

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 Methyllithium; 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 Benzvalen, 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 Albanbauer und
Manfred Eggersdorfer^{1*}

Während der stabilisierende Effekt von *tert*-Butylgruppen (sterische Stabilisierung) auf kleine Ringsysteme lange bekannt ist, wurde die stabilisierende Wirkung von Trifluormethylgruppen (elektronische Stabilisierung)^[1] für die Synthese gespann-

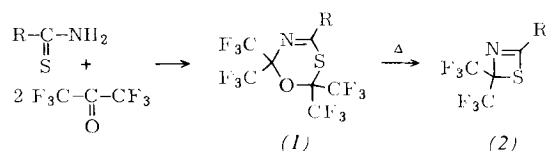


Tabelle 1. Daten der Verbindungen (1) und (2). Im 70-eV-Massenspektrum tritt bei sämtlichen Verbindungen das Molekülion auf.

| R | (1) | | Ausb. [%] | (2) | | IR [cm ⁻¹] | ¹⁹ F-NMR [c] |
|--|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|----------------------|---------------------------|-------------------------|
| | Ausb. [%] | Kp [°C/Torr] Fp [°C] | | Kp [°C/Torr] Fp [°C] | | | |
| (a) C ₆ H ₅ | 58 | 52/0.1 39 | 76 | 88/12 | 1602, 1560 [a] | -4.9 | |
| (b) <i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ | 54 | 40 | 78 | 112/12 | 1605, 1585, 1560 [a] | -4.8 | |
| (c) <i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ | 52 | 53-54 | 65 | 118 | 1600, 1580, 1560 [b] | -5.0 | |
| (d) <i>p</i> -ClC 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. Albanbauer 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 Zerfallsmuster 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 eingengt. 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 CCl₄, 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. Albanbauer, Dissertation, Technische Universität München, voraussichtlich 1975.

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

Von Klaus Burger, Josef Albanbauer und Walter Foag^[*]

Die nach Aussage der Spektren^[1] 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. Albanbauer 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.

der thermisch ausgelösten Ringöffnung^[13] wird durch Abfangreaktionen geführt.

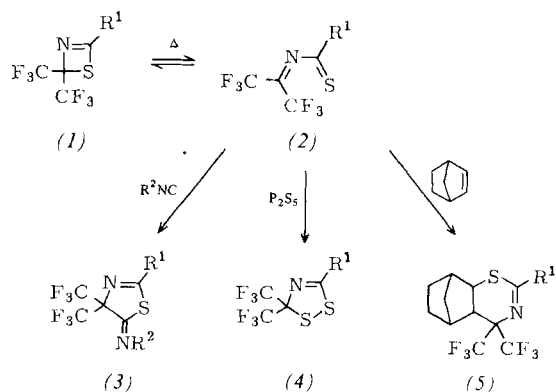


Tabelle 1. Daten der Verbindungen (3)–(5). Im 70-eV-Massenspektrum tritt bei sämtlichen Verbindungen das Molekülion auf.

| Verb. | R ¹ R ² | Ausb. [%] | Fp [°C] Kp [°C/Torr] | ¹⁹ F-NMR [a] δ [ppm], J [Hz] |
|-------|---|--------------|-------------------------|--|
| (3a) | C ₆ H ₅ i-C ₄ H ₉ | 73 | 81 | –6.8 (s) |
| (3b) | C ₆ H ₅ c-C ₆ H ₁₁ | 75 | 56 | –6.7 (s) |
| (3c) | p-CH ₃ C ₆ H ₄ i-C ₄ H ₉ | 79 | 75 | –6.7 (s) |
| (3d) | p-CH ₃ C ₆ H ₄ c-C ₆ H ₁₁ | 78 | 58 | –6.7 (s) |
| (4a) | C ₆ H ₅ | 78 | 67–68/0.1 | –4.7 (s) |
| (4b) | p-CH ₃ C ₆ H ₄ | 81 | 96–98/0.2 | –4.9 (s) |
| (5a) | C ₆ H ₅ | 86 | 61–63 | –6.9 (q, 11.0) [b] –9.7 (q, 11.0) |
| (5b) | p-ClC ₆ H ₄ | 81 | 86–88 | –6.9 (q, 11.0) [b] –9.7 (q, 11.0) |

[a] Relativ zu CF₃COOH als externem Standard, in CHCl₃.

[b] Zeigt zusätzliche Feinstruktur.

