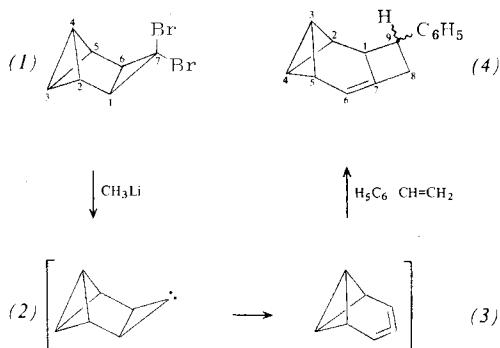


- [2] S. V. Ponomarev, Angew. Chem. 85, 673 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 675 (1973); Y. I. Baukov u. I. F. Lutsenko, Organomet. Chem. Rev. A 6, 355 (1970).
[3] H. Kröper in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1963, 4. Aufl. Bd. 6/2, S. 556; W. Adam, J. Baeza u. Ju-Chao Liu, J. Am. Chem. Soc. 94, 2000 (1972).
[4] Vgl. L. Paquette: Modern Heterocyclic Chemistry. W. W. Benjamin, New York 1968, S. 89ff.

Zur intramolekularen Wechselwirkung von Cyclopropylidenen mit dem Bicyclo[1.1.0]butansystem^[**]

Von Manfred Christl und Monika Lechner^[*]

Aus 7,7-Dibromtetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (1)^[1, 2] und dem homologen 8,8-Dibromtetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (6) sollten durch Umsetzung mit Methylolithium die Cyclopropylidene (2) bzw. (7) hervorgehen.

