

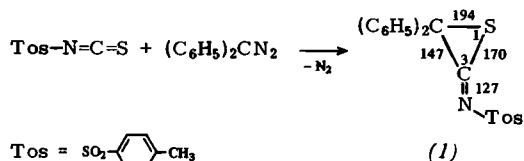
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorrangige 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.

Ein stabiles Thiiranimin^[**]

Von Gerrit L'abbé, Jean-Paul Dekerk, Jean-Paul Declercq, Gabriel Germain und Maurice Van Meerssche^[*]

Aziridinimine sind bekannt^[1], auch ein stabiles Oxiranimin wurde vor kurzem beschrieben^[2]. Von ihren Schwefel-Analoga konnten bisher nur offenkettige dipolare Isomere isoliert werden^[3]; sowohl cyclische als auch acyclische Spezies wurden als reaktive Zwischenstufen postuliert^[4]. Thiiranimine sollten durch thermische Umsetzung von Diazoalkanen mit Isothiocyanaten zugänglich sein, doch wurde bei solchen Reaktionen früher nur die Bildung von 1,2,3-Thiadiazolen beobachtet^[5]. Uns ist nun erstmals die Synthese und Charakterisierung eines Thiiranimins gelungen.

Die Reaktion von Tosylisothiocyanat mit Diphenyldiazomethan (Molverhältnis 1:1) in wasserfreiem Diethylether bei 0°C führt unter Freisetzung von Stickstoff zum 2,2-Diphenyl-3-tosylimino-thiiran (1), das mit 67% Ausbeute aus der tiefgekühlten Lösung kristallisiert. Aus dem Rückstand läßt sich als Nebenprodukt (ca. 1%) 4,4-Diphenyl-5-tosylimino-1,2,3-trithiolan (Röntgen-Strukturanalyse), Fp = 186–187°C, durch Säulenchromatographie [Silicagel; Benzol/Ethylacetat (95:5)] isolieren.



Die neue heterocyclische Verbindung (1) zeigt im IR-Spektrum (KBr) Banden bei 1700 (m) und 1630 (s) cm^{-1} . Im

[*] Prof. Dr. G. L'abbé, J.-P. Dekerk

Department of Chemistry, University of Leuven
Celestijnenlaan 200F, B-3030 Heverlee (Belgien)

Dr. J.-P. Declercq, Dr. G. Germain, Prof. Dr. M. Van Meerssche
Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université
Bâtiment Lavoisier, Place L. Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministry of National Education und durch Stipendien von I. W. O. N. L. (J.-P. Dekerk) sowie F. N. R. S. Belgium (J.-P. Declercq) unterstützt.

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl_3) erscheinen die Signale der Ring-C-Atome bei $\delta = 46.5$ [$\text{sp}^3\text{-C}$] und 170.7 [$\text{C}=\text{N}$]. Das Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse^[6] ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

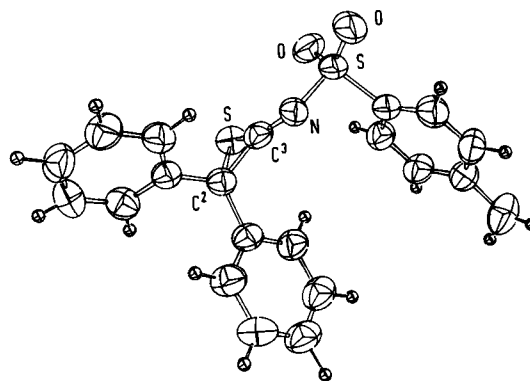
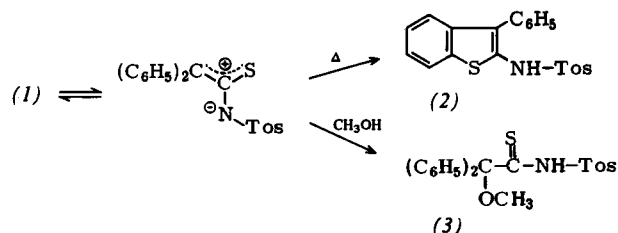


Abb. 1. Molekülstruktur des Thiiranimins (1) im Kristall.

