

[18] Im ersten Fall sind K_{ab} und K_{dc} Gleichgewichtskonstanten. Im zweiten Fall sind K_{ab} und K_{dc} zusammengesetzte Größen, die mit den Gleichgewichtskonstanten K_{mn} , $m, n = A-D$ der Tautomerbildung, in folgender Weise zusammenhängen:

$$K_{ab} = K_{AC}(1 + K_{CD})/(1 + K_{AD}); \quad K_{dc} = K_{AD}(1 + K_{BD})/(1 + K_{AC}).$$

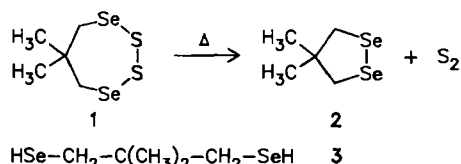
[19] Eine Unterscheidung der beiden Möglichkeiten durch zweidimensionale Spindiffusionsexperimente wie im Fall von 5,14-Dihydro-6,8,15,17-tetramethyl-5,9,14,18-tetraazadibenzo[*a,h*]cyclotetradecen (Tetramethyldibenzotetraaza[14]annulen) [10] ist Gegenstand zukünftiger Untersuchungen.

5,5-Dimethyl-1,2-dithia-3,7-diselenacycloheptan – eine lagerfähige Quelle für Dischwefel, S₂**

Von Max Schmidt* und Udo Görl

Singulett-Sauerstoff, ¹O₂, kennt man im Prinzip schon recht lange; seine Reaktivität ist intensiv untersucht worden^[1,2]. Das Interesse an Reaktionen von S₂ ist erst viel später erwacht^[3,4]. 1984 konnten Steliou et al. erstmals S₂ durch eine zur ¹O₂-Gewinnung aus Triphenylphosphazonid analoge Methode darstellen und mit Dienen abfangen^[5]. Kürzlich hat Steliou nun berichtet, daß 2,2'-Dibenzoylbiphenyl mit Bis(trimethylsilyl)sulfid und Bortrichlorid 2,2'-Bis(thiobenzoyl)biphenyl liefert, das bei 80–130°C spontan unter C-C-Verknüpfung S₂ abspaltet und 9,10-Diphenylphenanthren bildet^[6,7].

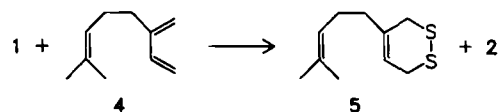
Vor kurzem haben wir die ersten organosubstituierten Chalkogenketten des Typs R–Se–S–Se–R synthetisiert und untersucht^[8]. Die offenkettigen Verbindungen eignen sich nach unserer Erfahrung nicht als Quelle für S₂. Dagegen liefert das cyclische 5,5-Dimethyl-1,2-dithia-3,7-diselenacycloheptan **1** bei der thermischen Zersetzung unter Ringverengung 4,4-Dimethyl-1,2-diselenacyclopentan **2** und S₂.



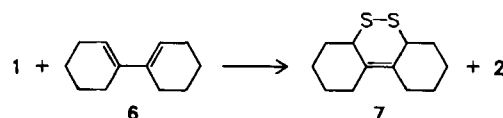
1 läßt sich präparativ aus 2,2-Dimethyl-1,3-propandiyldi(*p*-toluolsulfonat) darstellen^[9], das mit Natriumdiselenid in **2** überführt wird. **2** kann mit unterphosphoriger Säure (Phosphinsäure)^[10] zu 2,2-Dimethylpropan-1,3-diselenol **3** reduziert werden. Daraus erhält man mit S₂Cl₂ unter HCl-Abspaltung den Ring **1** in 70% Ausbeute als hellgelben Feststoff. **1** ist luftstabil und in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich. Für beliebig langes Lagern sollte **1** bei –15 bis –20°C aufbewahrt werden, da es sich bei Raumtemperatur sehr langsam zu **2** und S₂ zersetzt (das naturgemäß in S₈ übergeht).

Die ¹H-NMR-spektroskopisch einfach zu verfolgende thermische Ringverengung unter Spaltung zweier Selen-Schwefel-Bindungen und Neubildung einer Selen-Selen-Bindung verläuft in siedendem Toluol erst innerhalb von sechs Tagen vollständig, in siedendem Chlorbenzol dagegen bereits innerhalb von 90–240 min. In Abwesenheit geeigneter Abfangreagentien wird S₂ – neben **2** – als S₈ isoliert. Die Wahl des Reaktionsmediums und damit der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer hängt von der

(wohl nicht immer wünschenswert hohen) thermischen Stabilität der S₂-Addukte ab, die sich mit den eingesetzten ungesättigten Verbindungen bilden. Hier wird nur über Versuche zum eindeutigen Nachweis von S₂ durch Addition an die vier 1,3-Diene **4**, **6**, **8** und **10** in siedendem Chlorbenzol berichtet; es ist anzunehmen, daß die Ausbeuten durch Variation von Reaktionszeit und -temperatur verbessert werden können.

