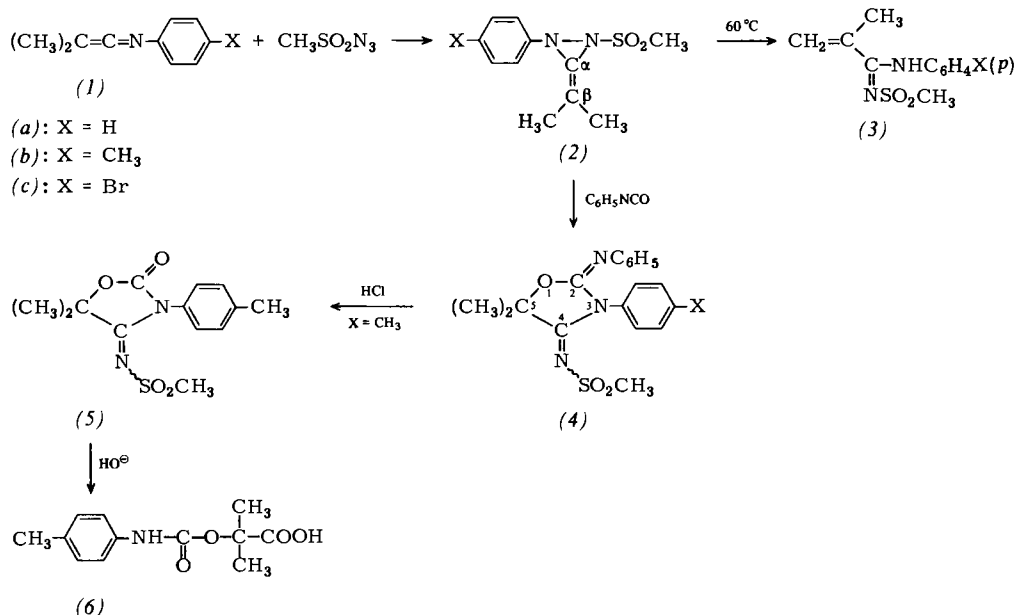


Tabelle 1. Daten der neuen Verbindungen.

(2a) [5], $K_p = 44\text{--}46^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 7.38\text{--}8.53$ (m, 4H); 6.68 (s, 3H); 6.59 (breites d, $J = 5$ Hz, 1H); 5.58–5.95 (ddd, $J_1 = 11$ Hz, $J_2 = 7$ Hz, $J_3 = 5$ Hz, 1H); 4.29 (m, 2H)
(2b) [5], $K_p = 28\text{--}31^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 7.45\text{--}8.60$ (m, 4H); 6.68 (s, 3H); 6.59 (breites d, $J = 5$ Hz, 1H); 5.50–5.81 (ddd, $J_1 = 10$ Hz, $J_2 = 7$ Hz, $J_3 = 5$ Hz, 1H); 4.26 (m, 2H)
(2c) [5], $K_p = 86\text{--}89^\circ\text{C}/11$ Torr; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.46\text{--}8.58$ (m, 4H); 6.66 (s, 3H); 6.54 (breites d, $J = 5$ Hz, 1H); 5.44–5.68 (ddd, $J_1 = 10$ Hz, $J_2 = 7.5$ Hz, $J_3 = 5.5$ Hz, 1H); 4.22 (m, 2H)
(3), $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.15$ (m, 2H); 7.8–8.0 (m, 1H) mit s (3H) bei 7.96; 7.18 (m, 1H); 6.88 (m, 1H); 6.64 (s, 3H); 4.35–4.62 (m, 2H)
(4) [5], $F_p = 136\text{--}137^\circ\text{C}$ (aus Ethanol/Ether); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 7.61\text{--}7.81$ (m, 2H); 7.40–7.59 (m, 2H); 7.02 (s, 3H); 7.00 (s, 3H); 6.59 (s, 3H); 6.15–6.35 (m, 2H); 4.3 (dd, $J_1 = 5$ Hz, $J_2 = 3$ Hz, 1H); 4.08 (dd, $J_1 = 5$ Hz, $J_2 = 2$ Hz, 1H)

