

- [10] T. Endo, S. Ikenaga u. T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* 43, 2632 (1970).
- [11] M. Ueki, H. Maruyama u. T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* 44, 1108 (1971).
- [12] T. Mukaiyama, M. Ueki, H. Maruyama u. R. Matsueda, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4490 (1968).
- [13] R. Matsueda, H. Maruyama, M. Ueki u. T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* 44, 1373 (1971).
- [14] T. Mukaiyama, R. Matsueda u. H. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* 43, 1271 (1970).
- [15] R. A. Jones u. A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc.* 1958, 3610.
- [16] T. Mukaiyama, R. Matsueda u. M. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1901.
- [17] D. T. Gish, P. G. Katsouyannis, G. P. Hess u. R. J. Stedman, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5954 (1956).
- [18] T. Mukaiyama, K. Goto, R. Matsueda u. M. Ueki, *Tetrahedron Lett.* 1970, 5293.
- [19] T. Mukaiyama, K. Goto, R. Matsueda, A. Hayashida u. M. Ueki in *T. Kaneko: 8th Symposium on Peptide Chemistry, Osaka, 1970. Protein Research Foundation, Osaka 1971, S. 110.*
- [20] R. Matsueda, H. Maruyama, E. Kitazawa, H. Takahagi u. T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* 46, 3240 (1973).
- [21] R. Matsueda, E. Kitazawa, H. Maruyama, H. Takahagi u. T. Mukaiyama in *H. Kotake: 11th Symposium on Peptide Chemistry, Kanazawa, 1973. Protein Research Foundation, Osaka 1974, S. 40.*
- [22] R. Matsueda, H. Maruyama, E. Kitazawa, H. Takahagi u. T. Mukaiyama, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2573 (1975).
- [23] T. Mukaiyama u. M. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8528 (1972).
- [24] T. Hata, I. Nakagawa u. N. Takebayashi, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2931.
- [25] H. Takaku, Y. Shimada u. T. Hata, *Chem. Lett.*, im Druck.
- [26] T. Hata, I. Nakagawa u. Y. Nakada, *Tetrahedron Lett.* 1975, 467.
- [27] M. Hashimoto u. T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* 1973, 513.
- [28] M. Hashimoto u. T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* 1972, 595.
- [29] E. J. Corey u. K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5614 (1974).
- [30] E. J. Corey, K. C. Nicolaou u. L. S. Melvin, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 97, 653 (1975).
- [31] E. J. Corey, K. C. Nicolaou u. L. S. Melvin, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 97, 654 (1975).
- [32] O. Mitsunobu u. M. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan* 40, 2380 (1967).
- [33] O. Mitsunobu, J. Kimura u. Y. Fujisawa, *Bull. Chem. Soc. Japan* 45, 245 (1972); O. Mitsunobu, persönliche Mitteilung.
- [34] O. Mitsunobu u. M. Eguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 44, 3427 (1971).
- [35] O. Mitsunobu, K. Kato u. J. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6510 (1969).
- [36] A. K. Bose, B. Lal, W. A. Hoffman u. M. S. Manhas, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1619.
- [37] O. Mitsunobu, M. Wada u. T. Sano, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 679 (1972).
- [38] M. Wada, T. Sano u. O. Mitsunobu, *Bull. Chem. Soc. Japan* 46, 2833 (1973).
- [39] A. Zamojski, W. A. Szarek u. J. K. N. Jones, *Carbohydr. Res.* 23, 460 (1972).
- [40] M. Wada u. O. Mitsunobu, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1279; O. Mitsunobu, persönliche Mitteilung.
- [41] S. Büttner u. Y. Assaf, *Chem. Ind. (London)* 1975, 281.
- [42] T. Mukaiyama, M. Usui, E. Shimada u. K. Saigo, *Chem. Lett.* 1975, 1045; T. Mukaiyama, S. Ikeda u. S. Kobayashi, *ibid.* 1975, 1159; E. Bald, K. Saigo u. T. Mukaiyama, *ibid.* 1975, 1163; T. Mukaiyama, H. Toda u. S. Kobayashi, *ibid.* 1976, 13; T. Mukaiyama, M. Usui u. K. Saigo, *ibid.* 1976, 49; T. Mukaiyama, Y. Aikawa u. S. Kobayashi, *ibid.* 1976, 57.

## ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

### Neue 1,2,4-Thiadiazolidin-1-oxide und -1,1-dioxi- de aus 2-Imino-1,3-thiazetidin-1-oxiden

Von Walter Ried, Oskar Möisinger und Walter Schuckmann<sup>[\*]</sup>

Bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxid/Eisessig auf 2-Imino-1,3-thiazetidine (1), die aus *N,N'*-disubstituierten Thioharnstoffen, Diiodmethan und Triethylamin zugänglich

[\*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. O. Möisinger  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Theodor-Stern-Kai 7, 6000 Frankfurt/Main 70  
Doz. Dr. W. Schuckmann  
Institut für Kristallographie der Universität  
Senckenberganlage 30, 6000 Frankfurt/Main 70

sind<sup>[1, 2]</sup>, entstehen nicht die 2-Imino-1,3-thiazetidin-1,1-dioxi-  
de (3), sondern überraschenderweise unter Ringerweiterung  
3-Oxo-1,2,4-thiadiazolidin-1-oxide (5). Die Oxidationspro-  
dukte wurden durch Röntgen-Strukturanalyse von (5b) und  
(5c) aufgeklärt<sup>[3]</sup>, da sich aufgrund der spektroskopischen  
Daten (Tabelle 1) keine Entscheidung zwischen den Isomeren  
(3)–(5) treffen ließ. Das 1,2,4-Thiadiazolidin-1-oxid-System  
wurde in anderem Zusammenhang kürzlich erstmals ge-  
nannt<sup>[4]</sup>.

Wir nehmen an, daß sich (5) über die beiden nicht isolierba-  
ren Zwischenstufen (2) und (4) bildet. Dabei erfährt das  
primär gebildete S-Oxid (2) durch Sauerstoffeinschub eine  
der Baeyer-Villiger-Oxidation analoge Ringerweiterung zu  
(4). Anschließend Dimroth-Umlagerung führt zu (5).

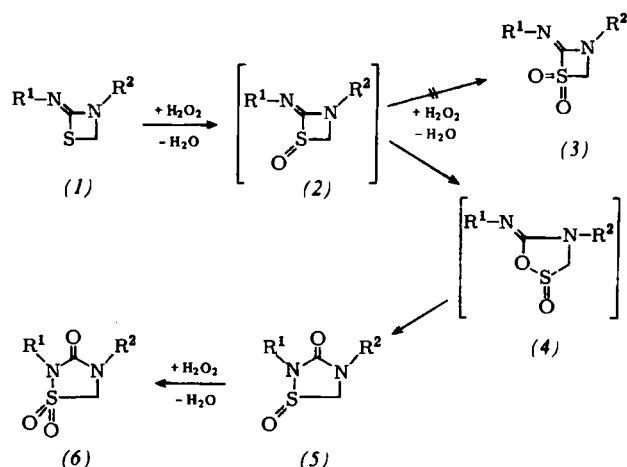
Durch Oxidation von (5) mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Eisessig sind die 3-Oxo-  
1,2,4-thiadiazolidin-1,1-dioxi- (6) erhältlich (Tabelle 1). Die  
Reaktion ermöglicht einen neuen Zugang zu dieser vor kurzem  
erstmalig hergestellten Verbindungsklasse<sup>[5]</sup>.

