

Banden ①/ $^2\text{B}_1(\pi)$ und ②/ $^2\text{B}_2(\sigma)$, $^2\text{A}_1(\sigma)$, $^2\text{A}_2(\pi)$ und $^2\text{B}_2(\sigma)$ auf Ionisationen des Dicyanketens (2) zurückführen.

Aufgrund der ungewöhnlichen Versuchsbedingungen – das hochreaktive Dicyanketen wird von der Oberfläche des sich zersetzen 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 ($M^+ - \text{CO}$) konnte durch Hochauflösung die Summenformel $\text{C}_4\text{N}_2\text{O}$ (berechnet 92.0011, gemessen 92.0011) bzw. C_3N_2 bestimmt werden (berechnet 64.0061, gemessen 64.0060). Die Fragmentierung des Molekülkations unter CO-Verlust ist für Ketene charakteristisch^[8] und schließt die beiden $\text{C}_4\text{N}_2\text{O}$ -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 CaCO_3 bei $0^\circ\text{C}/10^{-6}$ 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

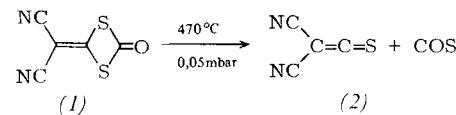
Bisher scheiterten alle Versuche, Dicyanthioketen (2), das als Zwischenstufe schon mehrfach formuliert wurde^[11], zu

[†] 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 Monoanthioketene 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-dithian-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) \rightarrow (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/ $^2\text{B}_1(\pi)$, ② 10.95–11.10 eV/ $^2\text{A}_2(\pi)$ und $^2\text{B}_2(\sigma)$, ③ 12.80 eV/ $^2\text{B}_1(\pi)$, ④ 13.08 eV/ $^2\text{B}_2(\sigma)$ und $^2\text{A}_1(\sigma)$ und ⑤ 13.70 eV/ $^2\text{A}_2(\pi)$ ^[5]. Das PE-Spektrum der Pyrolyseprodukte (Abb. 1b) enthält neben den bekannten Banden des Kohlenoxidsulfids^[6] neue Banden bei ① 9.94 eV/ $^2\text{B}_1(\pi)$, ② 12.79 eV/ $^2\text{B}_2(\sigma)$, ③ 13.00–13.8 eV/ $^2\text{B}_1(\pi)$, $^2\text{B}_2(\sigma)$, $^2\text{A}_1(\sigma)$ und $^2\text{A}_2(\pi)$ ^[5a]. Die Bande ① ist in Schwingungsteilbanden im Abstand von 1500 cm^{-1} aufgespalten und zeigt erwartungs-

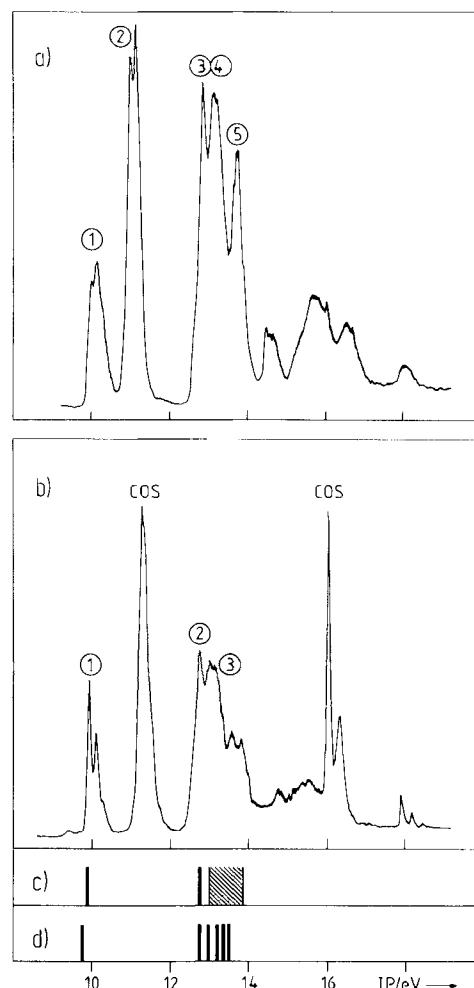


Abb. 1. He-I-Photoelektronenspektren von a) dem Edukt (1) und b) dessen Pyrolyseprodukten bei 470°C ; c) gemessene und d) berechnete (MNDO-PERTCI) vertikale Ionisierungsenergien von Dicyanthioketen (2).

