

Die Verbindungen **3** wurden durch Elementaranalysen, IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie Massenspektren charakterisiert^[10]. Die Röntgen-Strukturanalyse von **3c** beweist die Richtigkeit der Zuordnungen^[11] (Abb. 1).

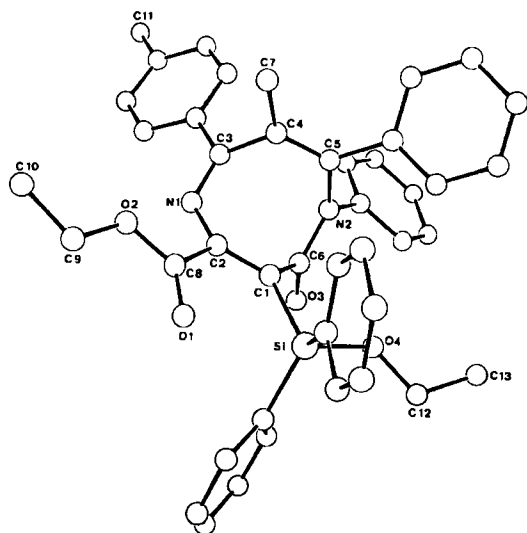
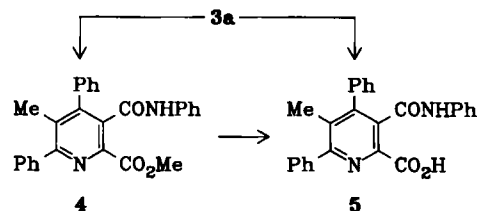


Abb. 1. Struktur von **3c** im Kristall [11].

Die Heterocyclen **3** lagern sich in saurer und basischer Lösung unter Desilylierung in die entsprechenden Pyridine um. **3a** ergab bei Raumtemperatur mit Trifluoressigsäure (Molverhältnis 1:2) in Chloroform (48 h) oder mit Iodwasserstoffsäure in Benzol (6 h), das heißt mit Reagentien, die die Protodesilylierung von Vinylsilanen hervorgerufen^[12], quantitativ den Ester **4** ($\text{Fp} = 196\text{--}198^\circ\text{C}$). Die Ringverengung von **3a** fand auch unter den Bedingungen der normalen Esterhydrolyse statt (KOH, EtOH, Rückfluß, 5 h), wobei die Säure **5** ($\text{Fp} = 180\text{--}182^\circ\text{C}$) über das Kaliumsalz erhalten wurde; auch **4** ließ sich zu **5** hydrolyisieren.



Die hier beschriebene Synthese eröffnet einen leichten Zugang zu 1,5-Diazocin-2(1H)-onen **3**, die unseres Wissens noch nicht beschrieben worden sind^[13]. Analoge Perhydroderivate liegen in den Homalin-Alkaloiden vor^[14]; substituierte 3,4-Dihydro-1,5-benzodiazocin-2(1H)-one sollen biologisch aktiv sein^[15].

Eingegangen am 9. September,
veränderte Fassung am 15. November 1985 [Z 1455]

- [1] a) S. Cheng, A. T. Lupo, Jr., F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7696; b) M. Komatsu, H. Ohgishi, S. Takamatsu, Y. Oshiro, T. Agawa, *Angew. Chem.* 94 (1982) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 213; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 483; c) M. Komatsu, S. Takamatsu, M. Uesaka, S. Yamamoto, Y. Oshiro, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 2691; d) D. L. Boger, *Tetrahedron* 39 (1983) 2869.
[2] H. Hoberg, J. Barluenga, *Synthesis* 1970, 142.
[3] a) J. Barluenga, M. Tomás, V. Rubio, V. Gotor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 675; b) J. Barluenga, J. Jardón, V. Rubio, V. Gotor, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1379; c) J. Barluenga, J. F. López-Ortiz, M. Tomás, V. Gotor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1981, 1891; d) J. Barluenga, J. Jardón, F. Palacios, V. Gotor, *Synthesis* 1985, 309.