Die Eliminierung der axial stehenden Sulfonium-Gruppe in (4) gelang mit Kalium-*tert*-butanolat in DMSO (1 h, 25°C), wobei > 70 % eines Methoxy-semibullvalens^[5] vom $K_p = 19^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr erhalten wurden^[6]. Daß (6) und nicht (5) vorliegt, folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): $\tau = 4.5$ (d, J = 4.6 Hz, 4-H, 6-H); 5.0 (dd, J₁ = 4.6 Hz, J₂ = 1.5 Hz, 3-H, 7-H); 6.7 (d, J = 5 Hz, 2-H, 8-H); 6.9 (s, OCH₃); 7.1 (t, J = 5 Hz, 1-H). ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): $\delta = 51.43$, d; 51.60, d; 52.41, q; 100.26, s; 120.26, d; 124.43, d. Das ¹³C-NMR-Spektrum (CF₂Cl₂) zeigte zwischen -30 und -130°C Verbreiterung und Verschiebung der C-2, C-8- sowie C-4, C-6-Signale. Dies läßt sich mit der Anwesenheit von weniger als 10 % (5) im



Eingegangen am 2. Mai 1977,
ergänzt am 16. Mai 1977 [Z 735]

[2] M. J. S. Dewar, W. W. Schoeller, J. Am. Chem. Soc. 93, 1481 (1971); R. Hoffmann, W. D. Stohrer, *ibid.* 93, 6941 (1971); M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *ibid.* 93, 7201 (1971).

[3] Vgl. R. Bicker, H. Kessler, A. Steigel, Chem. Ber. 107, 3053 (1974); dort weitere Literatur.

[4] Diese Reaktion wurde unabhängig von M. A. Battiste, University of Florida, gefunden; M. A. Battiste, persönliche Mitteilung, Juli 1975.

[5] Die Verbindung ergab eine korrekte CH-Analyse.

[6] Nach der Umsetzung von (2) mit C_6H_5SeNa und oxidativer Eliminierung mit *m*-Chlorperoxybenzoesäure ließ sich ebenfalls die Bildung von (6) nachweisen.

Synthese und chemisches Verhalten von Alkyliden-diaziridinen

Von Gerrit L'abbé, Chih-Chou Yu und Suzanne Toppet^[*]

Aziridinimine sind von Quast^[1] dargestellt worden. Die valenzisomeren Alkyliden-diaziridine waren bisher unbekannt. Wir berichten hier über ihre Synthese, ihre thermische Isomerisierung und ihr Verhalten in Cycloadditionsreaktionen.

Behandelt man die Ketenimine (*1a*) bis (*1c*) bei Raumtemperatur mit Methansulfonylazid, so entwickelt sich Stickstoff, und man erhält (nach Auskunft der ¹H-NMR-Spektren der rohen Gemische in CDCl₃) nahezu einheitliche Produkte. Diese wurden durch vorsichtige Kristallisation aus den in Tabelle 1 genannten Lösungsmitteln isoliert und als die Alkyliden-diaziridine (*2a*) bis (*2c*) identifiziert^[2]. Auskunft über die Strukturen geben:

- das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht,
- das ¹H-NMR-Spektrum (Signale der nicht äquivalenten Alkyliden-Methylgruppen bei $\delta = 1.7$ und 1.8),
- das ¹³C-NMR-Spektrum (Signale von C- β bei $\delta = 98$ und von C- α bei $\delta = 162$), so daß $\Delta\delta$ den für Endiamine charakteristischen^[3] Wert von 64 erreicht,
- das IR-Spektrum in KBr mit Absorptionen bei 1630 bis 1650 cm⁻¹, die für die Strecksschwingung einer C=C-Bindung am dreigliedrigen Ring ungewöhnlich niedrig liegen^[4a] (doch ist ein solches Verhalten schon beobachtet worden^[4b]).

Beim Erwärmen in Chloroform (2 bis 3 Tage) lagern sich die Verbindungen (2a) bis (2c) quantitativ in die Methacrylamidine (3) um (siehe Tabelle 1).

[1] Siehe z.B. D. R. James, G. H. Birnberg, L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 96, 7465 (1974); L. A. Paquette, W. E. Volz, *ibid.* 98, 2910 (1976).

