

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

[2 + 1]-Cycloadditionen von Inaminen und Indiaminen an Kohlenstoffmonosulfid**

Von Adolf Krebs*, Andreas Gündner, Alexander Senning*, Ejner K. Moltzen, Kenneth J. Klabunde und Michael P. Kramer

Kohlenstoffmonosulfid (CS) wurde in der organischen Synthese bisher wenig verwendet, und zwar hauptsächlich für Einschiebungsreaktionen in S-Cl-Bindungen^[1,2]. Wir berichten über die erste [2 + 1]-Cycloaddition von Alkinen an CS unter Bildung der Cyclopropenthione **2a**, **b** und **5**. Da sich die Resonanzstabilisierung der Bis(dialkylamino)cyclopropenthione^[3] bereits im Übergangszustand der Addition bemerkbar machen sollte, haben wir die besonders elektronenreichen Indiamine **1a**, **b** bzw. das Inamin 1-Diethylamino-1-propin **4** eingesetzt.

Über eine ca. 1 M Lösung von **1a**, **b** oder **4** in Toluol wurde bei -78°C CS geleitet, das aus CS_2 im Entladungsrohr (8000 V) bei 10^{-2} – 10^{-1} Torr erzeugt worden war^[1]. CS_2 konnte durch eine Kühlssalle (-95°C ; bei tieferen Temperaturen friert CS aus) nicht vollständig abgetrennt werden, so daß die Ausbeuten an CS-Addukten durch Reaktion von **1a**, **b** oder **4** mit CS_2 vermindert wurden.

2a wurde in 67proz. Ausbeute (bezogen auf **1a**; $\text{Fp} = 147^{\circ}\text{C}$) erhalten und durch Vergleich mit authenti-

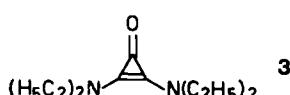


1a: R = CH_3

b: R = C_2H_5

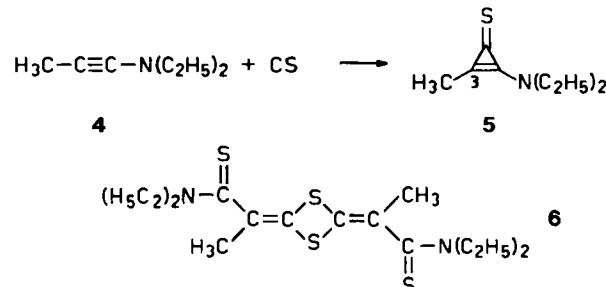
2a: R = CH_3

b: R = C_2H_5



schem Material^[4] identifiziert; **2b** (32%; $\text{Fp} = 49^{\circ}\text{C}$) war mit einer aus dem entsprechenden Cyclopropenon **3**^[5] und P_4S_{10} hergestellten Probe^[6] identisch.

Bei der Umsetzung von CS mit **4** erhielten wir erstmals das Cyclopropenthion **5** (24%; $\text{Fp} = 51$ – 53°C), das spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert wurde^[7]; daneben entstand aus **4** und CS_2 das bekannte Deursin **6**^[8].



Mit Diphenylacetylen wurde nur die Polymerisation von CS beobachtet^[11].

Eingegangen am 16. April 1984 [Z 800]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 5907-90-4 / **1b**: 5323-13-7 / **2a**: 52910-77-7 / **2b**: 91245-97-5 / **4**: 4231-35-0 / **5**: 91295-98-6 / **6**: 91295-99-7 / CS: 2944-05-0.

[1] K. J. Klabunde, M. P. Kramer, A. Senning, E. K. Moltzen, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 263.

[2] E. K. Moltzen, A. Senning, M. P. Kramer, K. J. Klabunde, *J. Org. Chem.* **49** (1984), im Druck.

[3] S. hierzu: Z. Yoshida, *Top. Curr. Chem.* **40** (1973) 47.

[4] Z. Yoshida, H. Konishi, H. Ogoshi, *Isr. J. Chem.* **21** (1981) 139.

[5] C. Wilcox, R. Breslow, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3241.

[6] In Analogie zu Herstellung von Diphenylcyclopropenthion nach Y. Kitahara, M. Funamizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **37** (1964) 1897. – **2b**: MS: m/z 212 (M^+ , 100%); $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3CN): δ = 1.25 (t, 12 H, CH_3), 3.28 (q, 8 H, CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, CD_3CN): δ = 14.68 (CH_3), 46.67 (CH_2), 133.32 (olef. C), 133.58 (C=S); IR (KBr): 1890 cm^{-1} .

[7] **5**: MS: m/z 155 (M^+ , 63%); $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.20 (t, 3 H, CH_3), 1.30 (t, 3 H, CH_3), 2.16 (s, 3 H, CH_3-C_3), 3.28 (q, 2 H, CH_2), 3.47 (q, 2 H, CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): δ = 9.43 (CH_3-C_3), 13.79, 14.58 (CH_3), 46.53, 46.71 (CH_2), 128.56, 151.76 (olef. C), 161.27 (C=S); IR (KBr): 1840 cm^{-1} .

[8] A. Senning, R. G. Hazell, *Sulfur Lett.* **2** (1984), im Druck.

Homocyclobutadiene und Cyclopropene durch Reaktion eines stabilen Cyclobutadiens mit Diazoverbindungen**

Von Uwe-Josef Vogelbacher, Philipp Eisenbarth und Manfred Regitz*

Bicyclo[2.1.0]pentene („Homocyclobutadiene“) werden durch Bestrahlung von 1,3-Cyclopentadienen hergestellt; sie sind thermisch instabil und gehen bereits bei Raumtemper-

[*] Prof. Dr. A. Krebs, A. Gündner
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Lektor fil. lic. A. Senning, E. K. Moltzen
Kemisk Institut, Aarhus Universitet
DK-8000 Aarhus C (Dänemark)

Prof. Dr. K. J. Klabunde, M. P. Kramer
Department of Chemistry, Kansas State University
Manhattan, KS 66506 (USA)

[**] Chemie des Kohlenstoffmonosulfids in Lösung, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: [2].

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. U.-J. Vogelbacher, Dr. P. Eisenbarth
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Synthesen mit Cyclobutadienen, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: M. Regitz, P. Eisenbarth, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1991.