- [4] a) E. C. Colvin: *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London 1981; b) W. P. Weber: *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer, New York 1983; c) Z. N. Parnes, G. I. Bolostova, *Synthesis* 1984, 991.
[5] a) I. Fleming in D. Barton, W. P. Ollis (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1979, S. 592; b) R. J. P. Corriu, V. Huynh, J. J. E. Moreau, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1887; c) R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, M. Pataud-Sat, *Organometallics* 4 (1985) 623.
[6] a) F. Z. Basha, J. F. De Bernardis, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5271; b) A. Shanzer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 327; C. H. Yoder, J. J. Zuckerman, *Chem. Commun.* 1966, 694.
[7] *Arbeitsvorschrift*: Zu einer Lösung von 5 mmol **1** in 12 mmol Et_3N wurde unter Argon langsam eine Lösung von 6 mmol Cl_3SiPh_2 in 20 mL Benzol gegeben. Die Mischung wurde etwa 12 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert (Et_3NHCl) und mit 6 mmol Acetylendicarbonsäureester 24 h auf 60°C erhitzt. Nach Hydrolysisieren mit 80 mL 2 N H_2SO_4 wurde mit Ether extrahiert und eingengt; Säulenchromatographie (Silicagel, Hexan-Ether 2:1) und Umkristallisation (Hexan-Chloroform) ergaben reine Diazocine **3**. Die Diazasiline **2** konnten vor dem Zusatz des Esters durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation aus Hexan-Chloroform isoliert werden.
[8] Azabutadiene **1** reagieren mit Acetylendicarbonsäureestern; J. Barluenga, S. Fustero, V. Gotor, *Synthesis* 1975, 191.
[9] Addition einfacher Silylamine an Acetylendicarbonsäureester siehe T. A. George, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* 14 (1968) 327.
[10] Die spektralen Daten der Verbindungen **2** sind in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur, doch zeigt das Massenspektrum nicht den Molekülpeak. Die Struktur **2** wird durch den Befund gestützt, daß die Verbindungen mit 3 N KOH oder Sulfinylnchlorid zu Azabutadienen **1** bzw. zu den bekannten 1,2,6-Thiadiazin-S-oxiden [**3c**] reagieren.
[11] **3c**, Pbca, $a = 11.3282(5)$, $b = 19.536(1)$, $c = 34.015(1)$ Å, $Z = 8$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.19$ g cm^{-3} , $\mu(\text{CuK}\alpha) = 8.71$ cm^{-1} , Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; 8684 gemessene Reflexe, davon 5298 mit $I \geq 2\sigma(I)$; $R = 0.056$, $R_w = 0.072$ für 451 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51567, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[12] a) T. H. Chan, W. Mychajlowski, B. S. Ong, D. N. Harpp, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1526; b) T. H. Chan, I. Fleming, *Synthesis* 1979, 761.
[13] 1,5-Diazocinsynthesen siehe F. A. L. Anet, J. A. Moore in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 681.
[14] a) L. Crombie, R. C. F. Jones, A. R. Mat-Zin, S. Osborne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 960; b) H. H. Wasserman, G. D. Berger, *Tetrahedron* 39 (1983) 2459.
[15] a) A. V. Bogatskii, S. A. Andronati, T. A. Voronina, V. V. Danilin, L. N. Nerobkova, *Khim.-Farm. Zh.* 14 (1981) 45; b) H. Ott, US-Pat. 3.577.557 (9. Dez. 1966); *Chem. Abstr.* 75 (1971) 49158 v.

Stabile Selenocarbonyl-ylide**

Von Rudolf Allmann, Franz-Josef Kaiser, Magda Krestel und Gunther Seitz*

Geeignet „push-pull“ substituierte Carbonyl-ylide^[1,2] oder Thiocarbonyl-ylide^[3] haben eine zur Isolierung ausreichende Stabilität und konnten während der letzten zehn Jahre eingehend untersucht werden. Isolierbare Selenocarbonyl-ylide waren dagegen bisher unbekannt^[4]. Wir berichten über Synthesen und charakteristische Eigenschaften erster, stabiler Verbindungen dieses Typs mit Cyclopropenyl- und Bis(methylen)- oder Bis(imino)cyclopropanid-Funktionen als stabilisierenden Termini.