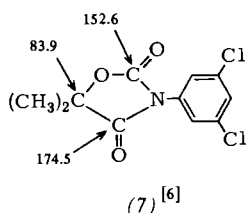
[*] Prof. Dr. G. L'abbé, Chih-Chou Yu, Dr. S. Toppet
Department of Chemistry, University of Leuven
Celestijnenlaan 200 F, B-3030 Heverlee (Belgien)

Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen.

	Ausb. [%]	Umkristallisiert aus	Fp [°C]	M ⁺⁺ [ber./gef.]
(2a)	42	Tetrachlorkohlenstoff	82–83	238.0775/238.0781
(2b)	56	Tetrachlorkohlenstoff	93–94	252.0931/252.0904
(2c)	74	n-Hexan/Chloroform	119–120	317.9859/317.9850
(3a)	78	Ether/Chloroform	105–106	238.0774/238.0763
(3b)	84	Ether/Petrolether	93–94	252.0931/252.0941
(3c)	≈ 100	Ether/Chloroform	121–122	317.9859/317.9868
(4a)	64	Methanol	165–166	357.1145/357.1128
(4b)	70	n-Hexan/Chloroform	192–193	371.1302/371.1322
(4c)	73	n-Hexan/Chloroform	203–204	437.0228/437.0207
(5)	82	Methanol	190–191	296.0829/296.0807
(6)	24	Tetrachlorkohlenstoff	138–139	237.0999/237.0992

Phenyl- und *tert*-Butyl-isothiocyanat, Dicyclohexylcarbodiimid, Aceto- und Benzonitril reagieren nicht mit (2), aber mit Phenyl-isocyanat bei Raumtemperatur bilden sich die Oxazolidinimine (4a) bis (4c) mit guten Ausbeuten (siehe Tabelle 1).

Die IR-Spektren (KBr) von (4) zeigen die charakteristischen Imin-Banden bei 1700 bis 1710^[5] und 1600 cm⁻¹. Aus den NMR-Spektren folgt das Vorhandensein zweier äquivalenter Methylgruppen (¹H-NMR-Signal bei δ = 1.95 und ¹³C-NMR-Signal bei δ = 25). Das ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) enthält die Signale der Ring-C-Atome bei δ = 147 (C-2), 168 (C-4) und 88 (C-5). Das Signal bei δ = 88 zeigt, daß die Addukte (4) eine O=C–C-Gruppe enthalten, so daß Addition an die C=O-Bindung und nicht an die C=N-Bindung des Isocyanates stattgefunden haben muß. Die Modellverbindung (7)^[6] ergibt ein ähnliches ¹³C-NMR-Signal, während das entsprechende C-Atom eines Hydantoin etwa bei δ = 60 absorbiert^[7].



In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur erhält man durch saure Hydrolyse von (4b) in Ethanol bei Raumtemperatur die Verbindung (5) mit 82 % Ausbeute. IR-Spektrum (1795, 1625 cm⁻¹)^[5] und ¹³C-NMR-Spektrum [δ = 153 (C-2), 86.4 (C-5); vergleichbar mit den Signalen der Modellverbindung (7)] identifizieren die Verbindung (5), die – wie zu erwarten^[8] – bei der Hydrolyse mit 20proz. KOH in Methanol in das Urethan (6) übergeht.

Arbeitsvorschriften

Synthese von (2a) bis (2c): Man behandelt die Ketenimine (1) bei Raumtemperatur im Molverhältnis 1:5 mit Methansulfonylazid, bis die Gasentwicklung aufhört (1 bis 2 Tage). Überschüssiges Azid wird bei Raumtemperatur und vermindertem Druck abdestilliert. Den Rückstand kristallisiert man aus CCl₄ [(2a) und (2b)] oder n-Hexan/Ether [(2c)] um.

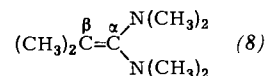
Cycloaddition: Ein Gemisch aus (2) und Phenyl-isocyanat (Molverhältnis 1:10) wird 2 bis 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Isocyanat entfernt man im Vakuum und kristallisiert den Rückstand aus dem in Tabelle 1 genannten Lösungsmittel um.

Eingegangen am 9. März 1977 [Z 738]

[1] H. Quast, E. Schmitt, Angew. Chem. 82, 395 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 381 (1970); H. Quast, L. Bieber, Angew. Chem. 87, 422 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 428 (1975); H. Quast, P. Schäfer, Tetrahedron Lett. 1977, 1057.

