

ether und 5 ml Tetrahydrofuran, werden erst 0.79 mmol BuLi in 2 ml Diethylether, dann 91 mg (0.79 mmol) Me_3SiN_3 in 1 ml Diethylether getropft. Man erwärmt das Reaktionsgemisch zunächst auf -55°C , wobei sich (4) und unlösliches TosOLi bilden, und hierauf – nach Zugabe des gewünschten Reaktionspartners von (2) – auf Raumtemperatur.

Eingegangen am 20. Februar 1978 [Z 943]

- [1] Ungesättigte Siliciumverbindungen, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [2].
Zugleich 43. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner
Gruppenhomologen. – 42. Mitteilung: [4].
- [2] N. Wiberg, G. Preiner, Angew. Chem. 89, 343 (1977); Angew. Chem.
Int. Ed. Engl. 16, 328 (1977).
- [3] C. M. Golino, R. D. Bush, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. 96, 614
(1974); L. H. Sommer, D. R. Parker, J. Organomet. Chem. 110, C1
(1976); A. Meller, U. Klingebiel, Angew. Chem. 88, 307 (1976); Angew.
Chem. Int. Ed. Engl. 15, 312 (1976); Chem. Ber. 109, 2430 (1976).
- [4] N. Wiberg, G. Ziegler, Chem. Ber. 111, Heft 6 (1978).
- [5] Entsprechende, bis etwa 35°C metastabile Heterocyclen erhält man aus
(1) und Organylaziden (z. B. $\text{R} = \text{Ph}$, Toly); sie zerfallen wie (4) unter
Isomerisierung und Fragmentierung.
- [6] Der Fänger reagiert also nicht direkt mit (4).
- [7] (2) entsteht nach unseren Befunden auch durch Thermolyse des aus
(1) und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{NSiMe}_3$ zugänglichen [2+2]-Cycloaddukts [2] bei
ca. 90°C .
- [8] Bei höherer Temperatur (90°C) bildet sich (3) in etwa 20% Ausbeute
neben (5).
- [9] Anmerkung bei der Korrektur (15. 4. 1978): Verbindungen SiX sind
in der Reihenfolge $(\text{Me}_2\text{SiO})_3 \ll \text{Me}_3\text{SiNMe}_2 < \text{Me}_3\text{SiOMe} < \text{Me}_3\text{SiCl}$
 $< \text{Me}_3\text{SiN}_3$ zunehmend als (2)-Fänger wirksam.

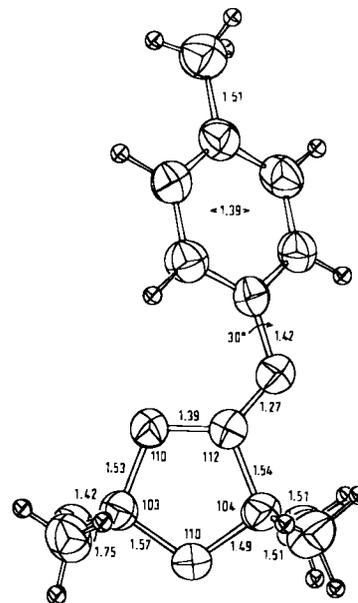


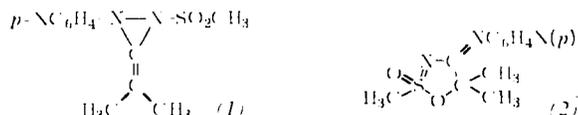
Abb. 1. Molekülstruktur von (2b) mit den wichtigsten Bindungslängen [Å] und -winkeln [°]. Der Oxathiazolring ist planar. (2b) kristallisiert monoklin, $a = 32.057$, $b = 5.764$, $c = 7.039$ Å; $\beta = 96.49^\circ$, Raumgruppe $\text{P}2_1/a$; $Z = 4$. Die Struktur wurde mit dem MULTAN-77-Programm [2a] gelöst und mit dem X-RAY-72-System [2b] bis $R = 0.043$ für 1361 Reflexe verfeinert (Syntex-2P₁-Diffraktometer. $\text{MoK}\alpha$, $2\theta_{\text{max}} = 47^\circ$).

(CDCl_3): $\delta = 1.7$ und 1.8 (2 CH_3 an C-5); ^{13}C -NMR (CDCl_3) von (2a): $\delta = 98$ und 162 (C-5 bzw. C-4 im Heteroring), 149 , 123 und 124 (C-1, C-2 bzw. C-4 im Phenylring)^[4]; MS: $[\text{M} - \text{CH}_3\text{SO}_2]^+$ und $[\text{CH}_3\text{SO}_2]^+$ als intensive Signale].