Der Thiiranring weist eine lange S—C²-Bindung (194 pm; Summe der Kovalenzradien 181 pm) sowie kurze C²—C³- (147 pm) und S—C³-Bindungen (170 pm) auf, ähnlich den Verhältnissen in α -Lactamen^[7] und Diaziridiniminen^[8]. Die exocyclische C=N-Bindung hat eine normale Länge von 127 pm^[9], die Tosylgruppe ist in *cis*-Stellung zur C³—S-Bindung angeordnet (Z-Isomer). Die Winkel innerhalb des Rings betragen 47.2° (S), 58.1° (C²) und 74.7° (C³). Erwartungsgemäß befinden sich die Atome S, C², C³ und N annähernd in einer Ebene.



Bei Reaktionen von (1) wird die ungewöhnlich lange S—C²-Bindung des Dreirings geöffnet. So wandelt sich (1) in Chloroform-Lösung bei Raumtemperatur innerhalb 3 d quantitativ in das Benzo[*b*]thiophen (2), Fp = 55–56°C, um. Dieser Bicyclus entsteht auch als Nebenprodukt bei der Synthese von (1), wenn die Reaktion oder die Aufarbeitung des Produkts ohne Kühlung durchgeführt wird. Durch Methanolysen von (1) erhält man das Thioamid (3), Fp = 128–130°C. Die Strukturen von (2) und (3) sind durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten gesichert.

Eingegangen am 17. November 1977 [Z 887]

- [1] H. Quast, E. Schmitt, *Angew. Chem.* 82, 395 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 381 (1970); H. Quast, L. Bieber, *ibid.* 87, 422 (1975) bzw. 14, 428 (1975); H. Quast, P. Schäfer, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1057.
- [2] E. Ziegler, G. Kollenz, W. Ott, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 2071.
- [3] H. E. Winberg, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 2776 (1965); A. Takamizawa, K. Hirai, S. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4027; H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 731, 176 (1970); *Chem. Ber.* 103, 1037 (1970); W. Schössler, M. Regitz, *Chem. Ber.* 107, 1931 (1974); *zit. Lit.*
- [4] R. W. Hoffmann, K. Steinbach, B. Dittich, *Chem. Ber.* 106, 2174 (1973); R. W. Hoffmann, B. Hagenbruch, D. M. Smith, *ibid.* 110, 23 (1977); M. Reiffen, R. W. Hoffmann, *ibid.* 110, 37 (1977).
- [5] B. Eistert, M. Regitz, G. Heck, H. Schwall in Houben/Weyl: *Methoden der organischen Chemie*, Bd. X/4. Thieme, Stuttgart 1968, S. 785–786.
- [6] Monokline Kristalle, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $a = 2065.0(7)$, $b = 815.3(4)$, $c = 1109.1(5)$ pm, $\beta = 90.52(3)^\circ$. 2480 unabhängige Reflexe (Syntex-Diffrak-

tometer, CuK α , $2\theta_{\text{max}}=114^\circ$), davon 1894 als beobachtet gewertet. Strukturlösungsprogramm MULTAN 77, Verfeinerung mit X-RAY 72, $R=0.05$ [P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain, J. P. Declercq, MULTAN 77, a System of Computer Programmes for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, York (U.K.) und Louvain-la-Neuve (Belgium), 1977; J. M. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson, S. R. Hall, X-ray System. Techn. Rep. TR-192, Computer Science Center, University of Maryland, 1972].

[7] A. H.-J. Wang, I. C. Paul, E. R. Talaty, A. E. Dupuy, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 43.