[2] Die Bildung der Verbindungen (2a) bis (2c) läßt sich durch 1,3-dipolare Cycloaddition des Azids an die C=C- und/oder C=N-Bindung des Ketenimins erklären. Die entstehenden sulfonyl-substituierten Addukte sollten unbeständig sein und unter Abspaltung von Stickstoff in (2) übergehen.

[3] Die Verbindung (8) zeigt ¹³C-NMR-Signale (CDCl₃) bei δ = 96 (C-β) und 150 (C-α).



[4] a) Alkyliden-aziridine haben IR-Absorptionen bei 1770 bis 1792 cm⁻¹; M. G. Ettlinger, F. Kennedy, Chem. Ind. (London) 1956, 166; A. T. Bottini, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 79, 1462 (1957); H. Quast, W. Risler, Angew. Chem. 85, 411 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 414 (1973). – b) C=C-Streckschwingungen niedriger Frequenzen kennt man bei Alkyliden-cyclopropanen und -aziridinen, die am Ring eine Ethoxycarbonyl-Gruppe tragen: J. Meinwald, J. W. Wheeler, A. A. Nimetz, J. S. Liu, J. Org. Chem. 30, 1038 (1965); J. K. Crandall, W. W. Conover, J. B. Komin, ibid. 40, 2042 (1975); M. Vidal, A. Dussauge, M. Vincens, Tetrahedron Lett. 1977, 313; E. M. Bingham, J. C. Gilbert, J. Org. Chem. 40, 224 (1975).

[5] C. J. Wilkerson, F. D. Greene, J. Org. Chem. 40, 3112 (1975).

[6] Diese Verbindung ist als Fungizid im Handel: Chem. Abstr. 71, 101838a (1969). – Die durch Pfeile mit der Formel verbundenen Zahlen sind die δ-Werte der ¹³C-NMR-Signale in [D₆]-Dimethylsulfoxid.

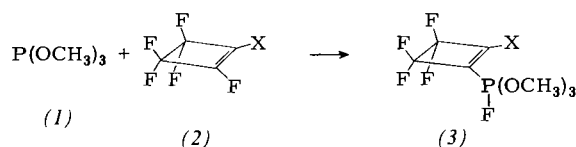
[7] L. F. Johnson, W. C. Jankowski: Carbon-13 NMR Spectra. A Collection of Assigned, Coded and Indexed Spectra. Wiley, New York 1972, Spektrum Nr. 178.

[8] H. Rollema, A. Westerbrink, Pharm. Weekbl. 107, 652 (1972); Chem. Abstr. 78, 7869j (1973).

Phosphorane als Zwischenstufen der Michaelis-Arbusov-Reaktion^[**]

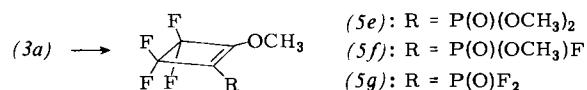
Von Gert Bauer und Gerhard Hägele^[*]

Die Michaelis-Arbusov-Reaktion wird zumeist mit einem Phosphoniumion als Zwischenstufe formuliert^[1]. Nur wenige Hinweise lassen vermuten, daß auch Phosphorane als Zwischenstufen in Betracht kommen^[2]. Es gelang uns jetzt erstmalig, aus Trimethylphosphit und 1-Halogen(pentafluor)cyclobutenen die Cyclobutenyl(fluor)trimethoxyphosphorane (3) in reiner Form mit praktisch quantitativen Ausbeuten darzustellen.



(a): X = F; (b): X = Cl; (c): X = Br; (d): X = I

Während die reinen Phosphorane (3) bei Temperaturen um 0°C relativ beständig sind, induzieren Erwärmen oder überraschenderweise auch Lösen in Methylenechlorid autogene Zersetzungsreaktionen: Aus (3a) erhält man dabei nicht das erwartete Michaelis-Arbusov-Produkt (4a), sondern die Verbindungen (5e) bis (5g).



Aus (3b) bis (3d) entstehen dagegen die gewünschten Phosphorsäure-dimethylester (4).

[*] Prof. Dr. G. Hägele, Dr. G. Bauer
 Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
 Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.