Reaktion von Methansulfonylazid mit Ketenimininen (Richtigstellung)^[**]

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

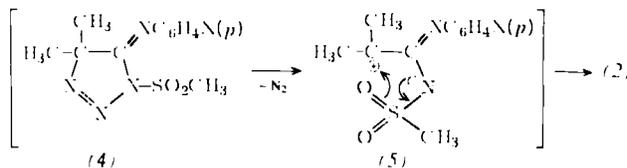
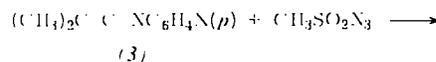
In einer früheren Veröffentlichung^[1] hatten zwei von uns mitgeteilt, daß *N*-Aryl-dimethylketenimine (3) mit Methansulfonylazid bei Raumtemperatur zu Alkylidendiaziridinen (1) reagieren.



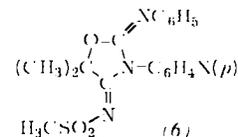
(a), $\text{N} = \text{H}$; (b), $\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5$; (c), $\text{N} = \text{Br}$

Wie die Röntgen-Strukturanalyse des Produktes mit $\text{X} = \text{CH}_3$ jetzt ergab, handelt es sich jedoch nicht um (1), sondern um 4-Arylimino-2,5,5-trimethyl-4,5-dihydro-1,2λ⁶,3-oxathiazol-2-one (2) (Abb. 1).

Die spektroskopischen Eigenschaften des ungewöhnlichen Ringsystems^[3] sind mit der Struktur (2) in Einklang [IR (KBr): ca. 1640 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$), 1290 , 1160 , 1050cm^{-1} ; ^1H -NMR



Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über das Triazolium (4)^[5,6] und das Zwitterion (5). Diese Art der Zersetzung ist bei Acylaziden^[7] bekannt, nicht jedoch bei Sulfonylaziden^[5]. Wegen der milden Bedingungen (Raumtemperatur) ist die Bildung eines Nitrens ausgeschlossen.



In unserer früheren Veröffentlichung hatten wir ebenfalls über die Reaktion der jetzt als (2) erkannten Produkte mit Phenylisocyanat berichtet. Eine Röntgen-Strukturanalyse^[8] des Cycloaddukts (6b) bestätigte die damals vorgeschlagene Struktur.

Eingegangen am 3. Februar 1978 [Z 937]

[*] Prof. Dr. G. L'abbé, Dr. C.-C. Yu
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
de Louvain
Bâtiment Lavoisier, Place L. Pasteur, 1, B-1348 Louvain-la-Neuve
(Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für nationale Erziehung und vom F.R.F.C. unterstützt. J.-P. Declercq dank dem F.N.R.S. (Belgien) für ein Stipendium.

[1] G. L'abbé, C.-C. Yu, S. Toppet, Angew. Chem. 89, 492 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 475 (1977).
[2] a) 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 (Belgien) 1977; b) J. M. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson, S. R. Hall: X-ray 72 System. Techn. Rep. TR-192. Computer Science Center, University of Maryland 1972.

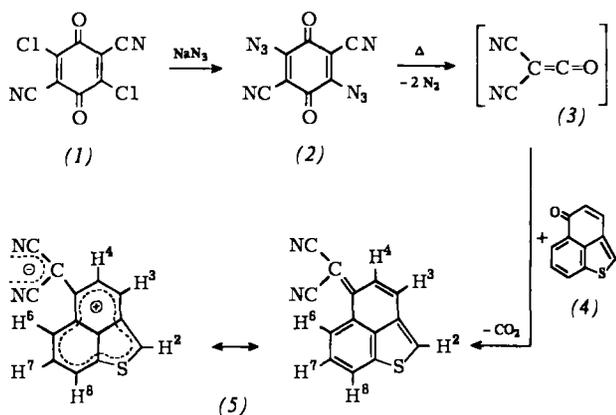
- [3] Ähnliches System: G. Lohaus, Tetrahedron Lett. 1970, 127.
 [4] Diese Signale sind für einen Phenylimino-Substituenten an einem fünfgliedrigen Ring zu erwarten: G. L'abbé, G. Verhelst, L. Huybrechts, S. Toppet, J. Heterocycl. Chem. 14, 515 (1977).
 [5] Übersichten: G. L'abbé, Chem. Rev. 69, 345 (1969); D. S. Breslow in W. Lwowski: Nitrenes. Interscience, New York 1970, S. 245.
 [6] Isolierung des ersten (thermolabilen) 1-sulfonyl-substituierten vic-Triazolins: D. Pocar, M. C. Ripamonti, R. Stradi, P. Trimarco, J. Heterocycl. Chem. 14, 173 (1977).
 [7] W. J. Kauffman, J. Org. Chem. 35, 4244 (1970); M. L. Graziano, R. Scarpati, J. Heterocycl. Chem. 13, 205 (1976).
 [8] (6b) kristallisiert monoklin, $a=23.962$, $b=12.414$, $c=13.348$ Å; $\beta=103.69^\circ$; Raumgruppe C2/c; Z=8; Verfeinerung bis $R=0.117$ für 1340 Reflexe (Syntax-P2₁-Diffraktometer, MoK α , $2\theta_{\max}=47^\circ$).

