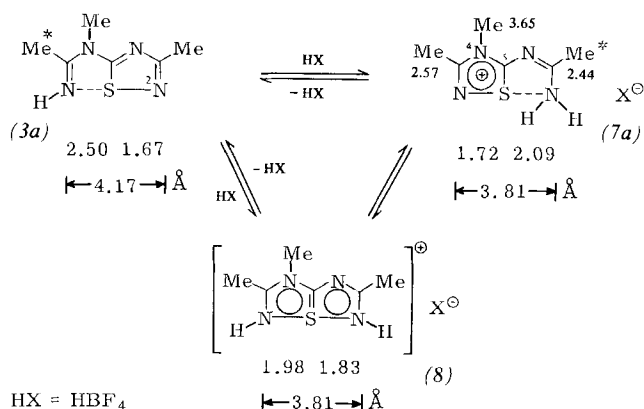


die N...S- und N—S-Bindungslängen von 2.500 bzw. 1.688 Å beweisen die intramolekulare Wechselwirkung zwischen N und S.

Überraschenderweise verläuft die Salzbildung der Basen (3a) unter Bindungswechsel. So hat das Tetrafluoroborat von (3a) bzw. (3c) die Struktur (7a) bzw. (7c), wie aus der Fernkopplung mit dem NH-Proton abgeleitet wurde* (die Gruppe mit den koppelnden Protonen ist durch ein Sternchen markiert). Dieser Strukturvorschlag wird durch den Befund gestützt, daß die Protonen der drei analogen Methylgruppen in den Tetrafluoroboraten (7a), N-Methyl-(7a) und N,N-Dimethyl-(7a)^[8] praktisch gleiche NMR-Signale ergeben (δ -Werte, in [D₆]-Dimethylformamid ([D₆]-DMSO), Me₄Si intern). Bei Zusatz überschüssiger Trifluoressigsäure (TFA) zu (3a) und N-Methyl-(3a) in CDCl₃ treten die gleichen chemischen Verschiebungen für die analogen Methylprotonen wie in (7a) bzw. N-Methyl-(7a) auf. Daß (7a) ein Salz mit konjugiertem Thiadiazolium-Ion ist, geht aus der Rotverschiebung und Hyperchromie im UV-Spektrum von (7a) im Vergleich zum Spektrum der Base (3a) hervor. N-Methyl-(7a) verhält sich ähnlich.



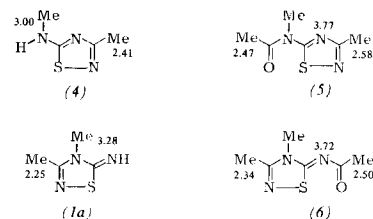
Beim Zusatz der halbmolaren Menge TFA in CDCl₃/[D₆]-DMSO bei 34°C zur Base (3a) wurden drei Methylsignale gefunden, die zwischen denen von (3a) und (7a) lagen. N-Methyl-(3a) ging unter den gleichen Bedingungen zur Hälfte in N-Methyl-(7a) über (acht Methylsignale). Dieser Befund deutet auf ein sich schnell einstellendes Gleichgewicht zwischen (3a) und (7a). Auch die lineare Beziehung zwischen der chemischen Verschiebung der Me*-Protonen in (3a) und der Menge der zugesetzten TFA stützt diese Schlußfolgerung.

Der Bindungswechsel läßt sich dadurch erklären, daß (3a) an N-2^[6b] protoniert wird und das 3a⁴⁺-Thia-1,3,4,6-tetraazapentalenium-tetrafluoroborat (8) bildet, das durch Prototropie in das thermodynamisch stabilere (7a) übergeht. Die schnelle Gleichgewichtseinstellung wird durch Deprotonierung mit restlichem (3a) und/oder X⁻ bewirkt.

Zum Schluß sollen die Bindungslängen besprochen werden. In (3a) (siehe Abb. 1) und N,N'-Dimethyl-(8)^[9] sind sie durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt worden. Die N—S-Bindungslänge in (7a) wurde nach den Angaben für ein Isothiazoliumsalz mit analoger Struktur zu 1.72 Å geschätzt^[10]. Die S...N-Bindungslänge in (7a) ergibt sich zu 2.09 Å, wenn man annimmt, daß der Abstand NSN in den einfach positiv geladenen Verbindungen (7a) und (8) übereinstimmt. Das Schwefelatom sollte sich also schnell entlang der N—S...N-Bindung bewegen, und zwar höchstens um 0.78 Å [4.17 - (1.72 + 1.67)] und mindestens um 0.26 Å [3.81 - (1.72 + 1.83)], wahrscheinlich um ca. 0.40 Å.

