

Bisher sind nur wenige 3-Oxa-En-Reaktionen beobachtet worden, z. B. bei der Cyclisierung von Alkenonen^[5], bei der Reaktion von 1-(1,3,5-Triazin-2-yl)-2-propanon mit Enophilen^[6] sowie bei der Umsetzung von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit 2-Oxopropandinitril^[7]. Als 3-Oxa-En-Reaktion fassen wir auch die Bildung von *N*-Fluorsulfonyl- β -oxocarboxamiden aus α -Methylenketonen und Fluorsulfonylisocyanat auf^[8].

Die Isolierung der Produkte (3) bestätigt jetzt die prinzipielle Möglichkeit eines solchen Mechanismus auch für die Oxidation von (1) mit SeO₂; außerdem eröffnet die Reaktion (1) \rightarrow (3) einen einfachen Weg zu 2-Oxoalkansulfonsäure-Derivaten, die bisher anscheinend nicht^[9a] oder nur in Sonderfällen (ohne α -H-Atom) synthetisierbar waren^[9b].

Arbeitsvorschrift

(3): Bei 20 °C [bei (1a), (1m), (1o) bis (1r) bei 0 °C] werden unter trockenem N₂ zu 3.45 g (10 mmol) (2) in 5 ml wasserfreiem CCl₄ 11 mmol (1) gegeben. Nach der erforderlichen Reaktionszeit (Tabelle 1) wird entweder der Niederschlag unter N₂ abfiltriert oder das Reaktionsgemisch mit wasserfreiem Pentan bis zur Eintrübung versetzt und bei -78 °C zur Kristallisation gebracht. Die Reinigung gelingt durch Umfällen aus Diethylether/Pentan. Die Produkte (3) sind bei -20 °C unter Feuchtigkeitsausschluß einige Monate haltbar.

Eingegangen am 18. April 1980 [Z 561 b]

- [1] a) R. Bussas, G. Kresze, Angew. Chem. 92, 748 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 9 (1980); b) K. B. Sharpless, K. M. Gordon, J. Am. Chem. Soc. 98, 300 (1976); L. M. Stephenson, D. R. Speth, J. Org. Chem. 44, 4683 (1979).
- [2] Unter Fluoridionen-Katalyse setzt sich Hexafluorpropanon mit *N*-Sulfinylanilin um: Yu. V. Zeifman, E. G. Ter-Gabrielyan, D. P. Del'tsora, N. P. Gamberyan, Izv. Akad. Nauk SSSR 2, 396 (1979); Aldehyde und α -Diketone reagieren mit *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid unter SO₂-Entwicklung zu Iminen: G. Kresze, R. Albrecht, Angew. Chem. 74, 781 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 595 (1962); R. Albrecht, G. Kresze, B. Mlakar, Chem. Ber. 97, 483 (1964); G. Kresze, D. Sommerfeld, R. Albrecht, ibid. 98, 601 (1965); R. Albrecht, G. Kresze, ibid. 98, 1431 (1965).
- [3] F. G. Bordwell, Pure Appl. Chem. 49, 963 (1977).
- [4] G. Kresze, W. Wucherpennig, Angew. Chem. 79, 109 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 149 (1967).
- [5] R. Block, P. LePerche, F. Rouessac, J.-M. Conia, Tetrahedron 24, 5971 (1968).
- [6] Y. Bessière-Chrétien, H. Serne, J. Heterocycl. Chem. 11, 317 (1974).
- [7] K. Kociolok, M. T. Leplawy, Synthesis 1977, 778; K. Kociolok, M. Leplawy, Roczn. Chem. 49, 1841 (1975).
- [8] J. Sander, K. Clauß, Angew. Chem. 92, 138 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 131 (1980); vgl. auch K. Clauß, H. Jensen, ibid. 85, 965 (1973) bzw. 12, 869 (1973).
- [9] a) E. J. Corey, T. Durst, J. Am. Chem. Soc. 90, 5548 (1968); b) R. P. Gupta, J. S. Pizey, Phosphorus Sulfur 7, 325 (1979).