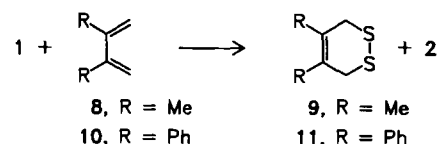


Beim Zerfall von **1** in Gegenwart von Myrcen **4** erhielten wir 4-(4-Methyl-3-pentenyl)-3,6-dihydro-1,2-dithiin **5**, das als antibakterieller Wirkstoff kürzlich aus Bier isoliert wurde^[7].



Bei der Umsetzung von 1,1'-Bicyclohexenyl **6** mit **1** entsteht in 100 min in 48% Ausbeute 1,2,3,4,5,6,7,8,10a-Decahydro-9,10-dithiaphenanthren **7** als hellgelbes Öl. In Toluol beträgt die Ausbeute nach 6 d nur 23%.

Aus 2,3-Dimethyl-1,3-butadien **8** und **1** isolierten wir in 48% Ausbeute 4,5-Dimethyl-3,6-dihydro-1,2-dithiin **9** als gelbes Öl. Analog erhielten wir das Diphenylderivat **11** aus **10** in 54% Ausbeute.



Eine Synthese von reinem **1**, das anstelle der beiden Methyl- zwei Phenylgruppen enthält, ist uns bisher wegen der thermischen Instabilität bei Raumtemperatur noch nicht gelungen. **3**, Phenyl statt Methyl, gibt das gewünschte Produkt bei der Umsetzung mit S₂Cl₂ nur im Gemisch mit Schwefel und dem schwefelfreien Fünfring. Setzt man Myrcen **4** zu, läßt sich das S₂-Addukt zwar spektroskopisch nachweisen, nicht aber in ausreichender Menge isolieren.

1 liefert mit den cyclischen 1,3-Dienen 1,3-Cyclohexadien, 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1,3-cyclohexadien und 1,4-Diphenyl-1,3-cyclopentadien in siedendem Chlorbenzol wieder quantitativ **2**; daneben entstehen aber Schwefel und Schwefelwasserstoff sowie Benzol bzw. 1,2,3,4,5-Pentaphenylbenzol. Das Cyclopentadienderivat, bei dem eine Aromatisierung nicht möglich ist, polymerisiert.

Arbeitsvorschriften

2: 20.04 g (49.5 mmol) 2,2-Dimethyl-1,3-propandiyldi(*p*-toluolsulfonat) [**9**] werden portionsweise in eine Na₂Se₂-Lösung (hergestellt aus 14.0 g (177 mmol) Se, 4.20 g (111 mmol) NaBH₄ und 300 mL Ethanol [**11**]) gegeben und 72 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration wird die rote Lösung mit 200 mL H₂O versetzt und mit 250 mL CHCl₃ extrahiert. Trocknen über MgSO₄, Abziehen des Lösungsmittels und Reinigen des roten Öls durch Säulenchromatographie (Kieselgel 400 × 25 mm, Raumtemperatur, Petrolether 30–75°C, *R_F* = 0.17, N₂-Überdruck) liefert 7.9 g reines **2** (70%). ¹H-NMR (60 MHz, CS₂, TMS int.): δ = 1.31 (s, 6H), 3.10 (s, 4H). Korrekte Elementaranalyse.

3: 7.9 g (35 mmol) **2** werden mit 10 mL 50proz. H₃PO₃ in 200 mL Diethylen-glycol auf 70–80°C erwärmt. Nach 45 min wird die farblos gewordene Lösung mit 100 mL O₂-freiem H₂O versetzt und das Gemisch bei Normaldruck abdestilliert. Aus dem zweiphasigen Destillat nimmt man **3** in CS₂ auf und

*] Prof. Dr. M. Schmidt, Dr. U. Görl

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

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

trocknet diese Phase über MgSO_4 . Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleiben 6.36 g (79%) **3** als farbloses, übelriechendes Öl zurück. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CS_2 , TMS int.): $\delta = -0.9$ (t, 2 H, $J_{\text{HCN}} = 8$ Hz); 1.06 (s, 6 H); 2.57 (d, 4 H). Korrekte Elementaranalyse.

