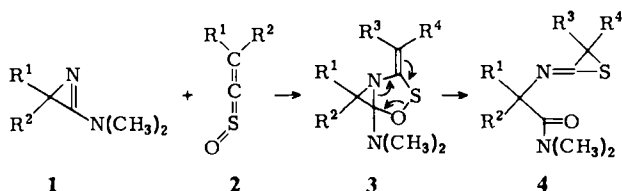


- [3] W. A. White, H. Weingarten, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 213.  
 [4] A. P. Krapcho, A. P. Lovey, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1091.  
 [8] H. Z. Levinson, A. R. Levinson, W. Francke, W. Mackenroth, V. Heemann, *Naturwissenschaften* 68 (1981) 148.  
 [9] T. Chuman, M. Kohno, K. Kato, M. Noguchi, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2361.

## Eine neue Thiiranimin-Synthese\*\*

Von Ernst Schaumann\*, Hildegard Nimmesgern und Gunadi Adiwidjaja

Thiiranimine – heterocyclische Analoga von Methylencyclopropanen – wurden bisher wenig untersucht<sup>[1]</sup>. In der Umsetzung von 3-Dimethylamino-2H-azirinen 1 mit Thioketen-S-oxiden 2 fanden wir einen überraschend einfachen Zugang zum Thiiranimin-System 4. Wahrscheinlich findet zunächst eine 1,3-dipolare Cycloaddition unter Bildung des nicht isolierten, stark gespannten Bicyclus 3 statt, der sich zu 4 umlagert. Die Ausbeuten an 4 sind im allgemeinen sehr gut (Tabelle 1); nur beim 2-Methyl-2-phenylazirin-Derivat 1c treten Nebenreaktionen ein. Es ist bemerkenswert, daß auch das 2-monosubstituierte Azirin 1b glatt reagiert, denn sonst stabilisiert sich diese Verbindung stets unter Wasserstoffverschiebung<sup>[4]</sup>.



Schema 1, 1a, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; 1b, R<sup>1</sup> = CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H; 1c, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 2a, R<sup>1</sup> = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 2b, R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-; 2c, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Tabelle 1. Thiiranimine 4 aus 1 und 2 (siehe Schema 1).

| 4 | R <sup>1</sup>                     | R <sup>2</sup>                | R <sup>3</sup>   | R <sup>4</sup>                   | Ausb. [%] | Fp [°C] | IR, ν(C=N) |
|---|------------------------------------|-------------------------------|--|----------------------------------|-----------|---------|------------|
| a | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>               | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 96        | 34      | 1730       |
| b | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>               | -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - |                                  | 93        | 69      | 1735       |
| c | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>               | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 91        | 72      | 1715       |
| d | CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | H                             | -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - |                                  | 80        | 97      | 1745, 1725 |
| e | CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | H                             | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 71        | 01      | 1730       |
| f | CH <sub>3</sub>                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - |                                  | 11        | 136     | 1730       |

Wie für eine exocyclische Doppelbindung am Dreiring zu erwarten<sup>[5]</sup>, tritt die C=N-Valenzschwingung der Produkte 4 bei relativ hoher Wellenzahl auf (Tabelle 1). Von 4f liegt eine Röntgen-Strukturanalyse vor (Fig. 1). Auffallend, aber auch bei anderen hetero-analogen Methylenthiranen beobachtet<sup>[1]</sup>, sind der deutlich über die Summe der Kovalenzradien hinausgehende S-C2-Abstand und der besonders kleine Bindungswinkel am Schwefel. Die exocyclische C=N-Bindung ist etwas kürzer als in cyclischen Thioimidsäureestern<sup>[7]</sup>.

Die Thiiranimine 4 sind thermisch relativ stabil. 4a kann selbst durch Erhitzen (Diethylether, 35 °C, 48 h) mit Tributylphosphan nicht entschweifelt werden.

[\*] Prof. Dr. E. Schaumann, H. Nimmesgern  
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13  
 Dr. G. Adiwidjaja  
 Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität  
 Grindelallee 48, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

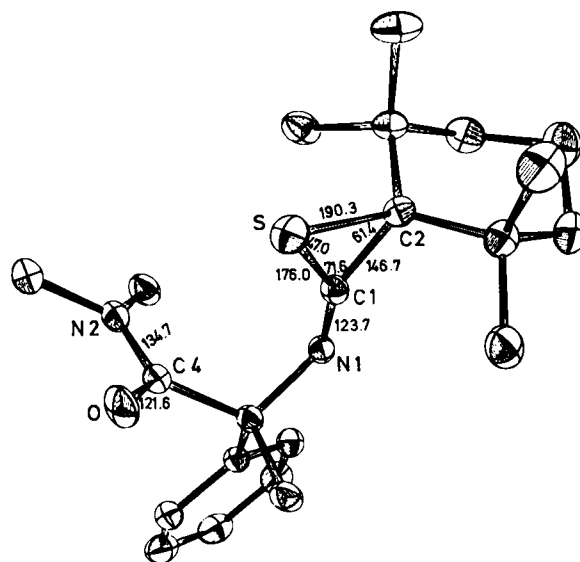


Fig. 1. Molekülstruktur von 4f im Kristall mit wichtigen Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] (ORTEP-Zeichnung).

Eingegangen am 28. April 1982 [Z 26]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1567–1574

- [1] Übersicht: G. L'abbé, *Angew. Chem.* 92 (1980) 277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 276.  
 [4] E. Schaumann, S. Grabley, G. Adiwidjaja, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 264.  
 [5] H. Quast, P. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1921.  
 [7] G. L'abbé, L. Huybrechts, S. Toppet, J.-P. Declercq, G. Germain, M. Van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87 (1978) 893; G. L'abbé, L. Huybrechts, J.-P. Declercq, G. Germain, M. Van Meerssche, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 160.

## Cyclobutadien: Mesomerie oder Valenzisomerie?\*

Von Günther Maier\*, Hans-Otto Kalinowski und Klaus Euler

Benzol und Cyclobutadien trennen Welten: In Benzol sind die  $\pi$ -Elektronen vollständig delokalisiert, die beiden Kekulé-Strukturen dienen lediglich zur Beschreibung des mesomeriestabilisierten Moleküls. In Cyclobutadien<sup>[1]</sup> hingegen sind die beiden Formen a und b – unter der Voraus-

[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H.-O. Kalinowski, K. Euler  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[\*\*] Kleine Ringe, 45. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 44. Mitteilung: G. Maier, K.-A. Schneider, K.-D. Malsch, H. Irgartinger, A. Lenz, *Angew. Chem.* 94 (1982) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 437; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1072.