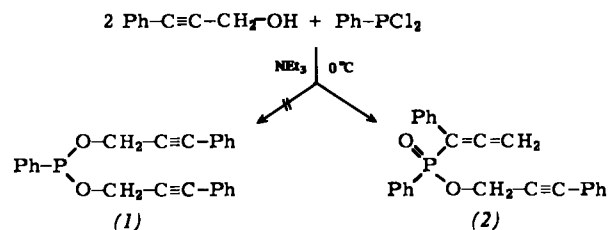
[8] K. Peters, H. G. von Schnering, Chem. Ber. 109, 1384 (1976).

[9] G. L'abbé, G. Verhelst, S. Toppet, G. S. D. King, J. Briers, J. Org. Chem. 41, 3403 (1976).

Intramolekulare Cycloaddition eines „P=O-aktivierten“ Acetylen-Allen-Derivats^[**]

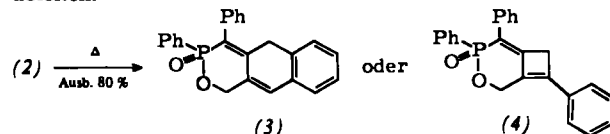
Von Werner Winter, Albert Scheller, Thomas Butters und Walter Holweger^[*]

Beim Versuch, aus 3-Phenyl-2-propin-1-ol und Dichlor(phenyl)phosphan den Phosphonigsäurediester (1) darzustellen, erhielten wir statt des gewünschten Produkts den Phosphinsäureester (2) [säulenchromatographische Reinigung, Ausbeute 65 %, gelbliches Öl; IR: 2250 (C \equiv C-Valenz), 1950 und 1920 (typisch für Allene), 1220 (P=O), 1020 cm $^{-1}$ (P—O—C); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -32.5$ (H $_3$ PO $_4$ ext., CH $_2$ Cl $_2$, 36.43 MHz); ^1H -NMR: $\delta = 7.1$ –8.0 (m, 15 arom. H), 5.03 (d, $J_{\text{PH}} = 21$ Hz, P—OCH $_2$), 5.00 (s, =C=CH $_2$); MS: $m/e = 370$ (M $^+$)].



Wie frühere Beispiele gezeigt haben, bilden Phosphor(III)-halogenide mit α -Hydroxyacetylenen allenische Phosphanoxide über einen nucleophilen Angriff des Phosphors an der Dreifachbindung und anschließende Propargylumlagerung^[1]; analog dazu kann die Entstehung von (2) erklärt werden.

Der Phosphinsäureester (2) ist schon bei Raumtemperatur unbeständig und wandelt sich während einiger Tage in ein gelbes, stark fluoreszierendes kristallines Isomer um. In siedendem Toluol ist diese Reaktion bereits nach 1 h beendet. Aus den spektroskopischen Daten lassen sich für die neue Verbindung [Fp = 215°C; IR: 1195 cm $^{-1}$ (P=O), keine Allen- und Acetylen-Banden; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = -21.4$ (H $_3$ PO $_4$ ext., CH $_2$ Cl $_2$); ^1H -NMR: $\delta = 3.70$ (m, —CH $_2$ —), 5.20 (m, P—OCH $_2$), 7.2–8.0 (m, 15 arom. H); ^{13}C -NMR: $\delta = 37.4$ (d, —CH $_2$ —, $^3J_{\text{PC}} \approx 12$ Hz), 63.2 (d, P—OCH $_2$, $^2J_{\text{PC}} \approx 8$ Hz), 127–132 (m, arom. C), TMS int.] die Strukturen (3) oder (4) ableiten.



[*] Dr. W. Winter [°], Dr. A. Scheller, cand. chem. T. Butters, cand. chem. W. Holweger
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[°] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Auf das Vorliegen eines *s-trans*-1,4-Diphenylbutadien-Strukturelements deutet vor allem das UV-Absorptionsmaximum hin (335 nm, log $\epsilon = 4.32$, EtOH), das nach den Woodward-Fieser-Regeln^[2] sowohl für (3) als auch für (4) zu 329 nm berechnet wird. Erst die Röntgen-Strukturanalyse^[3] der gelben Kristalle ermöglichte die Entscheidung zugunsten von (4) (vgl. Abb. 1).

