

Da kein zum äquatorial angeordneten Halogen *anti*-ständiger Wasserstoff vorhanden ist, mißlangen Versuche zur E₂-Eliminierung an (2) zu (5), z.B. mit Kalium-*tert*-butanolat in DMSO bei 80°C. Das bei der Umsetzung von (2a) mit überschüssigem Natrium-methanthiolat (DMF, 24 h, 25°C) erhaltene rohe (3) (80 %) wurde mit überschüssigem Methyliodid zu (4) alkiliert (24 h, 25°C, ohne Lösungsmittel, 71 %) (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Daten der neuen Verbindungen.

- (2a) [5], Kp = 44–46°C/10⁻⁴ Torr; ¹H-NMR (CCl₄): τ = 7.38–8.53 (m, 4 H); 6.68 (s, 3 H); 6.59 (breites d, J = 5 Hz, 1 H); 5.58–5.95 (ddd, J₁ = 11 Hz, J₂ = 7 Hz, J₃ = 5 Hz, 1 H); 4.29 (m, 2 H)
 (2b) [5], Kp = 28–31°C/10⁻⁴ Torr; ¹H-NMR (CCl₄): τ = 7.45–8.60 (m, 4 H); 6.68 (s, 3 H); 6.59 (breites d, J = 5 Hz, 1 H); 5.50–5.81 (ddd, J₁ = 10 Hz, J₂ = 7 Hz, J₃ = 5 Hz, 1 H); 4.26 (m, 2 H)
 (2c) [5], Kp = 86–89°C/11 Torr; ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.46–8.58 (m, 4 H); 6.66 (s, 3 H); 6.54 (breites d, J = 5 Hz, 1 H); 5.44–5.68 (ddd, J₁ = 10 Hz, J₂ = 7.5 Hz, J₃ = 5.5 Hz, 1 H); 4.22 (m, 2 H)
 (3), ¹H-NMR (CCl₄): τ = 8.15 (m, 2 H); 7.8–8.0 (m, 1 H) mit s (3 H) bei 7.96; 7.18 (m, 1 H); 6.88 (m, 1 H); 6.64 (s, 3 H); 4.35–4.62 (m, 2 H)
 (4) [5], Fp = 136–137°C (aus Ethanol/Ether); ¹H-NMR (CCl₄): τ = 7.61–7.81 (m, 2 H); 7.40–7.59 (m, 2 H); 7.02 (s, 3 H); 7.00 (s, 3 H); 6.59 (s, 3 H); 6.15–6.35 (m, 2 H); 4.3 (dd, J₁ = 5 Hz, J₂ = 3 Hz, 1 H); 4.08 (dd, J₁ = 5 Hz, J₂ = 2 Hz, 1 H)

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 Kp = 19°C/10⁻² Torr erhalten wurden^[6]. Daß (6) und nicht (5) vorliegt, folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): τ = 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): δ = 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

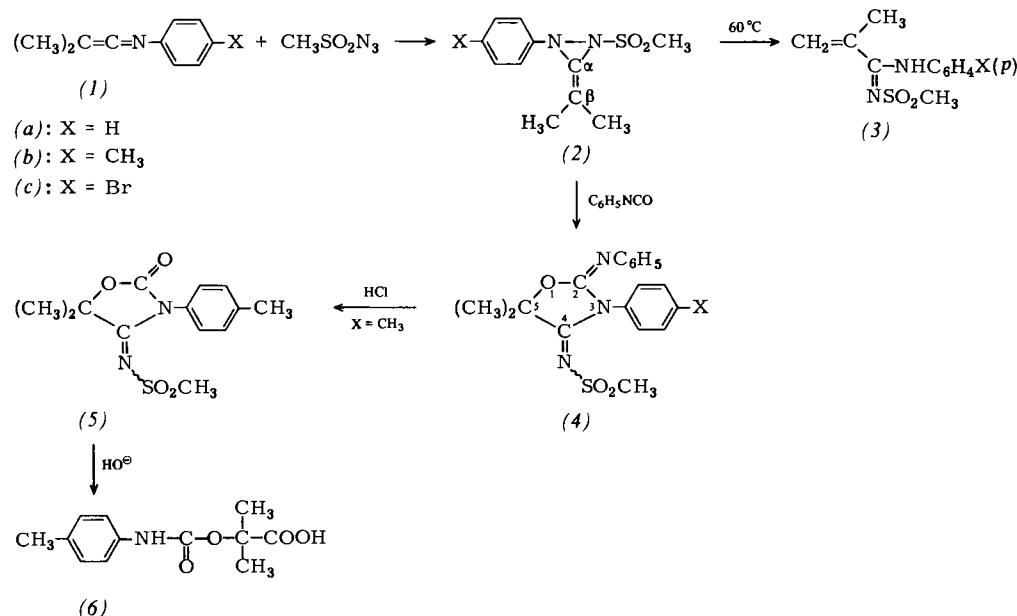
- [2] M. J. S. Dewar, W. W. Schoeller, J. Am. Chem. Soc. 93, 1481 (1971); R. Hoffmann, W. D. Stohrer, ibid. 93, 6941 (1971); M. J. S. Dewar, D. H. Lo, ibid. 93, 7201 (1971).
 [3] Vgl. R. Bicker, H. Kessler, A. Steigel, Chem. Ber. 107, 3053 (1974); dort weitere Literatur.
 [4] Diese Reaktion wurde unabhängig 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 C₆H₅SeNa und oxidativer Eliminierung mit *m*-Chlorperoxybenzoësäure ließ sich ebenfalls die Bildung von (6) nachweisen.

