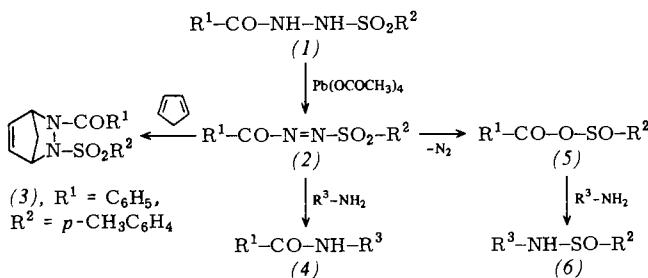


entstand das Cycloaddukt (3)^[3] in 33 %, bei Zusatz von Bortrifluorid-Ether in 53 % Ausbeute^[4] (vgl. Arbeitsvorschrift). Zur Abschätzung der Lebensdauer von (2a) wurden die Temperatur sowie die Zeitspanne zwischen vollendeter Oxidation und Zugabe des Cyclopentadiens variiert. Durch Oxidation bei -50°C und Zugabe des Cyclopentadiens 30 min später erhielt man 40 % (3), bei -30°C und 10 min späterer Zugabe nur noch Spuren von (3). (2a) besitzt demnach unterhalb ca. -50°C eine zu seiner Isolierung ausreichende Stabilität.



Schema 1

Tabelle 1. Aus Hydraziden (1) und Benzylamin (R³ = CH₂C₆H₅) durch Oxidation mit Bleitetraacetat hergestellte Carbonsäureamide (4) und Sulfinsäureamide (6) (vgl. Arbeitsvorschrift).

| Edukt | R ¹ | R ² | T [°C] | Produkte | Ausb. [%] |
|-------|-----------------------------------|---|--------|----------|------------|
| (1a) | C ₆ H ₅ | p-CH ₃ C ₆ H ₄ | -60 | (4a) | >98 |
| (1b) | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 25 | (4a) | 75 (6a) 5 |
| (1c) | CH ₃ | p-CH ₃ C ₆ H ₄ | -60 | (4b) | 77 (6b) 2 |
| (1c) | CH ₃ | p-CH ₃ C ₆ H ₄ | 25 | (4b) | 51 (6b) 12 |
| (1d) | (CH ₃) ₃ C | p-CH ₃ C ₆ H ₄ | -80 | (4c) | >98 |
| (1d) | (CH ₃) ₃ C | p-CH ₃ C ₆ H ₄ | -50 | (4c) | 89 (6b) 9 |
| (1d) | (CH ₃) ₃ C | p-CH ₃ C ₆ H ₄ | 25 | (4c) | 28 (6b) 42 |
| (1e) | (CH ₃) ₃ C | 2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ | -60 | (4c) | 92 (6c) 5 |
| (1e) | (CH ₃) ₃ C | 2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂ | 25 | (4c) | 9 (6c) 76 |

N-Acyl-N'-arylsulfonyldiazene (2) vermögen Amine zu acylieren. So entstehen bei Oxidation der Hydrazide (1a) bis (1e) mit Bleitetraacetat in Gegenwart von Benzylamin unterhalb -60°C in guter Ausbeute Carbonsäureamide (4)^[5], daneben in geringem Ausmaß Sulfinsäureamide (6) (vgl. Tabelle 1 und Arbeitsvorschrift). Der Anteil an (6) kann bedeutend sein, wenn man die Umsetzungen bei Raumtemperatur durchführt. Wie aus den angeführten sowie aus zahlreichen weiteren Daten^[6] hervorgeht, nimmt das Verhältnis (6)/(4) mit steigender Temperatur und steigender Raumerfüllung von R¹ und R² zu. Elektronische Effekte wirken sich vergleichsweise gering aus^[6].

Diese Resultate lassen sich entsprechend Schema 1 interpretieren. Die bei -60°C stabilen Diazene (2) reagieren mit Aminen sauber zu Carbonsäureamiden, bei höherer Temperatur konkurriert jedoch die Stickstoff-Abspaltung zu gemischten Anhydriden (5). Diese werden von Aminen bevorzugt am Schwefel angegriffen^[7]. Die überwiegende Bildung des Sulfinamids (6c) bei Raumtemperatur aus (1e) belegt diese Aussage; für den Angriff am Schwefel ist dieser Fall sterisch besonders ungünstig.

