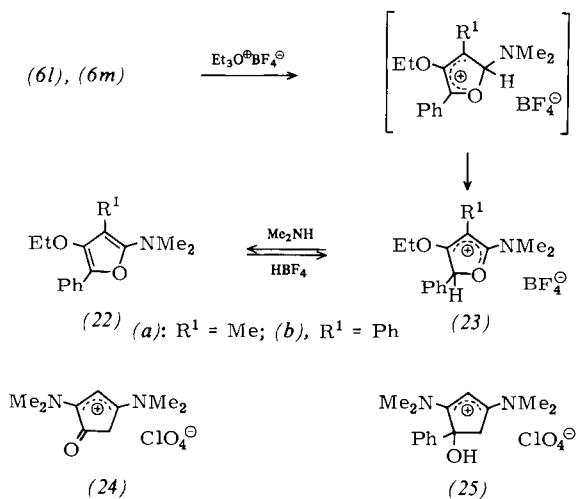


(a), $\text{A} = \text{CO}_2\text{Et}$; (b), $\text{A} = \text{COPh}$

(a), $\text{R} = \text{Me}$; (b), $\text{R} = \text{Ph}$

Schema 3. Cyclische Reaktionsprodukte der Verbindungen (9). (17a), $\text{Fp}=89^\circ\text{C}$; (17b), $\text{Fp}=113\text{--}115^\circ\text{C}$; (18b), $\text{Fp}=159^\circ\text{C}$; (19a), $\text{Kp}=170^\circ\text{C}/0.1$ Torr; (19b), $\text{Fp}=116\text{--}118^\circ\text{C}$; (20), $\text{Fp}=43^\circ\text{C}$; (21a), $\text{Kp}=130^\circ\text{C}/0.1$ Torr; (21b), $\text{Fp}=81\text{--}83^\circ\text{C}$.

die mit Dimethylamin die Furane (22a) (49 %, orangefarbenes Öl) und (22b) (36 %, orangefarbenes Öl) bilden. HBF_4 wandelt (22) wieder in (23) um. – Fünfringe anstelle von (9) erhält man auch, wenn man (8b) und (8k) mit überschüssigem Dimethylamin behandelt: (24) (72 %) und (25) sind Verbindungen, die sich als Vorstufen für die Gewinnung donorsubstituierter Cyclopentadienylumsalze und Cyclopentadienone anbieten.



Schema 4. Cyclische Reaktionsprodukte der Verbindungen (6) und (8). (22a), $\text{Kp}=115\text{--}120^\circ\text{C}/0.1$ Torr; (22b), $\text{Kp}=190^\circ\text{C}/0.1$ Torr; (23a), $\text{Fp}=103\text{--}105^\circ\text{C}$; (24), $\text{Fp}=160\text{--}162^\circ\text{C}$; (25), $\text{Fp}=161\text{--}162^\circ\text{C}$.

Ein eingegangen am 26. Juli 1978 [Z 56a]

- [1] Das Allkopolarisierungsprinzip und seine Anwendungen, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
- [2] R. Gompper, H.-U. Wagner, Angew. Chem. 88, 389 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 321 (1976).
- [3] a) H. Böhme, H. G. Viehe, Adv. Org. Chem. 9 (1976); b) D. Lloyd, F. H. McNab, Angew. Chem. 88, 496 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 459 (1976); c) C. Jutz, Fortschr. Chem. Forsch. 73, 125 (1978).
- [4] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, Justus Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).

[5] A. G. Cook: Enamines: Synthesis, Structure and Reactions. Marcel Dekker, New York 1969.

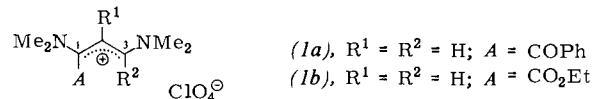
[6] M. Weigle, J. R. Tengi, S. De Bernardo, R. Czajkowski, W. Leimgruber, J. Org. Chem. 41, 388 (1976).

[7] G. Stork, A. Y. W. Leong, A. M. Tonkin, J. Org. Chem. 41, 3491 (1976).