In siedendem Xylol in Gegenwart von Isocyaniden^[4] gelingt die glatte Überführung von (1) in die 5-Imino-1,3-thiazol-2-ine (3a)–(3d). Die Umsetzung von (1) mit Phosphorpentasulfid ohne Lösungsmittel bei 140°C liefert in guten Ausbeuten 3H-1,2,4-Dithiazole (4a) und (4b), die auch aus den N-(Perfluorisorpropylen)carbonsäureamiden^[5] und Phosphor-

pentasulfid zugänglich sind^[6]; schließlich erbringt die Abfangreaktion mit Norbornen die anellierten 5,6-Dihydro-4H-1,3-thiazine (5a) und (5b).

Erhitzt man (1) ohne Abfangreagens auf 140°C, so färbt es sich gelb-braun, wird aber beim Abkühlen alsbald wieder hellgelb. – Die beschriebenen Reaktionen sind zwanglos durch ein thermisch mobiles Gleichgewicht (1) ⇌ (2) erklärbar.

5-Imino-4,4-bis(trifluormethyl)-1,3-thiazol-2-ine (3)

Äquimolare Mengen (1)^[12] und Isocyanid werden 12–36 h in wasserfreiem Xylol unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand kristallisiert beim Anreiben; er wird aus Hexan umkristallisiert. – Die Vorschrift kann direkt auf die Herstellung der Verbindungen (5) übertragen werden.

3,3-Bis(trifluormethyl)-3H-1,2,4-dithiazole (4)

Äquimolare Mengen (1) und Phosphorpentasulfid werden 24 h bei 140°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel: CCl₄), anschließend wird fraktionierend destilliert.

Eingegangen am 15. September 1975 [Z 315b]

CAS-Registry-Nummern:

(3a): 57014-99-0 / (3b): 57015-00-6 / (3c): 57015-01-7 / (3d): 57015-02-8 / (4a): 55015-72-0 / (4b): 55015-74-2 / (5a): 57015-03-9 / (5b): 57015-04-0 / (1), R¹ = C₆H₅: 57014-95-6 / (1), R¹ = p-CH₃C₆H₄: 57014-96-7 / (1), R¹ = p-ClC₆H₄: 57014-98-9 / (2), R¹ = C₆H₅: 57015-05-1 / (2), R¹ = p-CH₃C₆H₄: 57015-06-2 / (2), R¹ = p-ClC₆H₄: 57015-07-3 / t-C₄H₉NC: 7188-38-7 / c-C₆H₁₁NC: 931-53-3.

- [1] Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von (1) und (4) treten die Signale der beiden magnetisch äquivalenten CF₃-Gruppen bei δ = –4.7 bis –5.1 ppm auf, während für (2) eine ähnliche Verschiebung wie bei den N-(Perfluorisorpropylen)carbonsäureamiden (δ = –9 bis –10 ppm) erwartet werden sollte.
- [2] K. Burger, J. Albanbauer u. M. Eggersdorfer, Angew. Chem. 87, 816 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 11 (1975).
- [3] Elektrocyclische Reaktionen siehe: G. Maier: Valenzisomerisierungen. Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 89ff., und dort zit. Lit.
- [4] N. P. Gambaryan, E. M. Rokhlin, Yu. V. Zeifman, L. A. Simonyan u. I. L. Knunyants, Dokl. Akad. Nauk SSSR 166, 864 (1966); Chem. Abstr. 64, 15861 (1966).
- [5] W. Steglich, K. Burger, M. Dürr u. E. Burgis, Chem. Ber. 107, 1488 (1974).
- [6] K. Burger, J. Albanbauer u. W. Strych, Synthesis 1975, 57.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Mit dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt enzym-katalysierter Reaktionen befaßt sich W. W. Cleland. Meist wird die Geschwindigkeit durch Konformationsänderungen des Enzymproteins und die Freisetzung des Produktes begrenzt; die chemische Reaktion als solche spielt selten eine Rolle. [What Limits the Rate of an Enzyme-Catalyzed Reaction? Acc. Chem. Res. 8, 145–151 (1975); 43 Zitate]

[Rd 800 –L]

Synthesen mit Benzofuroxan (1) behandeln in einer Übersicht K. Ley und F. Seng. Das aus o-Nitroanilin mit Hypochlorit gut zugängliche (1) dient seit Mitte der sechziger Jahre zunehmend als Ausgangsmaterial für die Synthese von Heterocyclen. Nucleophile reagieren mit (1) zu heterocyclischen N-Oxiden: a) unter Addition zu einer labilen Zwischenstufe, die sich anschließend unter Austritt einer geeigneten Gruppe stabilisiert, oder b) unter Stabilisierung der Zwischenstufe durch