Dicyanoketen^[**]

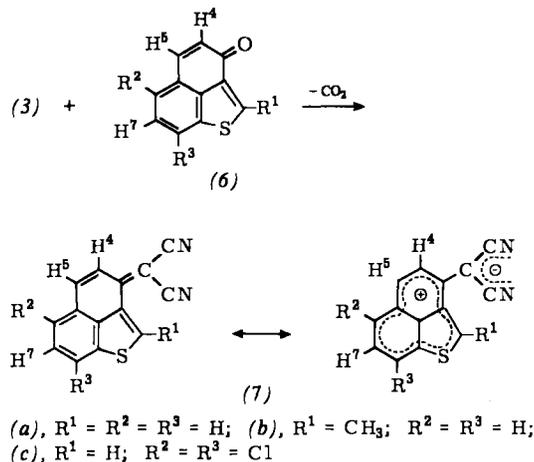
Von Richard Neidlein und Ernst Bernhard^[*]

Professor Adolf Butenandt zum 75. Geburtstag gewidmet

Wir konnten Dicyanoketen (3) – erstaunlicherweise bisher unbekannt – aus 2,5-Diaziido-3,6-dicyano-1,4-benzochinon (2) synthetisieren, welches seinerseits unter besonderen Bedingungen aus 2,5-Dichlor-3,6-dicyano-1,4-benzochinon (1)^[1] und Natriumazid in Tetrahydrofuran entstand (Ausbeute: 75%). Alkoxy-carbonyl-cyanoketene^[2] sind auf analogem Wege nicht zugänglich. Das hochreaktive Keten (3) konnte durch Alko-



hole, Amine etc. nicht abgefangen werden, denn diese Stoffe reagieren bereits mit (2) unter Substitution der Azidgruppen,

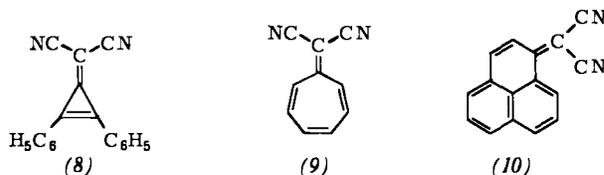


[*] Prof. Dr. R. Neidlein, Dipl.-Chem. E. Bernhard
 Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

so daß zunächst nur Abfangreaktionen mit polarisierten Ketonen in Frage kamen. Wir verwendeten dazu u. a. die Thiapseudophenolone (4) und (6a)–(6c).

Wird (2) einer thermischen Zersetzung^[3] in Gegenwart der Thiapseudophenolone (4)^[4] sowie (6a)–(6c)^[5] unterworfen, so reagiert das Dicyanoketen (3) zu den bisher auf anderen Wegen nicht zugänglichen Thiapseudophenolen (5) bzw. (7a)–(7c); die paramagnetische Verschiebung der ¹H-NMR-Signale deutet auf eine Polarisierung dieser Produkte hin.



Die von uns aus Dicyanoketen (3) mit Diphenylcyclopropenon, Tropon und Phenalenon erhaltenen Dicyanofulvene (8)^[6] (Ausbeute: 26%), (9)^[7] (Ausbeute: 20%) und (10)^[8] (Ausbeute: 37%) stimmten in ihren physikalisch-chemischen und spektroskopischen Eigenschaften mit authentischem Material völlig überein.

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen (5) und (7a)–(7c).