Arbeitsvorschriften

2-Benzoyl-3-tosyl-2,3-diaza-5-norbornen (3): Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 880 mg (3.03 mmol) (1a), 30.3 mmol Cyclopentadien und 1.54 mmol Bortrifluorid-Ether in 50 ml THF/Acetonitril 1/1 tropfte man während 1 h eine Lösung von 4.0 mmol Bleitetraacetat in 25 ml Dichlormethan. Nach weiteren 4 h bei -78°C ließ man während ca. 20 h auf Raumtemperatur erwärmen. Das nach Versetzen mit Ether,

Extraktion mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie Trocknen (Natriumsulfat) und Eindampfen der organischen Phase erhaltene Rohprodukt wurde an 300 g Kieselgel chromatographiert (Chloroform/Aceton 95/5, Fraktionen zu 15 ml). Aus den Fraktionen 64 bis 80 resultierten 564 mg (53 %) (3), nach Umkristallisation aus Ethylacetat/Hexan farblose Nadeln vom Fp = 148–149 °C.

Carbonsäureamide (4): Zu einer Lösung von 1.0 mmol Hydrazid (1) und 5.0 mmol Benzylamin in 10 ml THF (Temperatur siehe Tabelle 1) tropfte man während 20 min eine Lösung von 1.0 mmol Bleitetraacetat in 10 ml Dichlormethan. Nach 2 h bei derselben Temperatur versetzte man mit Ether und extrahierte mit 1 N Salzsäure, 1 N Natronlauge und Wasser. Das nach Trocknen und Eindampfen der Etherphase erhaltene Rohprodukt wurde umkristallisiert oder zur Bestimmung des Verhältnisses (4)/(6) an Kieselgel chromatographiert.

Eingegangen am 12. Juli 1977 [Z 788]

CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 3064-19-5 / (1b): 6631-28-3 / (1c): 4837-35-8 / (1d): 10565-50-1 / (1e): 63548-95-8 / (2a): 63548-96-9 / (2b): 63548-97-0 / (2c): 63548-98-1 / (2d): 63548-99-2 / (2e): 63549-00-8 / (3): 63549-01-9 / (4a): 1485-70-7 / (4b): 588-46-5 / (4c): 26209-45-0 / (6a): 6829-91-0 / (6b): 6873-90-1 / (6c): 63549-02-0 / Cyclopentadien: 542-92-7 / Benzylamin: 100-46-9.

[1] Übersichten: H. Bock, Angew. Chem. 77, 469 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 457 (1965); S. Patai: The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups. Wiley, New York 1975, Teil I und II.

[2] W. R. Bamford, T. S. Stevens, J. Chem. Soc. 1952, 4735.

[3] Alle hier beschriebenen isolierten Verbindungen wurden elementaranalytisch und spektroskopisch (¹H-NMR, IR, MS) eindeutig charakterisiert.

[4] Versuche, analog aus N,N'-Ditosylhydrazin durch Oxidation bei -75°C möglicherweise gebildetes N,N'-Ditosyldiazin mit Cyclopentadien abzufangen, waren erfolglos; vgl. [6].

[5] Carbonsäureamide sind durch Oxidation von Acylhydrazinen und N-Acyl-N'-phenylhydrazinen hergestellt worden: Y. Wolman, P. M. Gallop, A. Patchornik, J. Am. Chem. Soc. 83, 1263 (1961); H. B. Milne, W. Kilday, J. Org. Chem. 30, 64 (1964).

[6] H. Götz, Dissertation, Universität Stuttgart 1976.

[7] Entsprechend ergibt aus Natrium-p-toluolsulfinat und Benzoylchlorid in Ethanol intermedier gebildetes (5a) vorwiegend p-Toluolsulfinsäureethylester; vgl. M. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 967 (1966).

Darstellung S-isotopensubstituierter Thiocarbonylverbindungen^[**]

Von Claus-Peter Klages und Jürgen Voß^[*]

Die Möglichkeit, den Schwefel in einer Thiocarbonylgruppe durch Isotope zu substituieren, ist von beträchtlichem Nutzen für die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften und chemischen Reaktionen von Thiocarbonylverbindungen mit massen-, schwingungs-, NMR- und ESR-spektroskopischen sowie Tracer-Methoden.

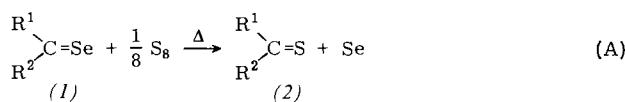
Bei den üblichen Darstellungsweisen von Thiocarbonylverbindungen^[1] wird der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff, Tetraphosphordecasulfid oder Kohlenstoffdisulfid eingesetzt. Die Ausbeuten, bezogen auf diese Reagentien, sind meist gering, so daß auf diesen Wegen der Einbau der im Handel erhältlichen elementaren Schwefelisotope mühsam und sehr teuer ist.