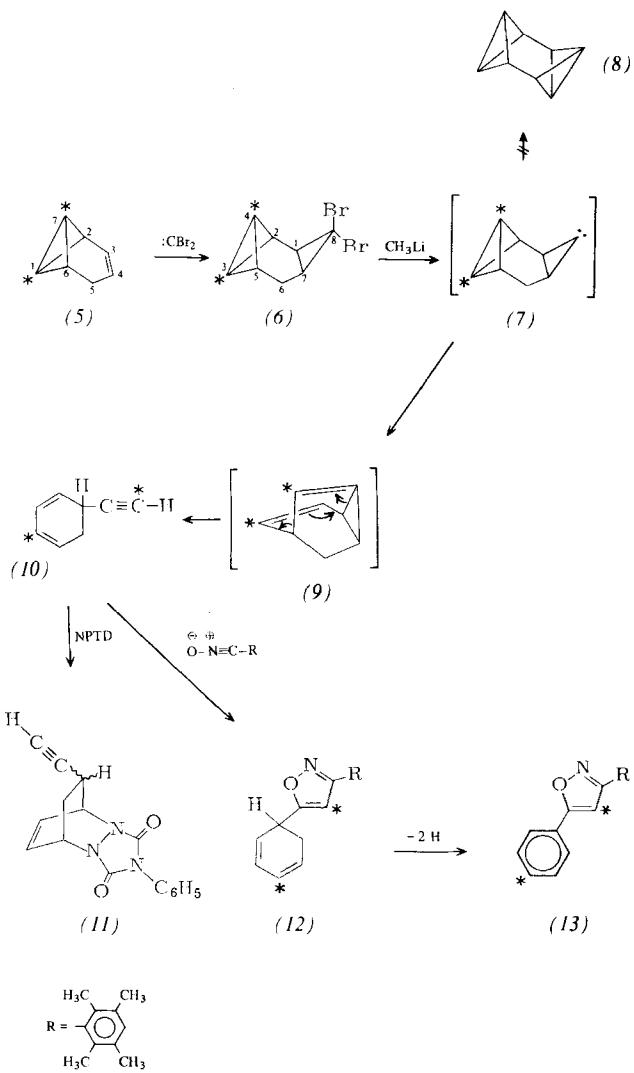


Die Behandlung von in Äther gelöstem (1) mit Methylolithium bei -15°C lieferte ein zähes Öl. Beim Arbeiten in Styrol, einem bewährten Reagens für 1,2-Cyclohexadien^[3], konnte (3) abgefangen werden. Wir isolierten 61 % 9-Phenyl-tetracyclo[5.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]non-6-en (4) als farbloses Öl, $K_p = 80-90^{\circ}\text{C}(\text{Bad})/0.001 \text{ Torr}$. Neben elementaranalytischen und massenspektrometrischen Daten sind für (4) das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit der Resonanz nur eines olefinischen Protons ($m, \delta = 5.52 \text{ ppm}$) und das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum strukturweisend, insbesondere durch die charakteristischen Hochfeldabsorptionen der Bicyclobutan-Brückenkopfatome C-3 und C-4 bei $\delta = 4.2$ und 4.8 ppm .

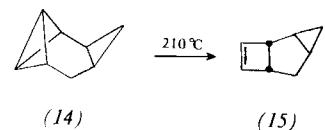
Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (5)^[2, 4] erbringt bei der Reaktion mit Bromoform und Kalium-*tert*-butanolat zu 68 % den Tetracyclus (6) als farblose Flüssigkeit, $K_p = 50-60^{\circ}\text{C}(\text{Bad})/0.001 \text{ Torr}$. Umsetzung seiner ätherischen Lösung bei 0°C mit Methylolithium sollte (7) erzeugen. Die erhoffte Insertion des Carbens in die *syn*-C—H-Bindung der 6-Position unter Bildung von (8) trat nicht ein. Als Produkt einer tiefgreifenden Umordnung entstand stattdessen zu ca. 40 % ein anderes C_8H_8 -Isomer, nämlich 5-Äthynyl-1,3-cyclohexadien (10)^[5]. Seine Struktur sicherten wir anhand des Addukts (11) mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion (NPTD), $F_p = 181-183^{\circ}\text{C}$, und des Duronitriloxidaddukts (12), das ohne Reinigung mit Dichlor-dicyan-*p*-benzochinon zu (13), dem Duronitriloxidaddukt von Phenylacetylen, $F_p = 180-181^{\circ}\text{C}$, dehydriert wurde.

Vermutlich attackiert das Carbenzentrum in (7) das Atom C-4 unter Knüpfung einer Doppelbindung, wobei gleichzeitig

die Bindungen von C-2 und C-3 nach C-4 gelöst werden und sich zwischen C-2 und C-3 eine Doppelbindung bildet. Das resultierende hochgespannte Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-Derivat (9) erleidet dann eine Diels-Alder-Cycloreversion zu (10).



Um diesen Vorschlag zu prüfen, sind wir von 1,7-dideuteriertem (5)^[6] ausgegangen. Daraus erzeugtes (13) enthielt nur noch ein D-Atom, und zwar im *p*-Position des Phenylringes. Offenbar war das acetylenische Deuterium in (10) gegen Wasserstoff ausgetauscht worden. Weiterhin synthetisierten wir (5), dessen 1-Stellung praktisch frei von ^{13}C war^[7]. Im daraus dargestellten (13) verteilte sich die Markierung gleichmäßig



auf die *p*-Position des Phenylringes und die Isoxazol-4-Stellung, wie das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum anhand der auf die Hälften reduzierten Intensitäten der zugehörigen Signale beweist.

Durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak bildet sich aus (6) der kürzlich auf anderem Wege^[8] dargestellte Kohlenwasserstoff (14). Abweichend vom Ergebnis der Gasphasenpyrolyse^[8] entsteht bei 210°C in $[\text{D}_8]\text{-Toluol}/\text{Tetramethyläthyldiamin}$ -Lösung aus (14) als Hauptpro-

[*] Dr. M. Christl und M. Lechner
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

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

dukt das anhand seines charakteristischen NMR-Spektrums^[9] identifizierte *trans*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]oct-7-en (15).