Direkter Nachweis von Dicyanketen in der Gasphase^[**]

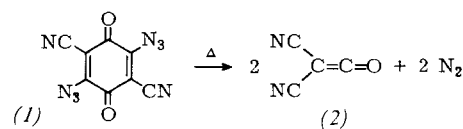
Von Alfred Hotzel, Richard Neidlein, Reinhard Schulz und Armin Schweig^[*]

Cyanketene sind außerordentlich reaktiv und gelten daher als sehr instabil^[1]. Hinweise auf ihre Existenz ließen sich – bis auf die des sterisch stabilisierten *tert*-Butyl- und *tert*-Pentylcyanketens – nur indirekt durch Abfangreaktionen erhal-

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. R. Schulz
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1
Prof. Dr. R. Neidlein, Dr. A. Hotzel
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

[**] 89. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 88. Mitteilung: R. Schulz, A. Schweig, C. Wentrup, H.-W. Winter, Angew. Chem., im Druck.

ten. Auch Dicyanketen wurde erst 1978 anhand von Abfangprodukten postuliert^[2].



Wir berichten hier über die Erzeugung von freiem Dicyanketen (2) in der Gasphase und seine UV-photoelektronenspektroskopische und massenspektrometrische Charakterisierung.

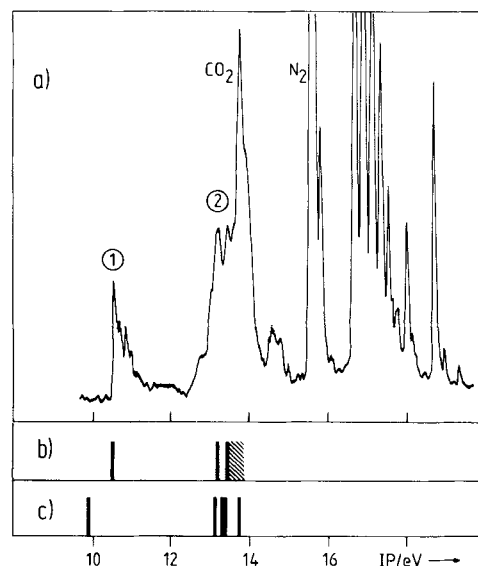


Abb. 1. a) He-I-Photoelektronenspektrum des gasförmigen Produktgemisches, das beim Erwärmen von 2,5-Diazido-3,6-dicyan-1,4-benzochinon (1) auf 60 °C / $< 5 \cdot 10^{-2}$ mbar entsteht; b) gemessene und c) MNDO-PERTCI-berechnete vertikale Ionisierungsenergien von Dicyanketen (2).

Beim langsamen Erwärmen von 2,5-Diazido-3,6-dicyan-1,4-benzochinon (1)^[3] auf 60 °C im Vakuum ($p < 5 \cdot 10^{-2}$ mbar) ließ sich über einen längeren Zeitraum ein Gasgemisch abpumpen, dessen PE-Spektrum (Abb. 1) beweist, daß neben Stickstoff und einer geringeren Menge Kohlendioxid^[4] eine weitere Verbindung mit den vertikalen Ionisierungsenergien ① 10.56 eV, ② 13.25 eV und 13.49 eV vorhanden ist. Bande ① ist in Schwingungsteilbanden im Abstand von 1150 cm⁻¹ aufgespalten und ähnelt im Habitus sehr der energetisch tiefsten ²B₁-PE-Bande von Keten^[5]. Die hohe Intensität der Bande ② ist auf die Überlagerung mehrerer Ionisierungen zurückzuführen. Nach PERTCI-Rechnungen^[6] mit MNDO-Wellenfunktionen^[7] lassen sich die

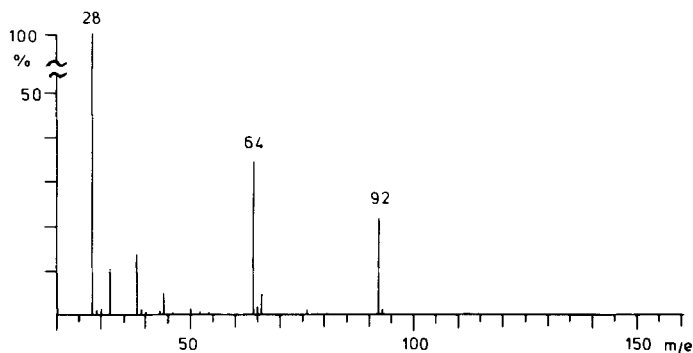


Abb. 2. 100eV-Massenspektrum des beim Erwärmen von 2,5-Diazido-3,6-dicyan-1,4-benzochinon (1) auf 85 °C in der Ionenquelle neben Stickstoff entstehenden Dicyanketens (2).

