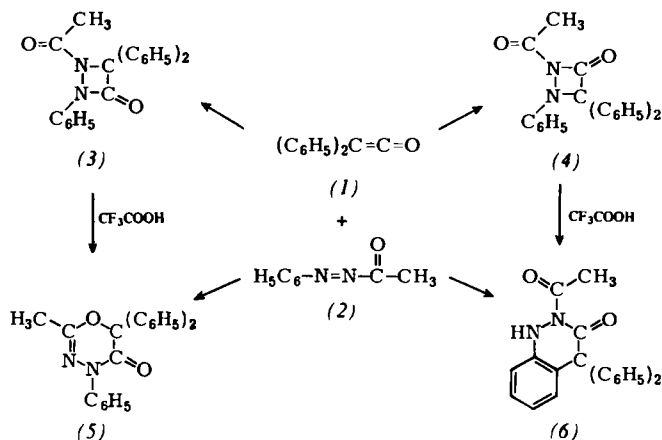


Konkurrierende Cycloadditionen bei der Reaktion von Acetylazobenzol mit Diphenylketen

Von Sven Sommer[*]

Zu den wenigen Cycloadditionen, die Arylazoverbindungen des Typs $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{X}$ [$\text{X}=\text{Ar}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{C}\equiv\text{N}$] eingehen, gehören die Umsetzungen mit Diphenylketen (1)^[1-3]. Als Reaktionsprodukte wurden bisher nur [2+2]-Cycloaddukte (1,2-Diazetidinone) isoliert. Dagegen führt die Reaktion von Acetylazobenzol (2) mit (1) (1:1 in Benzol bei Raumtemperatur) zu den beiden [2+2]-Cycloaddukten (3) und (4), zu einem [4+2]-Cycloaddukt (5) und zu einem formal aus einer [4+2]-Cycloaddition und anschließender 1,3-H-Verschiebung hervorgehenden Produkt (6).



Eine gegenseitige Umwandlung der Produkte unter den Reaktionsbedingungen wurde nicht festgestellt. Es ist bemerkenswert, daß trotz des stark unterschiedlichen elektronischen Charakters der Substituenten an der Azogruppe beide Regioisomere (3) und (4) gebildet werden. Im Gegensatz dazu wurde bei den vergleichbaren Reaktionen von Arylazonitrilen^[3] und Benzolazocarbonsäureethylester^[2,4] mit (1) nur jeweils ein 1,2-Diazetidinon vom Typ (3) gefunden.

Die exotherme Umsetzung von (1) mit (2) ist nach ca. 1 h beendet; nach dem ¹H-NMR-Spektrum der Rohlösung verläuft sie quantitativ. (3) und (4) werden durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol isoliert. Reines (5) und (6) lassen sich durch Umlagerung von (3)^[5] bzw. (4) mit Trifluoressigsäure gewinnen. Kristallines (5) und (6) wird aber auch erhalten, wenn man die von (3) und (4) weitgehend

Tabelle 1. Cycloaddukte aus Diphenylketen (1) und Acetylazobenzol (2). Die Verbindungen ergaben korrekte CHN-Analysen. Die Produktzusammensetzung wurde aus den Integralen der Methylsignale im ¹H-NMR-Spektrum der Rohlösung ermittelt.

Verb.	Fp [°C]	¹ H-NMR [a] δCH ₃	IR [cm ⁻¹] [KBr] νC=O (Ring)	νC=O	Anteil [%]
(3)	171 [b] 169–170 [2]	1.65	1792	1709	60
(4)	167–168 [b]	2.50	1796	1725	26
(5)	136–137 [b] 136 [6]	2.08	1678	(νC=N= 1660)	10
(6)	182–183 [c]	2.67 (δNH= 8.43)	1680 (νNH= 3280)	1715	4

[a] δ-Werte [ppm], in CDCl₃ mit TMS als internem Standard.

[b] Aus Methanol.

[c] In Essigester gelöst und mit Methanol ausgefällt.

[*] Dr. S. Sommer

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, 8000 München 2

befreite Reaktionslösung animpft. Die Strukturen (3) und (5) sind durch unabhängige Synthese bewiesen^[2,6], die Strukturen (4) und (6) durch IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie (Tabelle 1).