Eingegangen am 8. September 1975 [Z 314]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 50399-12-7 / (3): 57015-34-6 / (4): 57015-35-7 /
- (5): 35618-58-7 / (6): 57015-36-8 / (7): 57015-37-9 /
- (8): 35434-67-4 / (10): 57015-38-0 / (11): 57015-39-1 /
- (12): 57015-40-4 / (13): 2904-75-8.

- [1] M. Christl, Angew. Chem. 85, 666 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 660 (1973).
- [2] M. Christl u. G. Brüntrup, Angew. Chem. 86, 197 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 208 (1974).
- [3] W. R. Moore u. W. R. Moser, J. Org. Chem. 35, 908 (1970).
- [4] G. W. Klumpp u. J. J. Vrielink, Tetrahedron Lett. 1972, 539.
- [5] (10) entsteht auch bei der Umsetzung von *trans*-4,4,8,8-Tetrabromtricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan, dem 2:1-Addukt von Dibromcarben an 1,4-Cyclohexadien, mit Methylolithium; G. Szeimies u. K. Mannhardt, persönliche Mitteilung.
- [6] M. Christl, U. Heinemann u. W. Kristof, J. Am. Chem. Soc. 97, 2299 (1975).
- [7] Dargestellt nach [2] aus ¹²C-markiertem Benzalnen, das nach dem Verfahren von Katz et al. mit ¹²CH₂Cl₂ erhalten wurde; T. J. Katz, E. J. Wang u. N. Acton, J. Am. Chem. Soc. 93, 3782 (1971); siehe auch R. D. Suenram u. M. D. Harmony, ibid. 95, 4506 (1973).
- [8] R. T. Taylor u. L. A. Paquette, Angew. Chem. 87, 488 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 496 (1975).
- [9] W. R. Roth u. B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965).

2H-1,3-Thiazet, ein neues heterocyclisches System^[**]

Von Klaus Burger, Josef Alsbauer und Manfred Eggersdorfer^[†]

Während der stabilisierende Effekt von *tert*-Butylgruppen (sterische Stabilisierung) auf kleine Ringsysteme lange bekannt ist, wurde die stabilisierende Wirkung von Trifluormethylgruppen (elektronische Stabilisierung)^[11] für die Synthese gespann-

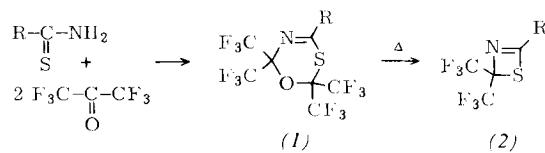


Tabelle 1. Daten der Verbindungen (1) und (2). Im 70-eV-Massenspektrum tritt bei sämtlichen Verbindungen das Molekülion auf.

R	(1)		(2)		IR [cm ⁻¹] [a]	¹⁹ F-NMR [c]
	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr] Fp [°C]	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr] Fp [°C]		
(a) C ₆ H ₅	58	52/0.1 39	76	88/12	1602, 1560 [a]	-4.9
(b) p-CH ₃ C ₆ H ₄	54	40	78	112/12	1605, 1585, 1560 [a]	-4.8
(c) p-CH ₃ OC ₆ H ₄	52	53-54	65	118	1600, 1580, 1560 [b]	-5.0
(d) p-CIC ₆ H ₄	57	68	72	74-76	1602, 1582, 1560 [b]	-5.1

[a] Film; [b] in KBr; [c] δ-Werte [ppm] relativ zu CF₃COOH als externem Standard, in CHCl₃, Singulett.

ter Ringsysteme nur wenig genutzt. Wir verwendeten dieses allgemeine Stabilisierungsprinzip zur erstmaligen Synthese der 2H-1,3-Thiazete (2).