#### 1,2,4-Thiadiazolidin-1-oxide (5) und -1,1-dioxi- (6)

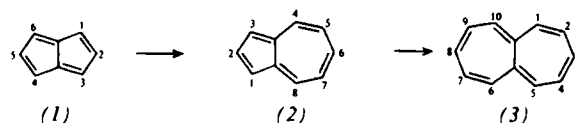
Zur Lösung von 5 mmol (1) in 50 ml Eisessig [bei (1f)  
150 ml] gibt man 2.1 Äquivalente Wasserstoffperoxid (35proz.  
wäßrige Lösung), läßt 6 Tage bei Raumtemperatur stehen  
und destilliert das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab.  
Der Rückstand wird bei (5e) und (5f) aus Ethanol umkristal-  
lisiert (weiße Nadeln). Im Falle von (5a)–(5d) wird nach  
Versetzen mit Chloroform von unlöslichen Bestandteilen abfil-  
triert und erneut zur Trockne eingedampft. (5a) kristallisiert  
nach Zugabe von Ethanol/n-Hexan, (5b)–(5d) sind nach  
Umkristallisieren aus Ethanol erhältlich (weiße Kristalle).

2 mmol (5), gelöst in 50 ml Eisessig, werden mit 1.2 Äquiva-  
lenten Wasserstoffperoxid (35proz. wäßrige Lösung) versetzt  
und 4 Wochen bei Raumtemperatur stehenlassen. Die Lösung  
wird im Vakuum eingedampft; aus dem Rückstand wird (6)  
säulenchromatographisch an Kieselgel (Elutionsmittel: Ben-

zol/Essigester 4 : 1) abgetrennt. Umkristallisation aus Ethanol ergibt weiße Kristalle.



nächst höhere vinyloge Annulen, d. h. Benzol bzw. Cyclooctatetraen<sup>[1, 2]</sup>, liefert. Eine ähnliche Transformation sollte in der homologen Reihe der nichtalternierenden bicyclischen Kohlenwasserstoffe Pentalen (1), Azulen (2) und Heptalen (3), die sich ebenfalls nur durch jeweils eine zusätzliche Vinylengruppe voneinander unterscheiden, möglich sein, so daß sich damit neue Zugänge zu diesen Ringsystemen erschließen lassen



könnten. Untersuchungen über Umwandlungen des Cyclopent[cd]azulens<sup>[3]</sup>, 1,3-Bis(dimethylamino)pentalens<sup>[4]</sup> und Hexaphenylpentalens<sup>[5]</sup> mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Derivate des Aceheptylens und des Azulens regten zum Studium der Ringerweiterung von (1) zu (2) sowie vor allem von (2) zu (3) an. Dabei fanden wir u. a. eine

Tabelle 1. Daten der Verbindungen (5) und (6). Von allen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor.

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	Ausb. [%]	Fp [°C]	(5) IR [a] [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR [b, c] [δ, ppm] q	Ausb. [%]	Fp [°C]	(6) IR [d] [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR [b] [δ, ppm] s
(a) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$	72	86	1690, 1089	4.45	35	111.5	1707, 1161	4.70
(b) $\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	34	166	1694, 1080	4.48	31	137 (Zers.)	1715, 1159	4.79
(c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$	53	143	1692, 1098	4.44				
(d) $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$	60	107.5	1700, 1099	4.45	13	108.5	1725, 1152	4.80
(e) $\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	46	140	1700, 1105	4.62	11	120.5 (Zers.)	1725, 1159	4.95
(f) $\text{C}_6\text{H}_5$	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	46	168	1725, 1092	4.73	10	254 (Zers.)	1740, 1148	5.00

[a]  $\nu\text{C}=\text{O}$  und  $\nu\text{S}=\text{O}$  in KBr.

[b] Methylengruppen im Heterocyclus relativ zu Hexamethyl-disiloxan als internem Standard, in  $\text{CDCl}_3$ .

[c]  $J_{\text{AB}} = 11.0 \text{ Hz}$ .

[d]  $\nu\text{C}=\text{O}$  und  $\nu\text{SO}_2$  in KBr.