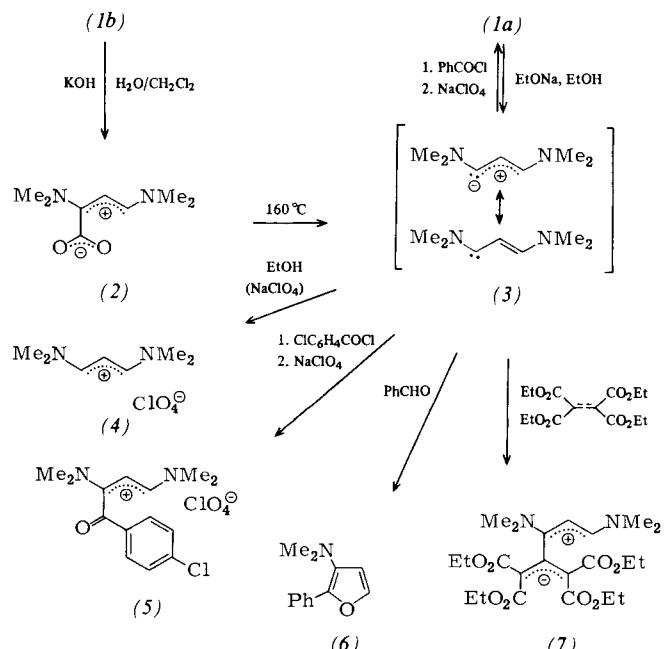
1,3-Bis(dimethylamino)vinylcarben^[1]

Von Rudolf Gompper und Rainer Sobotta^[*]

1-Acceptor-substituierte Vinamidiniumsalze (1) reagieren mit Nucleophilen entsprechend der Ladungsverteilung im Al-



lylsystem vorzugsweise an C-3^[1]. Der ambifunktionelle Charakter von (1) schließt aber auch die Acceptorgruppe A ein: Behandelt man (1a) mit Na-Ethanolat in Ethanol, so erhält man ausschließlich das Salz (4) neben Benzoesäureethylester. Die einfachste Erklärung dafür ist die intermediäre Bildung des nucleophilen Carbens (3), das anschließend protoniert wird. Analoge Abspaltungen von Acylresten sind bei 2-Acyl-1-methylpyridiniumsalzen beobachtet worden^[3]; auch die Decarboxylierung des 1-Methylpyridinium-2-carboxylats^[4] ist zu erwähnen.



Schema 1. Erzeugung des Vinylcarbens (3) und Folgereaktionen. (2), $\text{Fp}=199\text{--}200^\circ\text{C}$ (Zers.), IR (KBr): 1642, 1574, 1395, 1282 cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]\text{-EtOH}$): $\delta=3.15$ (s, 3H), 3.21 (s, 3H), 3.36 (s, 6H), 5.0 (d, 1H), 7.75 (d, 1H); (4), $\text{Fp}=118^\circ\text{C}$ (120°C [2]); (5), $\text{Fp}=182^\circ\text{C}$; (6), $\text{Kp}=150^\circ\text{C}/0.15$ mbar; (7), $\text{Fp}=150\text{--}151^\circ\text{C}$.

Ein näheres Studium der Reaktionen des nucleophilen Vinylcarbens (3) wird dadurch ermöglicht, daß man es aus dem Zwitterion (2) freisetzen kann, das durch alkalische Verseifung von (1b) zugänglich ist (81 %; farblose Kristalle; siehe Schema 1).

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. R. Sobotta
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Erhitzt man (2) mit einem Überschuß von Benzoylchlorid oder 4-Chlorbenzoylchlorid auf 160°C, so erhält man (1a) bzw. (5) in 65–70 % Ausbeute. Mit Benzaldehyd resultiert auf dieselbe Weise das Furan (6).

Besonders bemerkenswert ist die Umsetzung von (2) mit Allentetracarbonsäuretetraethylster, die zum Zwitterion (7) führt (32 %; gelbe Nadeln). Die Bildung von (7) zeigt, daß bei Reaktionen von Carbenen mit Olefinen nicht zwangsläufig Cyclopropane entstehen müssen (weitere Beispiele siehe^[5]).