Thiocarbonsäureamide nehmen bei -20 bis 0°C zwei Äquivalente Hexafluoracetone auf. Die folgende Wasser-Eliminierung mit POCl₃/Pyridin führt unter Cyclisierung zu 2,2,6,6-Tetrakis(trifluormethyl)-6H-1,3,5-oxathiazinen (1)^[2], deren Thermolyse (140°C/12 Torr) die 2H-1,3-Thiazete (2) liefert (Tabelle 1).

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Burger, Dipl.-Chem. J. Alsbauer und cand. chem. M. Eggersdorfer
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Ringverengung ist das Resultat einer Retro-Diels-Alder-Reaktion^[3], der ein elektrocyclischer Ringschluß^[4] folgt.

Die Konstitution der Verbindungen (1) und (2) ist durch die spektroskopischen Daten, durch das massenspektrometrische Zerfalls muster sowie durch Elementaranalysen gesichert^[5].

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Auf die Lösung eines Thiocarbonsäureamids (20 g) in wasserfreiem Äther (250 ml) werden bei -20 bis 0°C unter intensivem Rühren zwei Äquivalente Hexafluoracetone geleitet. Danach wird das Reaktionsgemisch gleichzeitig mit der äquimolaren Menge POCl₃ und der vierfachen Menge Pyridin versetzt und 48-72 h bei -30°C belassen. Nach Abtrennung des ausgefallenen Salzes wird die Ätherphase mit Eiswasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird mehrmals mit Hexan digeriert und nach Abdestillieren des Hexans aus Methanol umkristallisiert. – So erhaltenes (1) wird bei 120-140°C/12 Torr im Verlaufe von 20-80 h zersetzt. Das anfallende rohe (2) wird säulenchromatographisch [Kieselgel; Eluierung von eventuell noch vorhandenem (1) mit ¹⁹Cl₄, von (2) mit CHCl₃] gereinigt und schließlich fraktionierend destilliert oder aus Hexan umkristallisiert.

Eingegangen am 15. September 1975 [Z 315a]

CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 57014-91-2 / (1b): 57014-92-3 / (1c): 57014-93-4 /
- (1d): 57014-94-5 / (2a): 57014-95-6 / (2b): 57014-96-7 /
- (2c): 57014-97-8 / (2d): 57014-98-9 / Hexafluoracetone: 684-16-2 / p-R—C₆H₄—C(S)—NH₂, R = H: 227-79-4 / R = CH₃: 2362-62-1 / R = CH₃O: 2362-64-3 / R = Cl: 2521-24-6.

[1] D. M. Lemal u. L. H. Dunlap jr., J. Am. Chem. Soc. 94, 6562 (1972); W. Adam, J.-C. Liu u. O. Rodriguez, J. Org. Chem. 38, 2269 (1973).

[2] 1,3,5-Oxathiazin-6-one siehe: A. Schulze u. G. Goerdeler, Tetrahedron Lett. 1974, 221.

[3] H. Wollweber: Diels-Alder-Reaktion. Thieme, Stuttgart 1972, S. 152ff.

[4] G. Maier: Valenzisomerisierungen. Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 89ff.

[5] J. Alsbauer, Dissertation, Technische Universität München, voraussichtlich 1975.

Nachweis der Valenztautomerie zwischen 2H-1,3-Thiazet und N-Alkylidenthiocarbonsäureamid^[**]

Von Klaus Burger, Josef Alsbauer und Walter Foag^[†]

Die nach Aussage der Spektren^[11] bei Raumtemperatur ausschließlich in Ringform vorliegenden 2H-1,3-Thiazete (1)^[2] stehen bei erhöhter Temperatur im valenztautomeren Gleichgewicht mit den offenkettigen N-(Perfluorisopropyliden)thiocarbonsäureamiden (2). Der Nachweis von (2) und damit

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Burger, Dipl.-Chem. J. Alsbauer und cand. chem. W. Foag
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.