Eingegangen am 15. Dezember 1975 [Z 364]

- [1] W. Ried, W. Merkel u. O. Möisinger, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 1362.  
 [2] W. Ried u. O. Möisinger, noch unveröffentlicht.  
 [3] W. Schuckmann, O. Möisinger u. W. Ried, noch unveröffentlicht.  
 [4] T. Kinoshita, S. Sato, Y. Furukawa u. C. Tamura, Heterocycles 3, 1, 83 (1975).  
 [5] B. A. Arbuzov, N. N. Zobova u. N. R. Rubinova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1975, 1438.

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 58151-15-8 / (1b): 58151-16-9 / (1c): 50500-04-4 /  
 (1d): 58151-17-0 / (1e): 50500-03-3 / (1f): 58151-18-1 /  
 (5a): 58151-04-5 / (5b): 58151-05-6 / (5c): 58151-06-7 /  
 (5d): 58151-07-8 / (5e): 58151-08-9 / (5f): 58151-09-0 /  
 (6a): 58151-10-3 / (6b): 58151-11-4 / (6d): 58151-12-5 /  
 (6e): 58151-13-6 / (6f): 58151-14-7.

## Cycloadditionsreaktionen des Pentalens und Azulens – Eine einfache Heptalen-Synthese<sup>[\*\*]</sup>

Von Klaus Hafner, Herbert Diehl und Hans Ulrich Süss<sup>[\*]</sup>

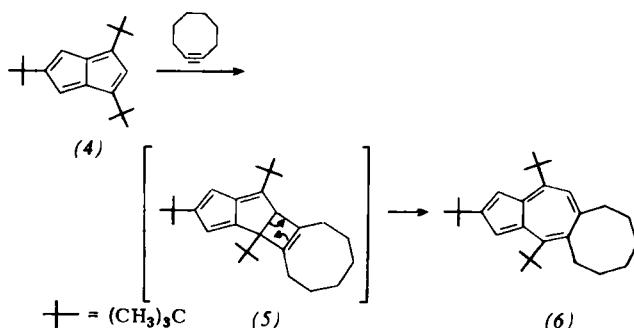
Von den Anfangsgliedern der homologen Reihe der Annulene – Cyclobutadien und Benzol – ist bekannt, daß sie sich durch thermisch bzw. photochemisch induzierte [2+4]- bzw. [2+2]-Cycloadditionen mit reaktiven Alkinen in Cyclobuten-Derivate überführen lassen, deren Valenzisomerisierung das

[\*] Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Ing. H. Diehl und Dipl.-Chem. H. U. Süss Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Petersenstraße 15, 6100 Darmstadt

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

überraschend einfache und universelle Synthese stabiler Heptalen-Derivate.

**Pentalen → Azulen:** Erwartungsgemäß reagiert das einfachste bisher isolierte Pentalen-Derivat (4)<sup>[6]</sup> mit aktivierten Alkinen, insbesondere mit dem hochgespannten Cyclooctin, bei 270°C – vermutlich unter intermediärer Bildung des Cyclobuten-Derivats (5) – rasch und mit 70proz. Ausbeute zum 2,4,12-



Tri-tert-butyl-5,6,7,8,9,10-hexahydrocycloocta[f]azulen (6) (blaue Schuppen, Fp = 70–72°C)<sup>[7]</sup>. Die ausschließliche Bildung von (6), selbst bei der erforderlichen hohen Temperatur, beweist die im Gegensatz zum Pentalen und dessen Methyl-Derivaten<sup>[8]</sup> mangelnde Neigung von (4) zur Dimerisierung sowie den ausgeprägten Substituenteneinfluß auf die Produktbildung. Wie bei der Dimerisierung von 2-Methylpentalen<sup>[8]</sup> und 1,5-Dimethylpentalen<sup>[9]</sup> wird bei (4) die Cycloaddition in dem durch eine Alkylgruppe in 2(≡5)-Stellung substituierten fünfgliedrigen Ring – offenbar vornehmlich aus sterischen Gründen – verhindert.