Eingegangen am 15. September 1978,
in gekürzter Fassung am 30. Januar 1979 [Z 132]

- [1] a) N. Lozac'h, Adv. Heterocycl. Chem. 13, 161 (1971); E. Klingsberg, Q. Rev. Chem. Soc. 23, 537 (1969); b) A. Hordvik, L. J. Suethre, Isr. J. Chem. 10, 239 (1972); J. E. Oliver, R. T. Brown, J. Org. Chem. 39, 2228 (1974).
[2] a) K. Akiba, M. Ochiuni, T. Tsuchiya, N. Inamoto, Tetrahedron Lett. 1975, 459; K. Akiba, T. Tsuchiya, N. Inamoto, ibid. 1976, 1877; K. Akiba, T. Tsuchiya, M. Ochiuni, N. Inamoto, ibid. 1975, 455; b) M. Baudy, A. Robert, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 912.
[3] J. Goerdeler, Chem. Ber. 87, 57 (1954); J. Goerdeler, W. Roth, ibid. 96, 534 (1963).
[4] L. A. Lee, J. W. Wheeler, J. Org. Chem. 37, 348 (1972); R. N. Butler, Can. J. Chem. 51, 2315 (1972).
[5] ¹H-NMR-Daten der Referenzverbindungen (4), (1a), (5) und (6) (δ -Werte, CDCl₃, Me₄Si intern):

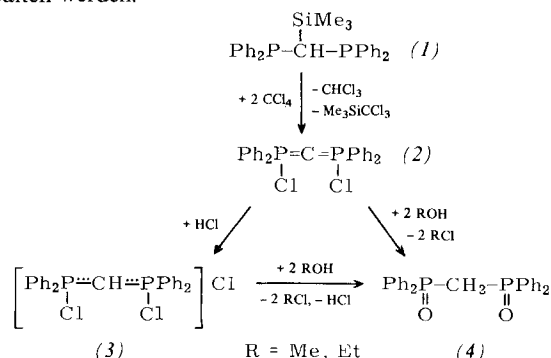


- [6] a) K. Akiba, T. Tsuchiya, N. Inamoto, K. Onuma, N. Nagashima, A. Nakamura, Chem. Lett. 1976, 723; b) K. Akiba, T. Tsuchiya, N. Inamoto, K. Yamada, H. Tanaka, H. Kawazura, Tetrahedron Lett. 1976, 3819.
[7] P. Oxley, M. W. Partridge, W. F. Shori, J. Chem. Soc. 1947, 1110.
[8] (7a), Fp = 144.5–146.0°C; N-Methyl-(7a): Fp = 116.5–118.0°C, N-Me: δ = 3.07 (d, J = 4.2 Hz); N,N-Dimethyl-(7a): Fp = 133.0–134.0°C, N-Me: δ = 3.38.
[9] K. Akiba, S. Arai, F. Iwasaki, Tetrahedron Lett. 1978, 4117.
[10] A. Hordvik, K. Julsham, Acta Chem. Scand. 26, 343 (1972).

Bis(chlordiphenylphosphorandiyl)methan^[1]

Von Rolf Appel und Karl Waid^[*]

P-Halogensubstituierte „Carbodiphosphorane“ kommen als Bausteine für die Synthese theoretisch interessanter Phosphor-Kohlenstoff-Ringsysteme in Betracht^[2]. Nach dem einseitig halogenierten (Chlordiphenylphosphorandiyl)(triphenylphosphorandiyl)methan^[3] ist jetzt auch das symmetrische Bis(chlordiphenylphosphorandiyl)methan (2) leicht zugänglich geworden. Es entsteht durch Einwirkung von Tetrachlormethan auf Trimethylsilylmethylenbis(diphenylphosphan) (1), wobei (Trichlormethyl)trimethylsilan und Trichlormethan abgespalten werden.



Der gelbe Feststoff (2) reagiert mit Chlorwasserstoff unter 1:1-Addition zum Salz (3), das mit Alkoholen durch doppelte Arbuzov-Umlagerung und Abspaltung von Alkylchlorid das Bis(diphenylphosphinoyl)methan (4)^[4] bildet. Das Dioxid (4) ist auch direkt aus (2) und Alkohol erhältlich.

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. K. Waid
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Arbeitsvorschrift

Zu 4.6 g (10 mmol) (1)^[5] in 15 ml wasserfreiem Dichlormethan gibt man 4.6 g (30 mmol) CCl₄. Die Lösung färbt sich schnell gelb und erwärmt sich. Nach 50 min wird die braune Lösung bei vermindertem Druck eingeeengt. Dabei fällt schlagartig ein gelber Feststoff aus. Man gibt 40 ml Pentan zu, filtriert, wäscht mit 10 ml Pentan und trocknet: Ausbeute: 4.1 g (90%) C₂₅H₂₀Cl₂P₂ (2), Zp=150°C; M⁺ bei m/e=452; ³¹P{H}-NMR (C₆H₆/C₆D₆, H₃PO₄ ext.): δ=+20.7 (s); ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ=7–8.5 (m).