Wir haben nun einen Weg gefunden, im Halbmikromästab Vertreter dreier Klassen von Thiocarbonylderivaten (Tabelle 1) unter Verwendung von elementarem Schwefel in der letzten Stufe bequem und in sehr guten Ausbeuten durch Austausch gegen Selen darzustellen.

[*] Prof. Dr. J. Voß, Dipl.-Chem. C.-P. Klages

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

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



Anlaß für unsere Experimente war das Problem, ^{33}S -angereicherte Verbindungen zur ESR-spektroskopischen Untersuchung ihrer Radikalanionen^[2] in die Hand zu bekommen.

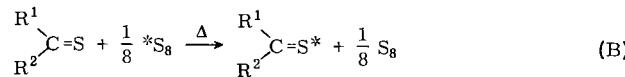
Die Umwandlung der Selenocarbonylverbindungen (1)^[3] in die Thiocarbonylderivate (2) gelingt einfach durch Erhitzen mit Schwefel ohne Lösungsmittel in evakuierten Ampullen. Nach dem Abkühlen wird das Produkt in einem Lösungsmittel aufgenommen, die Lösung mit Aktivkohle behandelt und durch eine Schicht von basischem Aluminiumoxid filtriert. Über die Eduktmengen, Reaktionsdauer t , Reaktionstemperatur T , Lösungsmittel bei der Isolierung LM und Ausbeute informiert Tabelle 1 (die Angaben beziehen sich auf 1.4fachen Überschuß an Schwefel).

Tabelle 1. Thiocarbonylverbindungen (2) durch Selenaustausch.

| | R^1 | R^2 | n [mmol] | t [min] | T [°C] | LM | Ausb. [%] |
|------|---------------------------|---------------------------|---------------|--------------|-------------|--------------------------|--------------|
| (2a) | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | 0.2 | 120 | 140 | Hexan | 80 |
| (2b) | C_6H_5 | OC_2H_5 | 0.6 | 180 | 140 | CCl_4 | 95 |
| (2c) | C_6H_5 | $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | 0.5 | 20 | 120 | CH_2Cl_2 | 90 |

Die so erhaltenen Produkte sind NMR- und IR-spektroskopisch rein. Eventuell vorhandene Verunreinigungen durch elementaren Schwefel können, falls erforderlich, chromatographisch entfernt werden. Eine Verminderung des Schwefelüberschusses ist möglich; die Reaktionsdauer für vollständigen Umsatz bei gegebener Temperatur nimmt dann jedoch zu [z.B. $t=6\text{ h}$ für (1a) mit 1.1fachem Überschuß, $T=140^\circ\text{C}$].

Analog zu Reaktion (A) ist auch ein Schwefel-Schwefel-Austausch möglich (B). Für Thiokohlen- und Thiocarbonsäure-amide wurde dies durch Verwendung von ^{35}S nachgewiesen^[4].



Wir fanden, daß auch 2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-thion (2a) nach (B) substituiert werden kann. Ein Gemisch von 0.32 mmol (2a) und 0.15 mmol $^{34}\text{S}_8$ (51.7 % Anreicherung) wurde auf 140°C erhitzt. Nach 72 h enthielt das Thioketon nach Aussage des Massenspektrums 20 % ^{34}S . Bei völliger Gleichgewichtseinstellung errechnet sich ein ^{34}S -Gehalt von 19.2 %. Hiermit eröffnet sich die Möglichkeit, Thioketone – allerdings unter Anwendung eines größeren Überschusses an angereichertem Schwefel – direkt zu markieren.

Eingegangen am 4. Juli 1977 [Z 790a]

CAS-Registry-Nummern:

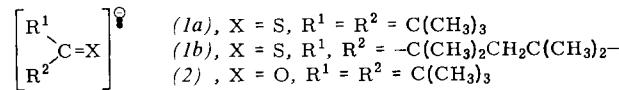
(1a): 56956-23-1 / (1b): 57701-22-1 / (1c): 13120-03-1 / (2a): 54396-69-9 / (2b): 936-61-8 / (2c): 15482-60-7.