Banden ①/²B₁(π) und ②/²B₂(σ), ²A₁(σ), ²A₂(π) und ²B₂(σ) auf Ionisationen des Dicyanketens (2) zurückführen.

Aufgrund der ungewöhnlichen Versuchsbedingungen – das hochreaktive Dicyanketen wird von der Oberfläche des sich zersetzenden Chinons (1), das auch im Hochvakuum nicht in die Gasphase geht, abgepumpt – schien uns ein weiterer unabhängiger Beweis wünschenswert.

Dazu haben wir das Chinon (1) in der Ionenquelle eines Massenspektrometers langsam bis zur kräftigen Stickstoffentwicklung aufgeheizt (85 °C). Das Massenspektrum (Abb. 2) belegt eindeutig die Bildung von Dicyanketen (2). Für die beiden charakteristischen Signale bei den Massenzahlen 92 (M⁺) und 64 (M⁺ – CO) konnte durch Hochauflösung die Summenformel C₄N₂O (berechnet 92.0011, gemessen 92.0011) bzw. C₃N₂ bestimmt werden (berechnet 64.0061, gemessen 64.0060). Die Fragmentierung des Molekülkations unter CO-Verlust ist für Ketene charakteristisch^[8] und schließt die beiden C₄N₂O-Isomere (3) und (4) als mögliche Konkurrenzprodukte beim Zerfall von (1) aus. Dies ist in Einklang mit MNDO-Rechnungen (Standardbildungsenthalpien: (2) 52 kcal/mol, (3) 118 kcal/mol, (4) 101 kcal/mol).



Dicyanketen (2) ist also – ebenso wie Dicyanthioketen^[9] – bei geringem Druck in der Gasphase stabil.

Eingegangen am 29. Februar 1980 [Z 562a]

- [1] R. C. De Selms, Tetrahedron Lett. 1969, 1179; H. W. Moore, W. Weyler, H. R. Shelden, ibid. 1969, 3947; H. W. Moore, W. Weyler, J. Am. Chem. Soc. 92, 4132 (1970); W. Weyler, W. G. Duncan, H. W. Moore, ibid. 97, 6187 (1975).
- [2] R. Neidlein, E. Bernhard, Angew. Chem. 90, 395 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 369 (1978).
- [3] Wir danken Dr. R. Gartner für die Herstellung von 2,5-Dichlor-3,6-dicyan-1,4-benzochinon, aus dem (1) nach [2] erhalten wurde. Die vorzeitige Verpuffung von (1) bei den beschriebenen Versuchen ließ sich durch Herstellen von (1) in Gegenwart der etwa doppelten Menge von feinem Calciumcarbonat („Festkörper-Verdünnung“) unterdrücken. Vor allen Versuchen wurde die Mischung aus (1) und CaCO₃ bei 0 °C/10⁻⁶ mbar gründlich getrocknet.
- [4] Massenspektrometrisch ließ sich nachweisen, daß Kohlendioxid bei der thermischen Zersetzung von (di- oder polymeren?) Folgeprodukten entsteht. Diese Reaktion nimmt mit steigender Temperatur stark zu, ist aber unter 100 °C nur von geringem Ausmaß. Temperaturerhöhung verstärkte die Massenlinie bei m/e = 44 kräftig, nachdem die Massenlinie bei m/e = 92 fast vollständig verschwunden war.
- [5] D. Hall, J. P. Maier, P. Rosmus, Chem. Phys. 24, 373 (1977).
- [6] H.-L. Hase, G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, Theor. Chim. Acta 48, 47 (1978); die Geometrie wurde durch MNDO [7] optimiert.
- [7] M. J. S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977).
- [8] J. Seibl: Massenspektrometrie. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1974.
- [9] R. Schulz, A. Schweig, Angew. Chem. 92, 752 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 9 (1980).