Eingegangen am 14. November 1978 [Z 141]

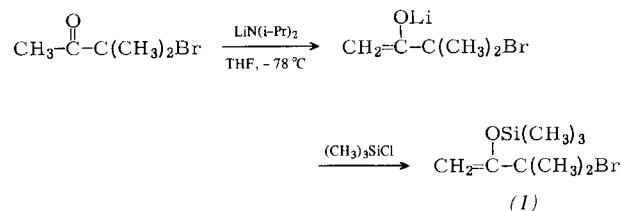
- [1] 15. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. – 14. Mitteilung: R. Appel, G. Erbelding, Tetrahedron Lett. 1978, 2689.
 [2] R. Appel, F. Knoll, H. D. Wihler, Angew. Chem. 89, 415 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 402 (1977).
 [3] R. Appel, H. D. Wihler, Chem. Ber. 111, 2054 (1978).
 [4] J. J. Richard, K. E. Burke, J. W. O'Laughlin, C. V. L. Banks, J. Am. Chem. Soc. 83, 1722 (1961).
 [5] R. Appel, K. Geisler, H. F. Schoeler, Chem. Ber., im Druck.

3-Brom-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1-buten – ein neues Cycloadditionsreagens^[1]

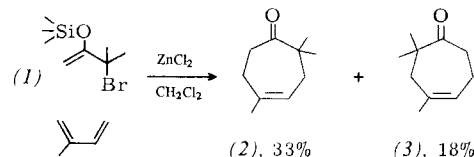
Von Hideki Sakurai, Akihiko Shirahata und Akira Hosomi^[*]

Wir fanden, daß 3-Brom-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1-buten (1) in guter Ausbeute aus 3-Brom-3-methyl-2-butanon erhalten werden kann und ein nützliches Reagens für die Synthese sieben- bzw. fünfgliedriger cyclischer Ketone aus 1,3-Dienen bzw. Olefinen ist.

(1) bildet mit 1,3-Dienen in Dichlormethan in Gegenwart von Zinkchlorid Cycloheptenone, d.h. [3+4]-Cycloaddukte,



in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten (Tabelle 1). Mit Isopren (Versuch Nr. 4) konnten Karahanaenon (2)^[2] und sein



Regioisomer (3) erhalten werden. Daneben entstanden mit Isopren und mit 1,3-Butadien in geringeren Ausbeuten auch [3+2]-Cycloaddukte.

Mit Styrolderivaten bildeten sich [3+2]-Cycloaddukte als Hauptprodukte (Tabelle 1). Beispielsweise ergab 2-(p-Methylphenyl)-1-propen (Versuch Nr. 7) das aromatische Sesquiterpen (±)-α-Cuparenon (4)^[3] und sein Regioisomer (5). Auch hier war Zinkchlorid der beste der geprüften Katalysatoren.

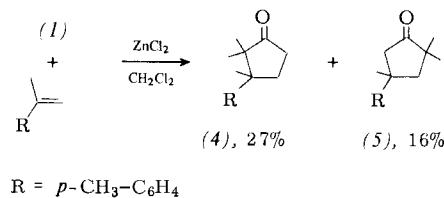


Tabelle 1. Cycloaddition von 3-Brom-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1-buten (1) an 1,3-Diene und Olefine in Gegenwart von Zinkchlorid in wasserfreiem Dichlormethan. Von allen Produkten wurden korrekte Analysenwerte sowie passende NMR-, IR- und Massenspektren erhalten.

Nr.	(1) (mmol)	Dien oder Olefin (mmol)	Reaktionsbedingungen (RT = Raumtemp.)	Produkte Ausb. [%] [a]
1	(5)	(20)	-78°C → RT, 1 h dann RT, 30 min	97
2	(5)	(10)	-78°C → RT, 1.5 h dann RT, 20 min	54
3	(5)	(35)	-78°C → RT, 1 h dann RT, 1 h	26 + 14
4	(5)	(20)	-78°C, 30 min dann RT, 20 min	(2) 33 [b] + (3) 18 + 6
5	(5)	(20)	-78°C → RT, 1 h dann RT, 1 h	60
6	(1)	(1.5)	-78°C → RT, 30 min dann RT, 30 min	10 + 40
7	(1)	(2)	-78°C → RT, 1 h dann RT, 1 h	(5) 16 + (4) 27

[a] Isolierte Ausbeuten: nur zum Teil optimiert. [b] Die relativen Ausbeuten an sieben- und fünfgliedrigen Verbindungen wurden durch GLC ermittelt. Die Ausbeuten an (2) und (3) wurden NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit authentischem Material bestimmt.

[*] Prof. Dr. H. Sakurai, Dipl.-Chem. A. Shirahata, Dr. A. Hosomi
 Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University
 Sendai 980 (Japan)

[3+4]- sowie [3+2]-Cycloadditionen unter Verwendung von α,α'-Dibromketonen mit Zink/Kupfer^[4] oder Carbonylsenverbindungen^[5] als Katalysator sowie unter Verwendung