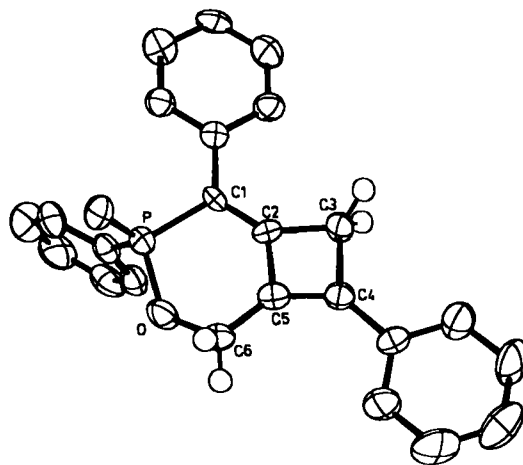
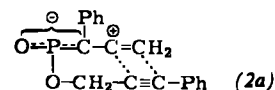


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des Cycloadditionsprodukts (4); die Wasserstoffatome der Phenylringe wurden der Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet. Die Bindungslängen im bicyclischen Gerüst betragen: P—C1 1.802(6), P—O 1.605(5), C1—C2 1.35(1), C2—C3 1.54(1), C3—C4 1.55(1), C4—C5 1.36(1), C5—C6 1.48(1), C5—C2 1.46(1) und C6—O 1.49(1) Å.

Die Bildung des 4-Oxo-4,5,8-triphenyl-3,4 λ^5 -oxaphosphabicyclo[4.2.0]octa-5,8-diens (4) ist unseres Wissens das erste Beispiel einer spontan verlaufenden Cycloaddition von nicht perhalogenierten Acetylen-Allen-Komponenten und erinnert an die Cycloaddition von Ketenen mit Olefinen^[4].

Daß es sich bei der Reaktion (2) \rightarrow (4) wahrscheinlich um einen [2 $_s$ +2 $_s$]-Synchronprozeß handelt, führen wir auf folgende Befunde zurück: a) der Reaktionsablauf ist weitgehend unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels, b) die Bindungsverhältnisse im Allen-Teil von (2) erscheinen denen der aktiven Vinylum-Form der Ketene^[5] ähnlich, wenn man eine „P=O-aktivierte“ Grenzstruktur (2a) annimmt



und c) im Edukt (2) sind die sterischen Voraussetzungen für eine orthogonale Annäherung der terminalen Allen-Doppelbindung an die Dreifachbindung optimal erfüllt.

Eingegangen am 25. November 1977 [Z 897]

CAS-Registry-Nummern:

PhC \equiv CCH $_2$ OH: 1504-58-1 / PhPCl $_2$: 644-97-3 / (2): 65465-75-0 / (3): 65465-76-1 / (4): 65465-77-2.

[1] Vgl. H. G. Viehe: The Chemistry of Acetylenes. Marcel Dekker, New York 1969, S. 388 ff.

[2] R. B. Woodward, J. Am. Chem. Soc. 64, 72, 76 (1942); L. F. Fieser, M. Fieser, S. Rajagopalan, J. Org. Chem. 13, 800 (1948).

[3] Monoklin, Raumgruppe C2/c; $a = 27.11$, $b = 7.45$, $c = 18.65$ Å, $\beta = 90.81^\circ$; $Z = 8$; 1408 symmetrieunabhängige Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], Nonius CAD-4, MoK α -Graphitmonochromator; Lösung: direkte Methoden (Programmsystem von G. M. Sheldrick, Cambridge); Verfeinerung: $R = 0.069$ (P, O, C anisotrop).

[4] Vgl. D. Seebach in Houben/Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. IV/4. Thieme, Stuttgart 1971, S. 136.

[5] R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).