gemäß^[7] die gleiche Feinstruktur wie die energetisch tiefste $^3\text{B}_1(\pi)$ -Bande im PE-Spektrum von Thioketen^[8]. Die Identität von Dicyanthioketen (2) ergibt sich außerdem nicht nur aus dem äußerst sauberen Reaktionsverlauf, sondern auch aus der guten Übereinstimmung der gemessenen und der nach MNDO^[9a]-PERTCI^[9b]-Rechnungen erwarteten vertikalen Ionisierungsgenergien (Abb. 1). Die Ionisierungsgenergien sind erwartungsgemäß kleiner als bei Dicyanketen^[10]. Die Energiedifferenz zwischen den $^3\text{B}_1(\pi)$ -Zuständen von Dicyanketen und Dicyanthioketen (0.7 eV) stimmt ausgezeichnet mit der entsprechenden Differenz beim Paar Ketten/Thioketen^[8] überein.



Von den drei Isomeren (2), (3) und (4) hat Dicyanthioketen (2) nach MNDO-Rechnungen mit optimierten Molekülgometrien auch den geringsten Energiegehalt (Standardbildungsenthalpien: (2) 110 kcal/mol, (3) 134 kcal/mol und (4) 122 kcal/mol). Diese Werte lassen die photochemische Erzeugung von Thiiren-dicarbonitril (3) aussichtsreich erscheinen.

Freies Dicyanthioketen (2) ist also ebenso wie Dicyanketen^[10] bei geringem Druck in der Gasphase beständig. Im Gegensatz zu Dicyanketen lässt sich (2) jedoch bequem auch über einen längeren Zeitraum in einem Strömungssystem kontinuierlich durch Gasphasenpyrolyse erzeugen.

Eingegangen am 29. Februar 1980 [Z 562b]

- [1] a) K. Dickoré, R. Wegler, Angew. Chem. 78, 1023 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 970 (1966); b) R. Neidlein, H. G. Reuter, Arch. Pharm. (Weinheim) 308, 189 (1975).
- [2] E. Schaumann, J. Ehlers, H. Mrotzek, Justus Liebigs Ann. Chem. 1979, 1734.
- [3] A. Schweig, H. Vermeer, U. Weidner, Chem. Phys. Lett. 26, 299 (1974); W. Schäfer, A. Schweig, Z. Naturforsch. A 30, 1785 (1975); R. Schulz, A. Schweig, Angew. Chem. 92, 52 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 69 (1980).
- [4] G. Seybold, Ch. Heibl, Chem. Ber. 110, 1225 (1977).
- [5] a) Zuordnung nach MNDO-PERTCI-Rechnungen [9] mit optimierten Molekülgometrien; b) Zuordnung durch Vergleich von He-I- mit He-II-Intensitäten; vgl. hierzu: P. Dechant, A. Schweig, W. Thiel, Angew. Chem. 85, 358 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 308 (1973).
- [6] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970.
- [7] Die PE-Bande des energetisch tiefsten $^3\text{B}_1(\pi)$ -Zustands von Dicyanketen hat die gleiche Feinstruktur wie die entsprechende Bande von Keten [10].
- [8] P. Rosmus, B. Solouki, H. Bock, Chem. Phys. 22, 453 (1977).
- [9] a) M. J. S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977); M. J. S. Dewar, M. L. McKee, H. S. Rzepa, ibid. 100, 3607 (1978); b) H.-L. Hase, G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, Theor. Chim. Acta 48, 47 (1978).
- [10] A. Horzel, R. Neidlein, R. Schulz, A. Schweig, Angew. Chem. 92, 751 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 9 (1980).

Asymmetrische Synthese von Aminen durch Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung in α -Stellung zum Stickstoff

Von Michael Kolb und Jacqueline Barth^[*]