(5): Fp=253–254°C; Ausb.: 54%; $M^+ = 234.0247$ (ber.: 234.0251); ¹ H-NMR (CDCl ₃): $\delta = 8.06$ (s, H ²), 7.49 (d, H ³ , $J = 9.7$ Hz), 7.45 (d, H ⁴ , $J = 9.7$ Hz), 9.13 (d von d, H ⁶ , $J_{ortho} = 7.9$ Hz, $J_{meta} = 0.17$ Hz), 7.71 (t, H ⁷ , $J_{ortho} = 7.9$ Hz, $J_{ortho} = 7.9$ Hz), 8.81 (d von d, H ⁸ , $J_{ortho} = 7.9$ Hz, $J_{meta} = 0.7$ Hz); UV (CH ₃ CN): $\lambda_{\max} = 456$ nm ($\epsilon = 24760$), 305 (4430), 273 (5760), 242 (10000)
(7a): Fp=222–223°C; Ausb.: 48%; $M^+ = 234.0247$ (ber.: 234.0251); ¹ H-NMR ([D ₆]-Aceton): $\delta = 9.64$ (s, H ²), 7.42 (d, H ⁴ , $J = 9.4$ Hz), 7.87 (d, H ⁵ , $J = 9.4$ Hz), 7.93 (d von d, H ⁶ , $J_{ortho} = 7.5$ Hz, $J_{meta} = 1.2$ Hz), 7.77 (t, H ⁷ , $J_{ortho} = 7.5$ Hz, $J_{ortho} = 7.5$ Hz), 8.31 (d von d, H ⁸ , $J_{ortho} = 7.5$ Hz, $J_{meta} = 1.2$ Hz); UV (CH ₃ CN): $\lambda_{\max} = 458$ nm ($\epsilon = 16050$), 323 (3105), 264 (18220), 239 (10490)
(7b): Fp=188–189°C; Ausb.: 3.2%; $M^+ = 248.0404$ (ber.: 248.0408); ¹ H-NMR ([D ₆]-Aceton): $\delta = 3.01$ (s, CH ₃), 7.55 (d, H ⁴ , $J = 9.5$ Hz), 7.86 (d, H ⁵ , $J = 9.5$ Hz), 7.91 (d von d, H ⁶ , $J_{ortho} = 7.6$ Hz, $J_{meta} = 1.2$ Hz), 7.70 (t, H ⁷ , $J_{ortho} = 7.6$ Hz, $J_{ortho} = 7.6$ Hz), 8.23 (d von d, H ⁸ , $J_{ortho} = 7.6$ Hz, $J_{meta} = 1.2$ Hz); UV (CH ₃ CN): $\lambda_{\max} = 457$ nm ($\epsilon = 19160$), 324 (5350), 267 (20760), 248 (18650)
(7c): Fp=270°C (Zers.); Ausb.: 27%; $M^+ = 301.9468$ (ber.: 301.9472); ¹ H-NMR ([D ₆]-DMSO): $\delta = 9.60$ (s, H ²), 7.32 (d, H ⁴ , $J = 9.5$ Hz), 7.85 (d, H ⁵ , $J = 9.5$ Hz), 7.98 (s, H ⁷); UV (CH ₃ CN): $\lambda_{\max} = 480$ nm ($\epsilon = 18170$), 459 (19340), 325 (2120), 272 (21610), 246 (12830)

Allgemeine Arbeitsvorschriften

Synthese von (2): Zur Lösung von 1.00 g (4.40 mmol) (1) in 20 ml THF werden bei -5°C unter Rühren auf einmal 2.6 ml einer 25proz. wäßrigen Natriumazidlösung (10 mmol) zugegeben. Aus der roten Lösung wird das Produkt durch Zugabe von 400 ml Eiswasser ausgefällt. Die orangefarbenen Kristalle werden nach wenigen Minuten abgesaugt, wobei die Nutsche mit Eis gekühlt wird, mehrmals mit kaltem Ether gewaschen, im Vakuum getrocknet und im Kühlschrank unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt. Ausbeute: 780 mg (74%) (2); IR (KBr): 2240, 2210 (C \equiv N), 2155, 2100 (N₃), 1660 (C=O), 1560 cm^{-1} (C=C); UV (CH₃CN): $\lambda_{\max} = 334$ nm ($\epsilon = 25300$), 260 (17300), 226 (15000).

Synthese von (5), (7a)–(7c), (8)–(10): Jeweils 0.25 mmol (4), (6a)–(6c), Diphenylcyclopropenon, Tropon oder Phenalenon und 90.0 mg (0.375 mmol) (2) werden in 25 ml wasserfreiem Benzol unter N₂ 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die eingedampfte Lösung wird auf eine Kieselgelplatte (PSC-Kieselgel, „Merck“) aufgetragen und mit Dichlormethan entwickelt. Die rötlichen [bei (9) gelben] Fraktionen werden mit Dichlormethan soxhletiert und die Lösungen vorsichtig eingedampft.