- [1] M. J. Janssen in S. Patai: *The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters*. Wiley-Interscience, New York 1969, S. 705; W. Walter, J. Voß in J. Zabicky: *The Chemistry of Amides*. Wiley-Interscience, New York 1970, S. 383; D. Paquer, *Int. J. Sulfur Chem.* 7, 269 (1972); 8, 173 (1973); D. H. R. Barton, F. S. Guziec jun., J. Shahak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1974, 1794.
- [2] Vgl. C.-P. Klages, J. Voß, *Angew. Chem.* 89, 744 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, Nr. 10 (1977).
- [3] Darstellung der Ausgangsverbindungen: (1a): T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly, F. S. Guziec jun., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1976, 2079; (1b): D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *ibid.* 1975, 1574; (1c): K. A. Jensen, P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.* 20, 597 (1966).
- [4] C. Suarez Contreras, *An. Quim.* 64, 819 (1968); *Chem. Abstr.* 70, 56896j (1969); T. Sato, *Radioisotopes* 23, 145 (1974); *Chem. Abstr.* 81, 49237u (1974).

ESR-spektroskopische Untersuchung des Radikalanions von $^{[33]\text{S}}$ -2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-thion^[**]

Von Claus-Peter Klages und Jürgen Voß^[*]

Elektrochemisch erzeugte Radikalanionen von Thioamiden und Thion- sowie Dithioestern werden seit längerem von uns ESR-spektroskopisch untersucht. Erstmals haben wir jetzt auch Dialkylthioketone (1) erzeugt^[1] und berichten hier über das Di-*tert*-butylthioketyl (1a), seine ESR-Parameter und unsere Schlüsse auf die elektronische und geometrische Struktur dieser Spezies.



Di-*tert*-alkylthioketone lassen sich in polaren, aprotischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Tetraalkylammonium-Leitsalzen elektrochemisch in einem reversiblen Einelektronenschritt zu den Radikalanionen reduzieren.

Wie aufgrund der geringeren Festigkeit der CS- π -Bindung verglichen mit der CO- π -Bindung zu erwarten, liegt das negative Halbstufenpotential $E_{1/2}$ für Thioketone bei kleineren Werten als für analoge Ketone: Während sich das Radikalanion von 2,2,4,4-Tetramethylpentan-3-on (2) in Acetonitril im zugänglichen Potentialbereich nicht erzeugen läßt, wird das entsprechende Thioketyl (1a) bei $E_{1/2} = -2.25\text{ V}$ (gemessen gegen 0.1 N $\text{AgNO}_3(\text{CH}_3\text{CN})/\text{Ag}$) gebildet.

Abbildung 1 zeigt das ESR-Spektrum des $^{[33]\text{S}}$ -Di-*tert*-butylthioketols. Das zugehörige Thioketon haben wir nach einem neuen Verfahren^[2] aus dem Selenoketon und elementarem $^{[33]\text{S}}$ -Schwefel (16.7 % $^{[33]\text{S}}$) dargestellt.

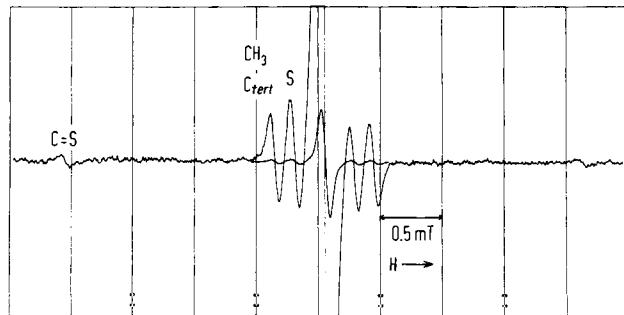


Abb. 1. ESR-Spektrum des Radikalanions (1a) mit ^{13}C - und ^{33}S -Satelliten.

Bei erhöhter Verstärkung lassen sich die Satellitenlinien der Radikalanionen mit einem ^{33}S - oder einem ^{13}C -Atom registrieren. Die gemessenen Parameter sind in Tabelle 1 denen von (2) gegenübergestellt.

Tabelle 1. Kopplungskonstanten [mT] und g-Werte von (1a) und (2).

| | (1a) | (2) |
|--------------------------------|--------|-----------|
| g | 2.0061 | 2.003 [3] |
| a_{C}^{S} | 4.19 | 5.27 [4] |
| $a_{\text{C-tert}}^{\text{S}}$ | 0.80 | 0.77 [4] |
| $a_{\text{CH}_3}^{\text{S}}$ | 0.80 | 0.77 [4] |
| a_{C}^{X} | 0.16 | -1.11 [4] |
| $a_{\text{CH}_3}^{\text{X}}$ | — | 0.012 [4] |

[*] Prof. Dr. J. Voß, Dipl.-Chem. C.-P. Klages
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Thioketole, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.