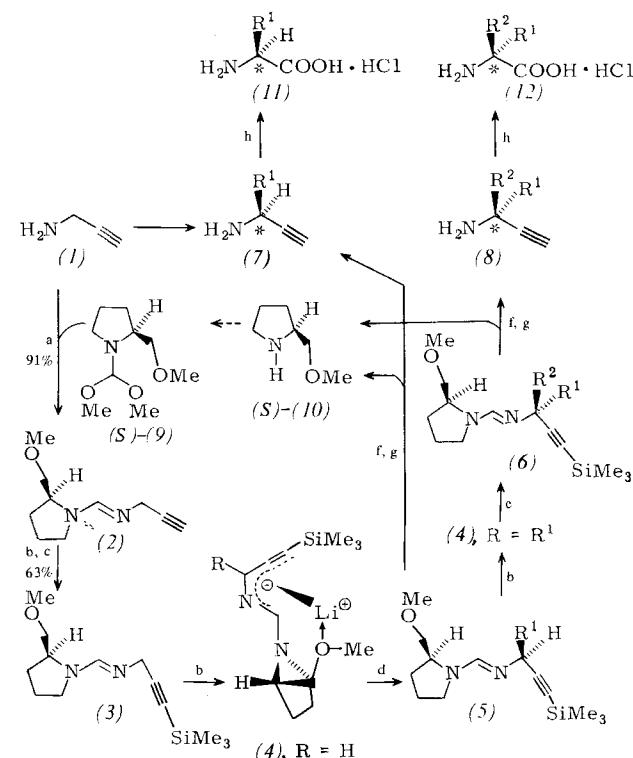
Kürzlich^[1] berichteten wir über die asymmetrische Synthese von α -substituierten α -Aminosäuren mit (S)-1-(Dimethoxymethyl)-2-(methoxymethyl)pyrrolidin [SDMP, (9)] als chiralem Hilfsreagens. Hier beschreiben wir die Anwendung von (9) zur asymmetrischen Synthese der Amine (7) und (8) sowie deren Folgeprodukte. Schlüsselreaktion ist

[*] Dr. M. Kolb, J. Barth
Centre de Recherche Merrell International
16 rue d'Ankara, F-67084 Strasbourg (Frankreich)

die diastereoselektive Knüpfung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in α -Stellung zum Aminstickstoff.

Propargylamin (1) wird mit (9)^[1] zunächst zum Amidin (2)^[2a] (farbloses Öl) umgesetzt. H/Li-Austausch an der Acetylenfunktion in (2) mit *n*-Butyllithium (5 min) führt nach Zugabe von frisch destilliertem Trimethylsilylchlorid zum 3-silylierten Propargylaminderivat (3)^[2b]. Das so geschützte Amin (3) wird mit *n*-Butyllithium zu (4) metalliert (30 min). Nach Zugabe des Elektrophils $\text{R}'\text{X}$ bei -78°C lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen. Wäßrige Aufarbeitung liefert die substituierten Amidine (5). Das vollständig alkylierte Derivat (6) erhält man aus (5) durch Wiederholung der Metallierung und Alkylierung mit R^2X (siehe Schema 1). $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren zeigen, daß sich (4) mit RX regioselektiv an C-1 umsetzt. Es wurden weder Allen- (Alkylierung an C-3) noch Eninprodukte (Alkylierung am Amidin-C) beobachtet.

Die α -substituierten Propargylamine (7) und (8) erhält man aus (5) bzw. (6) durch Hydrolyse der Amidinfunktion mit Hydrazinhydrat und Abspaltung der Silylschutzgruppe mit Natriummethanolat (siehe Schema 1). Das aus (5) und (6) freigesetzte Pyrrolidinderivat (S)-(10) läßt sich wiederum in (9) umwandeln.



Schema 1. a) (1):(9) = 1:1; ohne Lösungsmittel, 3 h, 80°C Ölbadtemperatur. b) (2): $n\text{BuLi} = 1:1.1$; in Tetrahydrofuran (THF), -78°C . c) 1.1 Äquiv. Me_3SiCl , 5 min bei -78°C , dann 30 min bei 25°C . d) (4): $\text{R}'\text{X} = 1:1.1$. e) (5): $\text{R}^2\text{X} = 1:1.1$. f) (5) oder (6): $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1:5-10$; in wasserfreiem Ethanol, 2-4 h, Rückfluß. g) 1 Äquiv. CH_3ONa in CH_3OH , 2-3 h, 25°C . h) RuO_2 , NaIO_4 .

Ausbeute und optischer Drehwert der Reaktionsprodukte sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Enantiomerenreinheit der Amine (7) und (8) wurde durch Oxidation zu den Aminosäuren (11) bzw. (12)^[3] bestimmt. Die asymmetrische Induktion nimmt mit der Größe des Elektrophils zu (siehe Tabelle 1, α -Methylphenylalanin und α -Methylnorleucin). Wie zu erwarten ist, ändert sich die bevorzugte Konfiguration am asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatom in (8), wenn die Elektrophile $\text{R}'\text{X}$ und R^2X in umgekehrter Reihenfolge zugegeben werden. Die synthetisierten Propargylaminderivate (7) und (8) sind konfigurativer verwandt, da die Chelate