Eine Cyclisierung von (3) zum 1,2-Bis(dimethylamino)cyclopropen wurde bisher nicht beobachtet, was angesichts der großen Ringöffnungstendenz des 1-Dimethylamino-2,3-diphenylcyclopropens^[6] und des Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-(1,2,3-triphenylcyclopropenyl)eisens^[7] in Gegenwart von Säuren nicht überrascht.

Eingegangen am 26. Juli 1978 [Z 56b]

- [1] Das Allopolarisierungsprinzip und seine Anwendungen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: R. Gompper, R. Sobotta, Angew. Chem. 90, 808 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 10 (1978).
 [2] S. S. Malhotra, M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1960, 3812.
 [3] H. Weber, Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 222 (1977).
 [4] H. Quast, E. Frankenfeld, Angew. Chem. 77, 680 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 691 (1965); H. Quast, E. Schmitt, Justus Liebigs Ann. Chem. 732, 43 (1970).
 [5] U. Wolf, Dissertation, Universität München 1978.
 [6] R. Weiß, H. P. Kempcke, unveröffentlicht; H. P. Kempcke, Dissertation, Universität München 1977.
 [7] R. Gompper, E. Bartmann, H. Nöth, Chem. Ber., im Druck.

2,3-Dioxa-7-thiabicyclo[2.2.1]heptan: Ein neues heterobicyclisches System mit Thiaozonid-Struktur^[**]

Von Waldemar Adam und Henny J. Eggelte^[*]

Unseres Wissens sind Thiaozonide mit 2,3-Dioxa-7-thiabicyclo[2.2.1]heptan-Struktur (3) bisher nicht bekannt. Als einzige verwandte Verbindung ist nur das recht labile und deshalb schlecht zu charakterisierende Diphenylacenaphthylen-Derivat (8) beschrieben worden^[1].

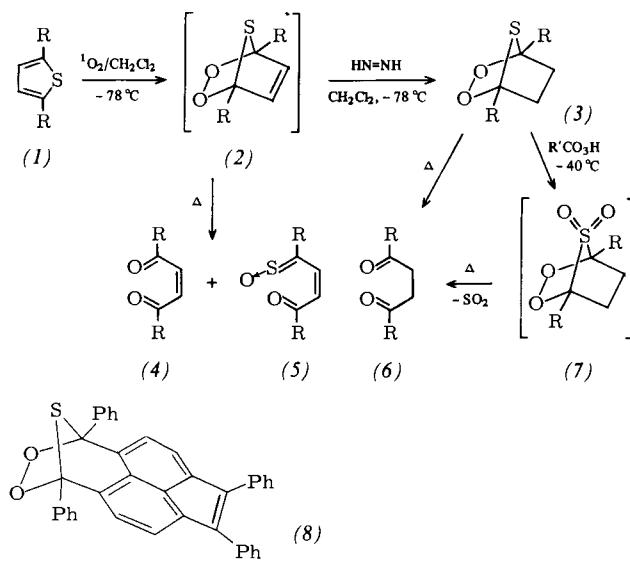
Wir konnten jetzt die Thiaozonide (3a) und (3b) in guten Ausbeuten synthetisieren und isolieren. Außerdem fanden wir, daß die Oxidation der elektronenreichen Thiophene (1) mit Singulett-Sauerstoff die postulierten hochreaktiven Thiophen-endoperoxide (2) ergibt und die Oxidation der Thiaozonide (3) mit Persäuren zu 1,4-Dionen (6) und Schwefeldioxid führt, vermutlich über die ungewöhnlichen Sulfone (7).

Alkylsubstituierte Thiophene (1) setzen sich photochemisch in Gegenwart eines Sensibilisators mit Singulett-Sauerstoff zu 2-Buten-1,4-dion-Derivaten (4) und Sulfenen (5) um^[2], die vermutlich aus den labilen intermediären Thiophen-endoperoxiden (2) durch thermische Schwefelabspaltung bzw. Umlagerung entstehen. Wenn die Endoperoxide (2) tatsächlich Zwischenstufen der Photooxygenierung der Thiophene (1)

