

- [18] Im ersten Fall sind K_{ab} und K_{de} Gleichgewichtskonstanten. Im zweiten Fall sind K_{ab} und K_{de} zusammengesetzte Größen, die mit den Gleichgewichtskonstanten K_m , $m, n = A-D$ der Tautomerenbildung, in folgender Weise zusammenhängen:
 $K_{ab} = K_{AC}(1 + K_{CD})/(1 + K_{AB})$; $K_{de} = K_{AH}(1 + K_{BD})/(1 + K_{AC})$.

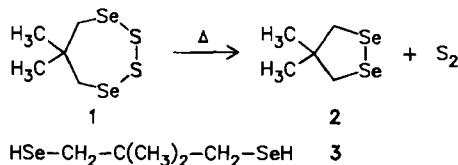
[19] Eine Unterscheidung der beiden Möglichkeiten durch zweidimensionale Spindiffusionsexperimente wie im Fall von 5,14-Dihydro-6,8,15,17-tetra-methyl-5,9,14,18-tetraazadibenzo[*a,h*]cyclotetradecen (Tetramethyl-dibenzotetraaza[14]annulen) [10] ist Gegenstand zukünftiger Untersuchungen.

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

Von Max Schmidt* und Udo Görle

Singulettssauerstoff, ${}^1\text{O}_2$, kennt man im Prinzip schon recht lange; seine Reaktivität ist intensiv untersucht worden^[1, 2]. Das Interesse an Reaktionen von S_2 ist erst viel später erwacht^[3, 4]. 1984 konnten Steliou et al. erstmals S_2 durch eine zur ${}^1\text{O}_2$ -Gewinnung aus Triphenylphosphanozonid 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 S_2 abspaltet und 9,10-Di-phenylphenanthren bildet^[6, 7].

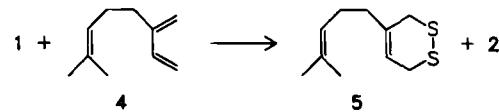
Vor kurzem haben wir die ersten organosubstituierten Chalkogenketten des Typs R-Se-S-S-Se-R synthetisiert und untersucht^[8]. Die offenkettigen Verbindungen eignen sich nach unserer Erfahrung nicht als Quelle für S₂. Dagegen liefert das cyclische 5,5-Dimethyl-1,2-dithia-3,7-diselenacycloheptan 1 bei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



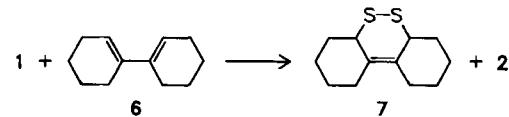
1 lässt sich präparativ aus 2,2-Dimethyl-1,3-propandiyl-di(*p*-toluolsulfonat) darstellen^[9], das mit Natriumdiselenid in **2** überführt wird. **2** kann mit unterphosphoriger Säure (Phosphinsäure)^[10] zu 2,2-Dimethylpropan-1,3-diselenol **3** reduziert werden. Daraus erhält man mit S_2Cl_2 unter 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 $-20^\circ C$ aufbewahrt werden, da es sich bei Raumtemperatur sehr langsam zu **2** und S_2 zersetzt (das naturgemäß in S_8 übergeht).

Die $^1\text{H-NMR}$ -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 Abspargungsreagentien wird S_2 – neben **2** – als S_8 isoliert. Die Wahl des Reaktionsmediums und damit der Reaktionstemperatur und der Reaktionsdauer hängt von den

(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.

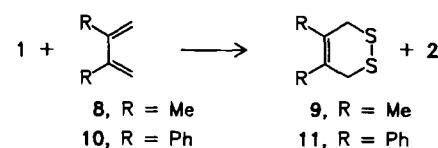


Beim Zerfall von **1** in Gegenwart von Myrcen **4** erhielten wir **4-(4-Methyl-3-pentenyl)-3,6-dihydro-1,2-dithiin 5**, das als antibakterieller Wirkstoff kürzlich aus Bier isoliert wurde^[7].



Bei der Umsetzung von 1,1'-Bicyclohexenyl 6 mit 1 entsteht in 100 min in 48% Ausbeute 1,2,3,4,5,6,7,8,8a,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 S_2Cl_2 nur im Gemisch mit Schwefel und dem schwefelfreien Fünfring. Setzt man Myrcen 4 zu, lässt sich das S_2 -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-propanediyl-di(*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, 6 H), 3.10 (s, 4 H). Korrekte Elementaranalyse.