Synthese und chemisches Verhalten von Alkyldien-diaziridinen

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

Aziridinimine sind von Quast^[1] dargestellt worden. Die valenzisomeren Alkyldien-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 Alkyldien-diaziridine (2a) bis (2c) identifiziert^[2]. Auskunft über die Strukturen geben:
 das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht,
 das ¹H-NMR-Spektrum (Signale der nicht äquivalenten Alkyldien-Methylgruppen bei δ = 1.7 und 1.8),
 das ¹³C-NMR-Spektrum (Signale von C-β bei δ = 98 und von C-α bei δ = 162), so daß Δδ 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 Strettschwingung einer C=C-Bindung am dreigliedrigen Ring ungewöhnlich niedrig liegen^[4a] (doch ist ein solches Verhalten schon beobachtet worden^[4b]).



Gleichgewicht interpretieren. Die Voraussage^[2] einer Begünstigung von (6) im Gleichgewicht (5) ⇌ (6) ist damit bestätigt.

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

[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).

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

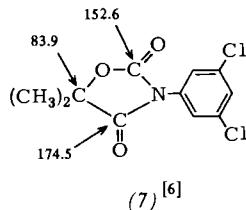
[*] Prof. Dr. G. L'abbé, Chih-Chou Yu, Dr. S. Toppet
 Department of Chemistry, University of Leuven
 Celestijnenlaan 200 F, B-3030 Heverlee (Belgien)

Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen.

Ausb. [%]	Umkristallisiert aus	Fp [°C]	M ⁺ [ber./gef.]
(2a)	42	Tetrachlorkohlenstoff	82–83
(2b)	56	Tetrachlorkohlenstoff	93–94
(2c)	74	n-Hexan/Chloroform	119–120
(3a)	78	Ether/Chloroform	105–106
(3b)	84	Ether/Petrolether	93–94
(3c)	≈100	Ether/Chloroform	121–122
(4a)	64	Methanol	165–166
(4b)	70	n-Hexan/Chloroform	192–193
(4c)	73	n-Hexan/Chloroform	203–204
(5)	82	Methanol	190–191
(6)	24	Tetrachlorkohlenstoff	138–139

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 $\delta=1.95$ und ¹³C-NMR-Signal bei $\delta=25$). Das ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) enthält die Signale der Ring-C-Atome bei $\delta=147$ (C-2), 168 (C-4) und 88 (C-5). Das Signal bei $\delta=88$ 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 Hydantoinins etwa bei $\delta=60$ 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 verminderterem Druck abdestilliert. Den Rückstand kristallisiert man aus CCl_4 [(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]

- [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 ^{13}C -NMR-Signale (CDCl_3) bei $\delta = 96$ ($\text{C}-\beta$) und 150 ($\text{C}-\alpha$).

$$\begin{array}{c}
 \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\
 | \\
 (\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{\alpha}{\underset{\text{N}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}}} \\
 | \\
 \text{N}(\text{CH}_3)_2
 \end{array} \quad (8)$$

[4] a) Alkylen-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 Alkylen-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, 101 838a (1969). - Die durch Pfeile mit der Formel verbundenen Zahlen sind die δ -Werte der ^{13}C -NMR-Signale in $[\text{D}_6]$ -Dimethylsulfoxid.

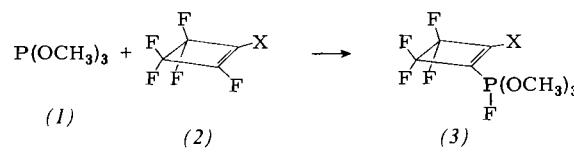
[7] L. F. Johnson, W. C. Jankowski: Carbon-13 NMR Spectra. A Collection of Assigned, Coded and Indexed Spectra. Wiley, New York 1972, Spektrum Nr. 178.

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

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

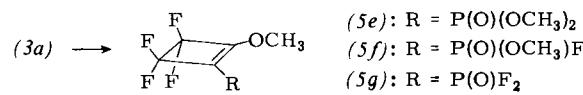
Von Gert Bauer und Gerhard Häggele^[*]

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 erstmals, 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 Erwärmungen oder überraschenderweise auch Lösen in Methylchlorid autogene Zersetzungreaktionen: 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 Phosphonsäure-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.