

- [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. Katsoyannis, 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, Carbohyd. Res. 23, 460 (1972).
- [40] M. Wada u. O. Mitsunobu, Tetrahedron Lett. 1972, 1279; O. Mitsunobu, persönliche Mitteilung.
- [41] S. Bittner 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 vordringliche 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-dioxide aus 2-Imino-1,3-thiazetidinen

Von Walter Ried, Oskar Mössinger und Walter Schuckmann^[*]

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. Mössinger
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^[1, 2], entstehen nicht die 2-Imino-1,3-thiazetidin-1,1-dioxide (3), sondern überraschenderweise unter Ringerweiterung 3-Oxo-1,2,4-thiadiazolidin-1-oxide (5). Die Oxidationsprodukte wurden durch Röntgen-Strukturanalyse von (5b) und (5c) aufgeklärt^[3], 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 genannt^[4].

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

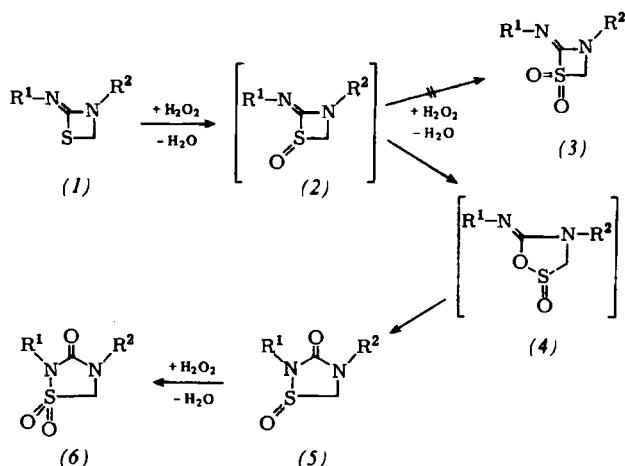
Durch Oxidation von (5) mit H_2O_2 /Eisessig sind die 3-Oxo-1,2,4-thiadiazolidin-1,1-dioxide (6) erhältlich (Tabelle 1). Die Reaktion ermöglicht einen neuen Zugang zu dieser vor kurzem erstmals hergestellten Verbindungsklasse^[5].

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

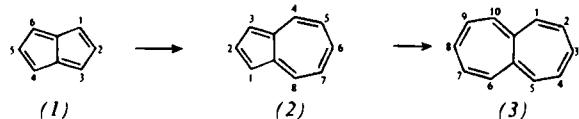
Zur Lösung von 5 mmol (1) in 50 ml Eisessig [bei (1f) 150 ml] gibt man 2.1 Äquivalente Wasserstoffperoxid (35proz. wäßrige Lösung), läßt 6 Tage bei Raumtemperatur stehen und destilliert das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Der Rückstand wird bei (5e) und (5f) aus Ethanol umkristallisiert (weiße Nadeln). Im Falle von (5a)–(5d) wird nach Versetzen mit Chloroform von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert und erneut zur Trockne eingeengt. (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 Äquivalenten 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.



nächsthöhere vinyloge Annulen, d. h. Benzol bzw. Cyclooctatetraen^[1, 2], 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 Vinylen-Gruppe voneinander unterscheiden, möglich sein, so daß sich damit neue Zugänge zu diesen Ringsystemen erschließen lassen



könnten. Untersuchungen über Umwandlungen des Cyclopent[cd]azulens^[3], 1,3-Bis(dimethylamino)pentalens^[4] und Hexaphenylpentalens^[5] mit Acetylenedicarbonsäure-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.

R ¹	R ²	Ausb. [%]	Fp [°C]	(5) IR [a] [cm ⁻¹]	¹ H-NMR [b, c] [δ, ppm] q	Ausb. [%]	Fp [°C]	(6) IR [d] [cm ⁻¹]	¹ H-NMR [b] [δ, ppm] s	
(a)	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	C ₆ H ₅	72	86	1690, 1089	4.45	35	111.5	1707, 1161	4.70
(b)	CH ₃	C ₆ H ₅	34	166	1694, 1080	4.48	31	137 (Zers.)	1715, 1159	4.79
(c)	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	53	143	1692, 1098	4.44				
(d)	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₂	C ₆ H ₅	60	107.5	1700, 1099	4.45	13	108.5	1725, 1152	4.80
(e)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	46	140	1700, 1105	4.62	11	120.5 (Zers.)	1725, 1159	4.95
(f)	C ₆ H ₅	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	46	168	1725, 1092	4.73	10	254 (Zers.)	1740, 1148	5.00

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

[b] Methylengruppen im Heterocyclus relativ zu Hexamethyl-disiloxan als internem Standard, in CDCl_3 .

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

[d] $\nu\text{C=O}$ und νSO_2 in KBr.

Eingegangen am 15. Dezember 1975 [Z 364]

- [1] W. Ried, W. Merkel u. O. Mössinger, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 1362.
- [2] W. Ried u. O. Mössinger, noch unveröffentlicht.
- [3] W. Schuckmann, O. Mössinger 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^[**]

Von Klaus Hafner, Herbert Diehl und Hans Ulrich Süss^[*]

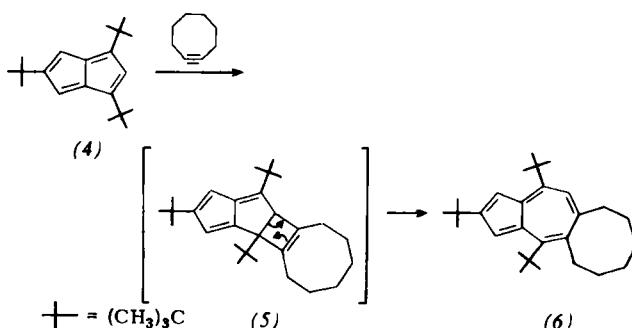
Von den Anfangsgliedern der homologen Reihe der Annulene – Cyclobutadien und Benzol – ist bekannt, daß sie sich durch thermisch bzw. photochemisch induzierte [2+4]- bzw. [2+2]-Cycloadditionen mit reaktiven Alkinen in Cyclobuten-Derivate überführen lassen, deren Valenzisomerisierung das

[*] 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)^[16] 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, $\text{Fp}=70\text{--}72^\circ\text{C}$)^[17]. Die ausschließliche Bildung von (6), selbst bei der erforderlichen hohen Temperatur, beweist die im Gegensatz zum Pentalen und dessen Methyl-Derivaten^[18] mangelnde Neigung von (4) zur Dimerisierung sowie den ausgeprägten Substituenteneinfluß auf die Produktbildung. Wie bei der Dimerisierung von 2-Methylpentalen^[18] und 1,5-Dimethylpentalen^[19] wird bei (4) die Cycloaddition in dem durch eine Alkylgruppe in 2(≡5)-Stellung substituierten fünfgliedrigen Ring – offenbar vornehmlich aus sterischen Gründen – verhindert.