[*] Prof. Dr. W. Adam (NIH Career Development Awardee, 1975–1980), Dr. H. J. Eggelte
 Department of Chemistry, University of Puerto Rico
 Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[**] Cyclische Peroxide, 69. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society (Grant 8341-AC-1,4), der National Science Foundation (Grant CHE-77-13308) und den National Institutes of Health (Grants GM-21119-03, GM-00141-02 und RR-8102-03) unterstützt. – 68. Mitteilung: W. Adam, K. Sakanishi, J. Am. Chem. Soc. 100, 3965 (1978).

sind, dann sollte es möglich sein, sie reduktiv mit Diazen abzufangen, wie es kürzlich bei den instabilen Endoperoxiden von Cyclopentadien^[3a], Spirocycloheptadien^[3b], Fulven^[3c] und α -Pyron^[3d] gezeigt wurde.



Die Photooxygenierung von 2,5-Dimethylthiophen (1a) in CH₂Cl₂ bei -78°C mit Tetraphenylporphyrin als Sensibilisator und die anschließende Reduktion von (2a)^[4] mit Diazen in CH₂Cl₂ bei -78°C^[3a] ergeben in der Tat nach Chromatographie an Silicagel bei -20°C und Elution mit CH₂Cl₂ das Thiaozonid (3a)^[5]. Diese Verbindung zerfällt bei Raumtemperatur schnell in 2,5-Hexandion (6a). Das gleiche Diketon wurde in praktisch quantitativer Ausbeute auch durch Entschwefelung von (3a) mit Triphenylphosphan erhalten^[6], was die Thiaozonid-Struktur (3) bestätigt.

Analog wurde 2,5-Di-*tert*-butylthiophen (1b) über die Reduktion des instabilen (2b) mit Diazen in das Thiaozonid (3b) umgewandelt^[5]. (3b) wurde durch Chromatographie an Silicagel bei -20°C (Elution mit CH₂Cl₂) isoliert und konnte durch Umkristallisation bei tiefer Temperatur aus Pentan gereinigt werden. (3b) ist beständiger als (3a), zersetzt sich aber bei Raumtemperatur schnell in 2,2,7,7-Tetramethyl-3,6-octandion (6b). Das Diketon (6b) entsteht in praktisch quantitativer Ausbeute auch durch katalytische Hydrierung von (3b) über Pd/C; diese Reaktion bestätigt die Thiaozonid-Struktur (3).

Eingegangen am 10. Juli 1978 [Z 52]

- [1] J. M. Hoffman, Jr., R. H. Schlessinger, Tetrahedron Lett. 1970, 797.
 [2] a) W. J. M. van Tilborg, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 95, 140 (1976); b) C. N. Skold, R. H. Schlessinger, Tetrahedron Lett. 1970, 791; c) H. H. Wasserman, W. Strehlow, ibid. 1970, 795.
 [3] a) W. Adam, H. J. Eggelte, J. Org. Chem. 42, 3987 (1977); b) W. Adam, I. Erden, ibid. 43, 2737 (1978); c) Angew. Chem. 90, 210 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 223 (1978); d) ibid. 90, 211 (1978) bzw. 17, 223 (1978).
 [4] (2a): ¹H-NMR (CFCl₃, TMS, -21°C): δ = 1.80 (s, CH₃), 5.78 (s, =CH); Zersetzung bei ca. 0°C.
 [5] (3a): Gesamtausbeute 46 %, viskoses Öl, das sich teilweise bei der Kurzwegdestillation unter vermindertem Druck zersetzt; ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 1.75 (s, CH₃, 6H), 2.12 (s, CH₂, 4H); IR (CCl₄): 2980, 2940, 2885, 2855, 1445, 1375, 1300, 1200, 1145, 1120, 1060, 890, 845, 600 cm⁻¹; (3b): Ausbeute 50 %, weiße Nadeln, Fp = 68–69°C (aus Pentan bei -78°C); ¹H-NMR (CCl₄, TMS): δ = 1.16 (s, CH₃, 18H), 2.21 (s, CH₂, 4H); IR (CCl₄): 2970, 2905, 2870, 1460, 1395, 1365, 1185, 1105, 1080, 1040, 900, 630 cm⁻¹.
 [6] J. Charles, S. Fliszar, Can. J. Chem. 47, 1113 (1969).