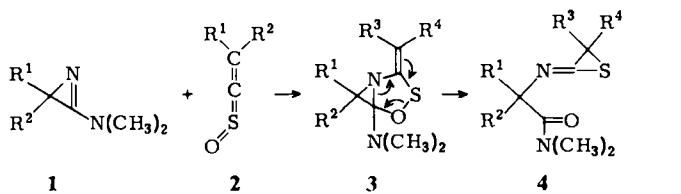


- [3] W. A. White, H. Weingarten, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 213.
 [4] A. P. Krapcho, A. P. Lovey, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1091.
 [8] H. Z. Levinson, A. R. Levinson, W. Francke, W. Mackenroth, V. Heemann, *Naturwissenschaften* 68 (1981) 148.
 [9] T. Chuman, M. Kohno, K. Kato, M. Noguchi, *Tetrahedron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

Eine neue Thiiranimin-Synthese**

Von Ernst Schaumann*, Hildegard Nimmesgern und Gunadi Adiwidjaja

Thiiranimine – heterocyclische Analoga von Methylen-cyclopropanen – wurden bisher wenig untersucht^[1]. In der Umsetzung von 3-Dimethylamino-2*H*-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^[4].



Schema 1. **1a**, $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$; **1b**, $R^1 = \text{CON}(\text{CH}_3)_2$, $R^2 = \text{H}$;
1c, $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; **2a**, $R^1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $R^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$;
2b, $R^1 + R^2 = -\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; **2c**, $R^1 = R^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$.

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

4	R^1	R^2	R^3	R^4	Ausb. [%]	F_p [°C]	IR, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{N})$
a	CH_3	CH_3	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	96	34	1730
b	CH_3	CH_3	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$		93	69	1735
c	CH_3	CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	91	72	1715
d	$\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	H	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$		80	97	1745, 1725
e	$\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	71	Öl	1730
f	CH_3	C_6H_5	$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$		11	136	1730

Wie für eine exocyclische Doppelbindung am Dreiring zu erwarten^[5], tritt die $\text{C}=\text{N}$ -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 Methylenthiiranen beobachtet^[11], sind der deutlich über die Summe der Kovalenzradien hinausgehende S-C2-Abstand und der besonders kleine Bindungswinkel am Schwefel. Die exocyclische $\text{C}=\text{N}$ -Bindung ist etwas kürzer als in cyclischen Thioimid-säureestern^[7].

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

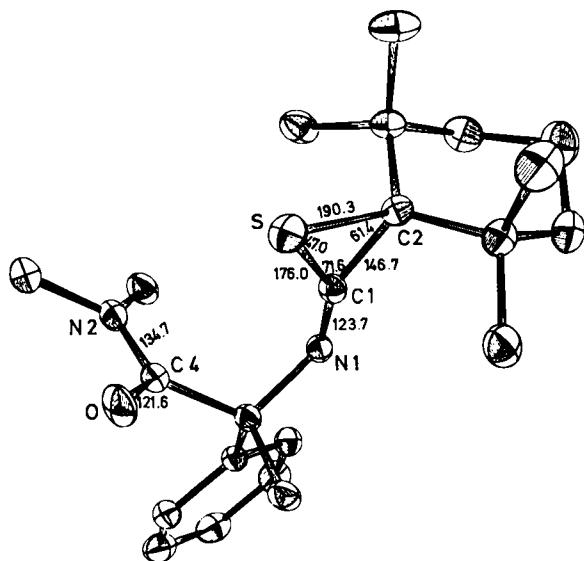


Fig. 1. Molekülstruktur von **4f** im Kristall mit wichtigen Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] (ORTEP-Zeichnung).

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 Schnerring, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1921.
 [7] G. L'abbé, L. Huybrechts, S. Toppet, J.-P. Declercq, G. Germain, M. Van Meersche, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87 (1978) 893; G. L'abbé, L. Huybrechts, J.-P. Declercq, G. Germain, M. Van Meersche, *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 π -Elektronen vollständig delokalisiert, die beiden Kekulé-Strukturen dienen lediglich zur Beschreibung des mesomeriestabilisierten Moleküls. In Cyclobutadien^[1] 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. Irmgartinger, A. Lenz, *Angew. Chem.* 94 (1982) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 437; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1072.

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