1: 5.54 g (24.1 mmol) **3** und 3.24 g (24.1 mmol) S_2Cl_2 werden in je 50 mL CS_2 gelöst, auf -78°C abgekühlt und aus entsprechend gekühlten Tropftrichtern unter Rühren gleichzeitig in 200 mL -78°C kaltes CS_2 getropft. Zur entstehenden gelben Lösung werden auf einmal 4.82 g (48.2 mmol) Triethylamin gegeben. Nach Filtration bei -78°C und Abziehen des Lösungsmittels bei $-40^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr verbleibt ein gelbes Öl, das säulenchromatographisch (wie bei **2**) gereinigt wird ($R_f = 0.33$). 4.92 g (70%) reines **1** vom Fp = $50-51^\circ\text{C}$ fallen als gelber Feststoff an. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CS_2 , TMS int.): $\delta = 1.10$ (s, 6 H), 3.50 (s, 4 H). Korrekte Elementaranalyse.

5: 2.34 g (8.27 mmol) **1** und 1.13 g (8.27 mmol) **4** werden in 15 mL Chlorbenzol 90 min unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen, und das zurückbleibende rote Öl wird säulenchromatographisch (wie bei **2**) in fünf Fraktionen zerlegt (unumgesetztes **4**: $R_f = 0.75$; **5**: $R_f = 0.64$; unumgesetztes **1**: $R_f = 0.33$; **2**: $R_f = 0.17$; mit wenig **1** und **2** vermengtes **5**: $R_f = 0.26$). Hochdruckchromatographische Trennung der letztgenannten Fraktion ergibt 0.66 g (40%) reines **5** als hellgelbes Öl. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 1.60$ (s, 3 H); 1.68 (s, 3 H); 2.06 (s, 4 H); 3.03–3.33 (m, 4 H); 5.07 (m, 1 H); 5.72 (m, 1 H). Korrekte Elementaranalyse.

7: 2.145 g (7.34 mmol) **1** und 1.19 g (7.34 mmol) **6** werden wie bei der Darstellung von **5** behandelt und aufgearbeitet. Ausbeute 742 mg (48%) **7** als hellgelbes Öl. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 0.67-1.03$ (m); 1.06–2.06 (m). Korrekte Elementaranalyse.

9: 2.76 g (9.43 mmol) **1** und 2.50 g (30.3 mmol) **8** werden in siedendem Chlorbenzol 4 h umgesetzt. Danach wird überschüssiges **8** mit dem Lösungsmittel bei Normaldruck abdestilliert. Säulenchromatographie (wie bei **2**) und anschließende Hochdruckflüssigkeitschromatographie liefern 675 mg (48%) reines **9** als hellgelbes Öl. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CS_2 , TMS int.): $\delta = 1.72$ (s, 6 H), 3.11 (s, 4 H).

11: 5.40 g (18.44 mmol) **1** und 3.80 g (18.44 mmol) **10** werden in 30 mL Chlorbenzol 90 min wie bei **5** behandelt; nach Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum liefert die Säulenchromatographie 2.68 g (54%) reines **11** als farblosen Feststoff vom Fp = 102°C . $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , TMS int.): $\delta = 3.67$ (s, 4 H); 7.10–7.25 (m, 10 H). Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 24. April,
veränderte Fassung am 21. Mai 1987 [Z 2221]

- [1] W. Adam, *Chem. Unserer Zeit* 15 (1981) 190.
- [2] H. H. Wasserman, R. W. Murray: *Singlet Oxygen*, Academic Press, New York 1979.
- [3] R. Jahn, U. Schmidt, *Chem. Ber.* 108 (1975) 630.
- [4] D. L. Smith, *Diss. Abstr. Int.* B37 (1977) 6141.
- [5] K. Steliou, Y. Gareau, D. N. Harpp, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 799.
- [6] K. Steliou, P. Salama, D. Drodeur, Y. Gareau, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 926.
- [7] *Chem. Eng. News* 65 (1987) Nr. 6, S. 23.
- [8] U. Görl, *Dissertation*, Universität Würzburg 1987.
- [9] F. Drahowzal, D. Klamann, *Monaish. Chem.* 82 (1951) 464.
- [10] M. Schmidt, H. D. Block, *Chem. Ber.* 103 (1970) 3348.
- [11] I. Kuwajima, M. Shimizu, H. Urabe, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 837.

