nummern:

CIS Registry Number: 11-21385-80-8 / (1b): 17507-47-0 / (2): 762-42-5 / (3a): 53352-51-5 / (3b): 53352-52-6 / (4a): 53352-53-7 / (4a'): 53352-54-8 / (4b): 53352-55-9 / (4b'): 53352-56-0 / (5): 100-58-8 / (6): 53352-57-1 / (7): 102-36-3 / (8): 53352-58-2 / (9): 53466-50-5.

- [1] H. J. Bestmann u. G. Schmid, Angew. Chem. 86, 479 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 473 (1974).
 [2] H. J. Bestmann u. G. Schmid, Angew. Chem. 86, 274 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 273 (1974).
 [3] H. J. Bestmann u. O. Rothe, Angew. Chem. 76, 569 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 512 (1964).
 [4] Puls-Fourier-Transform-Spektren, aufgenommen mit PFT 100 der Fa. Jeol (Tokio). H_3PO_4 als interner Standard.

1,3,2,4-Diazaphosphaboretidine: Ein viergliedriger Bor-Stickstoff-Phosphor-Heterocyclus^[]**

Von Edgar Niecke und Wolfhelm Bitter^[*]

Heterocyclen des Typs (1) sowie (2) sind seit langem bekannt^[1].

[*] Dr. E. Niecke und Dipl.-Chem. W. Bitter
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Tammannstraße 4

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