Direkter Nachweis von Dicyanthioketen in der Gasphase^[**]

Von Reinhard Schulz und Armin Schweig^[*]

Professor Karl Dimroth zum 70. Geburtstag gewidmet

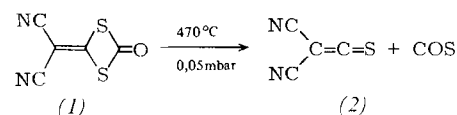
Bisher scheiterten alle Versuche, Dicyanthioketen (2), das als Zwischenstufe schon mehrfach formuliert wurde^[1], zu

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. R. Schulz
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

[**] 90. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 89. Mitteilung: [10].

isolieren oder spektroskopisch nachzuweisen. Selbst Monocyanthioketene waren bisher nicht direkt zu identifizieren^[2].

Uns gelang es jetzt, dieses offenbar hochreaktive Molekül durch temperaturabhängige Photoelektronenspektroskopie (VTPEs)^[3] bei der Gasphasenpyrolyse von 2-(4-Oxo-1,3-dithietan-2-yliden)malodinitril (1)^[1a] direkt nachzuweisen. Ein früherer Versuch, (1) durch diese Reaktion in der Gasphase zu erzeugen und bei tiefer Temperatur in Lösung zu isolieren, hatte nur zu di- und polymerem Material geführt^[4].



Die Reaktion (1) → (2) lief im Kurzzeit-Pyrolysereaktor (Edelstahlrohr 20 × 0.6 cm; ca. 5 · 10⁻² mbar) unmittelbar über der Ionisierungsregion eines modifizierten PS-18-Photoelektronenspektrometers schon bei 470 °C vollständig ab. Das PE-Spektrum des Edukts (1) (Abb. 1a) hat Banden bei ① 10.00 eV/²B₁(π), ② 10.95–11.10 eV/²A₂(π) und ²B₂(n), ③ 12.80 eV/²B₁(π), ④ 13.08 eV/²B₂(σ) und ²A₁(σ) und ⑤ 13.70 eV/²A₂(π)^[5]. Das PE-Spektrum der Pyrolyseprodukte (Abb. 1b) enthält neben den bekannten Banden des Kohlenoxidsulfids^[6] neue Banden bei ① 9.94 eV/²B₁(π), ② 12.79 eV/²B₂(σ), ③ 13.00–13.8 eV/²B₁(π), ²B₂(σ), ²A₁(σ) und ²A₂(π)^[5a]. Die Bande ① ist in Schwingungsteilbanden im Abstand von 1500 cm⁻¹ aufgespalten und zeigt erwartungs-

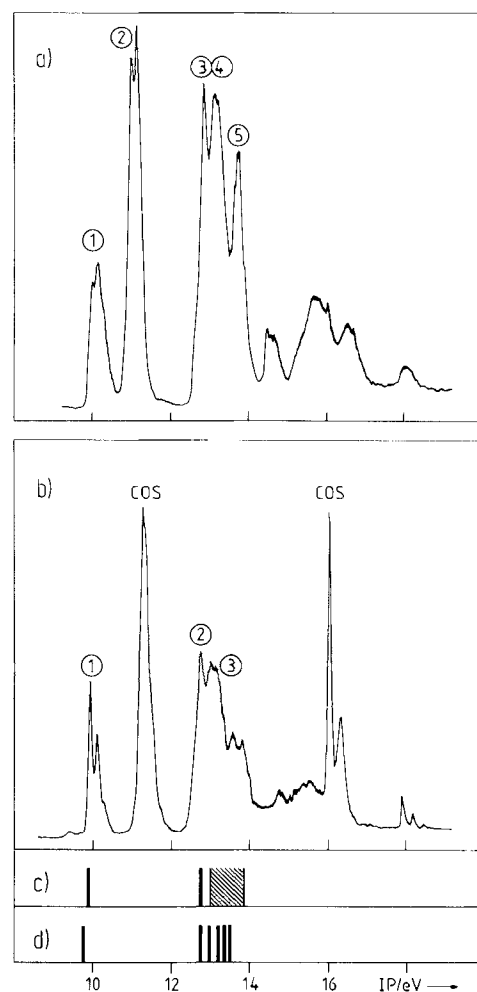


Abb. 1. He-I-Photoelektronenspektren von a) dem Edukt (1) und b) dessen Pyrolyseprodukten bei 470 °C; c) gemessene und d) berechnete (MNDO-PERTCI) vertikale Ionisierungsenergien von Dicyanthioketen (2).