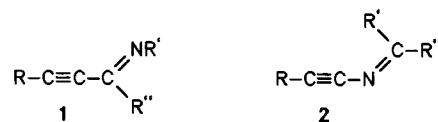
Erste Synthese von *N*-Methylen-inaminen (2-Aza-but-1-en-3-inen)**

Von Ernst-Ulrich Würthwein* und Reinhard Weigmann

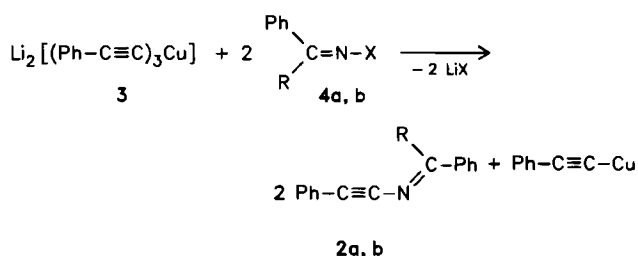
Inamine sind hochreaktive Schlüsselsubstanzen für die Synthese einer Vielzahl acyclischer und heterocyclischer Verbindungen^[1]. Imine (Iminoalkine), bei denen statt der NH_2 -Gruppe eine $\text{C}=\text{N}$ -Funktion an eine CC -Dreifachbindung gebunden ist, bilden zwei isomere Substanzklassen, von denen bislang nur die der Propargylenamine **1** (1-Aza-but-1-en-3-ine) untersucht worden ist^[2]; die isomeren *N*-Methylen-inamine **2** (2-Aza-but-1-en-3-ine) waren unseres Wissens unbekannt. Wir berichten nun über einen

einfachen Zugang zu beiden Verbindungsklassen, ausgehend von Alkynylcupraten und Iminderivaten.

Die Zielmoleküle **2** lassen sich am günstigsten aus Alkin-Nucleophilen und Imin-Elektrophilen darstellen. Die



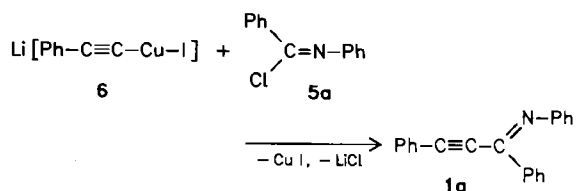
umgekehrte Strategie – Alkin-Elektrophile und Imin-Nucleophile – führt im Gegensatz zur gebräuchlichen Inamin-Synthese^[1] nur in geringer Ausbeute zu den Verbindungen **2**; meist überwiegt die oxidative Kupplung zweier Alkine zu Bisalkinen. Als geeignetste Alkin-Nucleophile erwiesen sich die Alkynylcuprate vom Typ **3**^[3,4]. Als Reaktionspartner werden Imine mit elektrophilen Eigenschaften des Stickstoffatoms benötigt. *N*-Halogenalkylenamine verfügen über solche Reaktivität, neigen jedoch stark zu Nebenreaktionen. Bessere Ausbeuten können mit Oximestern **4** der Arensulfonsäuren^[5] erzielt werden, die bei tiefen Temperaturen hinreichend stabil sind.



a: R = Ph, X = $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(p)$; b: R = CH_3 , X = $\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$

Nach Umsetzung in Diethylether bei 20°C können die neuen Verbindungen **2a** und **2b** als gelbe bzw. orange Feststoffe isoliert werden, die an Luft einige Stunden stabil sind^[6]. In den IR-Spektren (KBr) findet man bei 2170 bzw. 2180 cm^{-1} die $\text{C}\equiv\text{C}$ - und bei 1540 bzw. 1560 cm^{-1} die $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungsbande. Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen (25.15 MHz, CDCl_3 , Standard TMS) der drei C-Atome der $\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{C}$ -Einheit von **2a** betragen $\delta = 94.33$, 91.98 bzw. 177.52 und lassen somit keine sonderlich starke Wechselwirkung (Polarisierung) zwischen Alkin- und Iminteil des Moleküls erkennen. – Nach dem gleichen Verfahren lassen sich auch Alkyl-, Cycloalkyl- und Silyl-substituierte Verbindungen **2** darstellen, die jedoch meist instabiler als **2a** und **2b** sind.

Zur sicheren analytischen Abgrenzung der neuen Verbindungen **2** von den Isomeren **1**, die z.B. durch eine Beckmann-Umlagerung des Oximesters **4** zum Imidsäurederivat **5** und anschließender Kupplung mit **3** hätten entstanden sein können^[7], synthetisierten wir auch ein Propargylenamin **1**. In Analogie zu einer Vorschrift von Bourgain und Normant^[2a] wurde die stabile Verbindung **1a** durch Umsetzung von *N*-Phenylbenzimidoylchlorid **5a** mit dem Alkynylcuprat **6** erhalten (46%)^[8]. Mit dem Cuprat **3** beträgt die Ausbeute an **1a** sogar ca. 60%; als Nebenprodukt konnte 1,4-Diphenylbutadiin identifiziert werden.



[*] Prof. Dr. E.-U. Würthwein, Dipl.-Chem. R. Weigmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Orléansring 23, D-4400 Münster

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