3: 7.9 g (35 mmol) **2** werden mit 10 mL 50proz. H_3PO_2 in 200 mL Diethyleneglycol auf 70–80°C erwärmt. Nach 45 min wird die farblos gewordene Lösung mit 100 mL O_2 -freiem H_2O versetzt und das Gemisch bei Normaldruck abdestilliert. Aus dem zweiphasigen Destillat nimmt man **3** in CS_2 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. 1H -NMR (60 MHz, CS_2 , TMS int.): $\delta = -0.9$ (t, 2 H, $J_{HCS} = 8$ 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 $-78^\circ C$ abgekühlt und aus entsprechend gekühlten Tropftrichtern unter Röhren gleichzeitig in 200 mL $-78^\circ C$ kaltes CS_2 getropft. Zur entstehenden gelben Lösung werden auf einmal 4.82 g (48.2 mmol) Triethylamin gegeben. Nach Filtration bei $-78^\circ C$ und Abziehen des Lösungsmittels bei $-40^\circ C / 10^{-3}$ Torr verbleibt ein gelbes Öl, das säulenchromatographisch (wie bei 2) gereinigt wird ($R_F = 0.33$). 4.92 g (70%) reines 1 vom $F_p = 50-51^\circ C$ fallen als gelber Feststoff an. 1H -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: $R_F = 0.75$; S_8 : $R_F = 0.64$; 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. 1H -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. 1H -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. 1H -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 farbloses Feststoff vom $F_p = 102^\circ C$. 1H -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. B* 37 (1977) 6141.
- [5] K. Steliou, Y. Gareau, D. N. Harpp, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 799.
- [6] K. Steliou, P. Salama, D. Drodor, 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, *Monatsh. 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

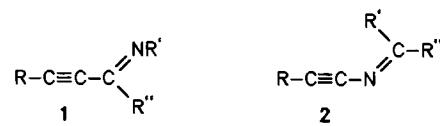
Inamine sind hochreaktive Schlüsselsubstanzen für die Synthese einer Vielzahl acyclischer und heterocyclischer Verbindungen^[1]. Inimine (Iminoalkine), bei denen statt der NH_2 -Gruppe eine $C=N$ -Funktion an eine CC-Dreifachbindung gebunden ist, bilden zwei isomere Substanzklassen, von denen bislang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

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

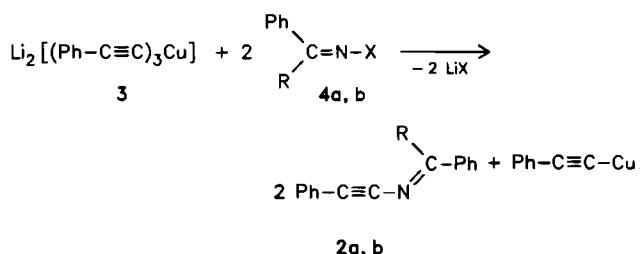
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

einfachen Zugang zu beiden Verbindungsklassen, ausgehend von Alkinylcupraten 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 geeignete Alkin-Nucleophile erwiesen sich die Alkinylcuprate 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 Arensulfosäuren^[5] erzielt werden, die bei tiefen Temperaturen hinreichend stabil sind.



a: R = Ph, X = $OSO_2C_6H_4CH_3(p)$; b: R = CH_3 , X = $OSO_2C_6H_5$

Nach Umsetzung in Diethylether bei $20^\circ C$ 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 $C=C$ - und bei 1540 bzw. 1560 cm^{-1} die $C=N$ -Valenzschwingungsbande. Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen (25.15 MHz, $CDCl_3$, Standard TMS) der drei C-Atome der $C\equiv C-N=C$ -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 entstehen sein können^[7], synthetisierten wir auch ein Propargylidenamin 1. In Analogie zu einer Vorschrift von Bourgain und Normani^[2a] wurde die stabile Verbindung 1a durch Umsetzung von N-Phenylbenzimidoylchlorid 5a mit dem Alkinylcuprat 6 erhalten (46%)^[8]. Mit dem Cuprat 3 beträgt die Ausbeute an 1a sogar ca. 60%; als Nebenprodukt konnte 1,4-Diphenylbutadiin identifiziert werden.