Eingegangen am 26. März 1976 [Z 453]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 525-06-4 / (2): 13443-97-5 / (3): 59231-00-4 /
(4): 59231-01-5 / (5): 59231-02-6 / (6): 59231-03-7.

[1] R. C. Kerber, T. J. Ryan u. S. D. Hsu, J. Org. Chem. 39, 1215 (1974).

[2] C. W. Bird, J. Chem. Soc. 1963, 674.

[3] C. W. Bird, J. Chem. Soc. 1964, 5285.

[4] Kerber et al. [1] vermuten aufgrund einer Schulter bei ca. 1820 cm⁻¹ im IR-Spektrum der Rohlösung die Bildung geringer Mengen des Regioisomers vom Typ (4); ein weiterer Strukturhinweis sowie eine Isolierung steht jedoch aus.

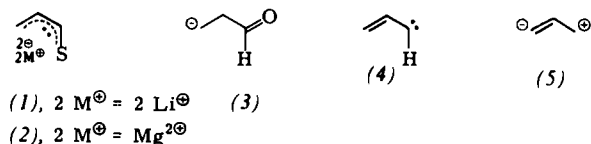
[5] Die Umlagerung (3) → (5) wurde bereits mit konz. HCl durchgeführt; dabei entsteht (5) neben zwei weiteren Produkten nur mit 23 % Ausbeute [2]. In Trifluoressigsäure verlaufen die Umlagerungen (3) → (5) und (4) → (6) quantitativ.

[6] J. van Alphen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 48, 163 (1929).

Das Magnesium-Derivat des Thioacrolein-Dianions. Ein einfacher Zugang zu Vinyl- und Divinyloxiranen^[**][1]

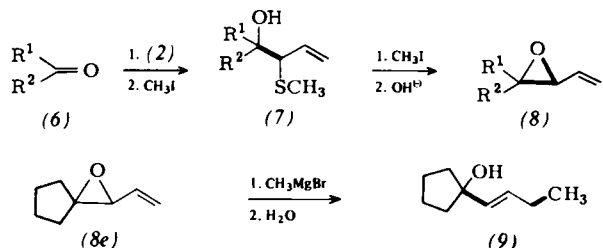
Von Dieter Seebach, Karl-Heinz Geiß und Manat Pohmakotr[*]

Es gelang uns vor kurzem^[2,3], die Dianionen der nur bei extrem tiefen Temperaturen existenzfähigen^[4] Thiocarbonylverbindungen Thiobenzaldehyd und Thioacrolein in Form ihrer Dilithium-Derivate durch direkte Abstraktion von zwei Protonen aus Benzyl- bzw. Allylthioalkohol zu erhalten. Die Organolithium-Verbindung (1) reagiert mit Elektrophilen be-



vorzugt in γ-Stellung zum Heteroatom und ist damit synthetisch dem Anion (3) äquivalent^[3,5]. Wir beschreiben hier Reaktionen des durch Transmetallierung (Zugabe von 1 Äquivalent MgBr₂) leicht aus (1) zugänglichen Magnesium-Derivates (2) mit Aldehyden und Ketonen, die praktisch ausschließlich (> 90 %) in α-Stellung zum Schwefel eintreten und dieses Reagens zu einem Synthesebaustein mit den in (4) und (5) angegebenen Reaktivitäten machen.

Aufeinanderfolgende Zugabe eines gesättigten oder α,β-ungesättigten Aldehyds oder Ketons (6) und von Methyljodid zur Lösung von (2) bei –80 °C liefert in sehr hohen Ausbeuten die Addukte (7). Methylierung zum Sulfoniumsalz – wiederum mit CH₃I (1.0–1.5 Äquiv., pur) – und Eliminierung mit Base (0.5 N NaOH/CH₂Cl₂)^[6a] überführt (7) in die Vinyloxirane (8) (Beispiele siehe Tabelle 1).



[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dr. K.-H. Geiß und M. Pohmakotr (M. Sc., DAAD-Stipendiat)

Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, 6300 Gießen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekte Se 158/6, 10, 11) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.