Wie wir fanden, ist die Selenfunktion in den aus den Cyclopropenylselenidaten **6** und Natriumhydrogenselenid gut zugänglichen Diaminocyclopropenselenonen **1**^[5] ausreichend nucleophil, um Triethylamin aus den Zwitterionen **2**^[6] oder **3**^[7] zu verdrängen. Zur Synthese von **4a** [Aus-

* Prof. Dr. G. Seitz, Apotheker F.-J. Kaiser
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg
Prof. Dr. R. Allmann, M. Krestel
Fachbereich Geowissenschaften der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

beute 84%, Fp=178°C (Zers.)] genügt einstündiges Erhitzen in wasserfreiem Dichlormethan bis zur Beendigung der Triethylaminentwicklung; die Synthese von **5c** [Ausbeute 85%, Fp=230°C (Zers.)] gelingt durch einstündige Reaktion in siedendem Ethanol. Die gewünschten Selenocarbonyl-ylide **4** und **5** fallen nach Abkühlen der Reaktionslösung als farblose bis blaßbeige, an der Luft stabile Kristalle aus und können aus Nitromethan umkristallisiert werden. **4c** [Fp=207°C (Zers.)] ließ sich in 52prozent. Ausbeute auf einem zweiten Weg gewinnen. Dazu wurde **2** mit frisch vorbereitetem Natriumhydrogenselenid in das Salz **7**^[8] übergeführt, das mit dem Salz **6c**^[9] glatt zum Selenocarbonyl-ylid **4c** reagiert.

Die Konstitutionen **4** und **5** werden durch Elementaranalyse und Spektren (Tabelle 1) gestützt. Die Zuordnung der Signale in den besonders aussagekräftigen ¹³C-NMR-Spektren gelingt durch Vergleich mit den Daten der ebenfalls neuen, selenverbrückten Dreiringverbindungen **8** und **9**. Das Dikation-Perchlorat **8a** läßt sich (neben **8c**) aus **6c** und **1a** als Produkt einer Symmetrisierungsreaktion gewinnen^[10] [Ausbeute 22%, Fp=233°C (Zers.) aus CH₃CN/Ether]. Das schwerlösliche Natriumsalz des Dianions **9** entsteht durch Umsetzung von **7** mit **2** [Ausbeute 50%, Fp>300°C, aus CH₃CN/CHCl₃]. **8c** und **9** sind gegenüber **4c**, der zwitterionischen Kombination beider Dreiringderivate, thermodynamisch instabil: Beim Erhitzen der Salze **8c** und **9** in Acetonitril erhält man **4c** (Ausbeute 42%) neben einer bisher nicht identifizierten gelben Substanz. Bemerkenswert ist, daß die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte für den kationischen bzw. den anionischen Terminus z. B. von **4a** nahezu mit denen im Dikation von **8a** bzw. im Dianion von **9** übereinstimmen (Tabelle 1). Das Auftreten von je zwei Si-

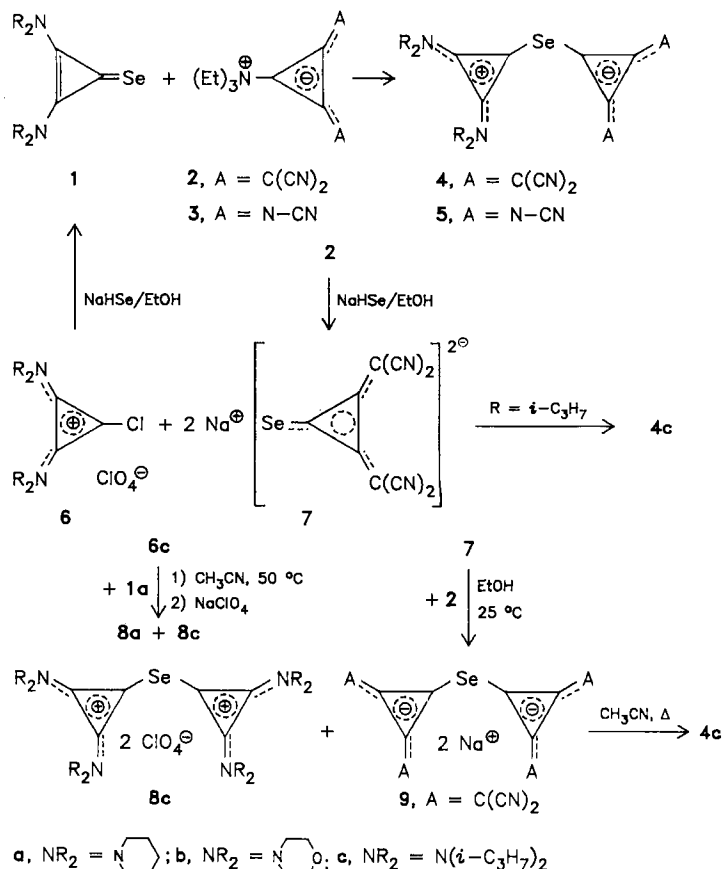
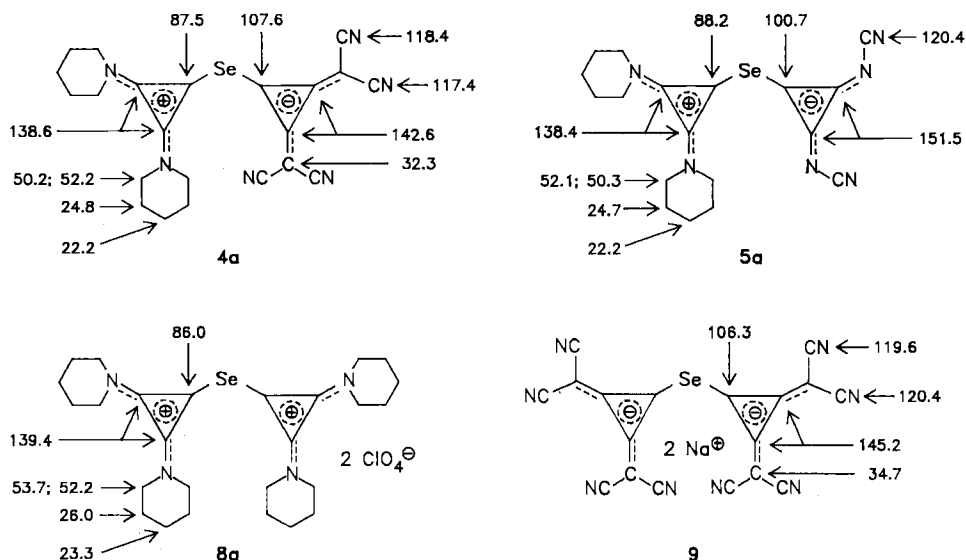


Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **4a**, **5a**, **8a** und **9**. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] (C₃=Dreiring); UV: λ_{max} [nm] (lg ϵ); ¹³C-NMR (25 MHz, **4a** und **5a** in [D₆]DMSO, **8a** in CD₃CN, ¹³C-NMR-Signale des Solvens als Standard, **9** in D₂O, Dioxan ext.): δ -Werte.

Verb.	IR	UV
4a	2205, 2190 (CN), 1905, 1830, 1605, 1455 (C ₃)	332 sh (3.93), 287 (4.54)
5a	2160 (CN), 1910, 1840, 1610, 1440 (C ₃)	237 (4.49), 312 (3.67)
8a	1900, 1595 (C ₃)	272 (4.18)
9	2215, 2200 (CN), 1835, 1440 (C ₃)	287 (4.78), 343 (4.10)



gnalen für die Nitril-C-Atome und die zum Piperidin-N α -ständigen C-Atome in **4a** weist auf eine Rotationshinderung und damit auf eine hohe Bindungsordnung der entsprechenden Bindungen an *beiden* Dreiringen hin.

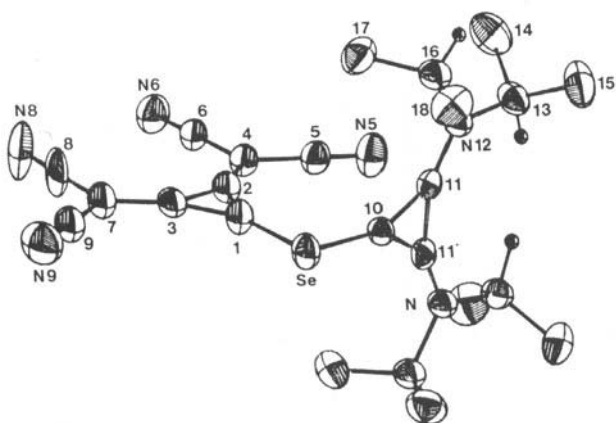


Abb. 1. Struktur von **4c** im Kristall. $Pnma$, $a = 15.919(3)$, $b = 13.050(3)$, $c = 11.927(3)$ Å, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.334 \text{ g cm}^{-3}$ (mit $4\text{H}_2\text{O}$ in der Elementarzelle), 2014 Reflexe, $R = 0.067$, $R_w = 0.075$. Die Methylwasserstoffatome (alle in Staffelform) wurden nicht gezeichnet. Die Spiegelebene verläuft durch die Atome Se, C1–10 und N5, 6, 8, 9 sowie zwischen C11–C11' etc. Die Schwingungsellipsoide (außer für H) entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 I. Gegenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51666, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

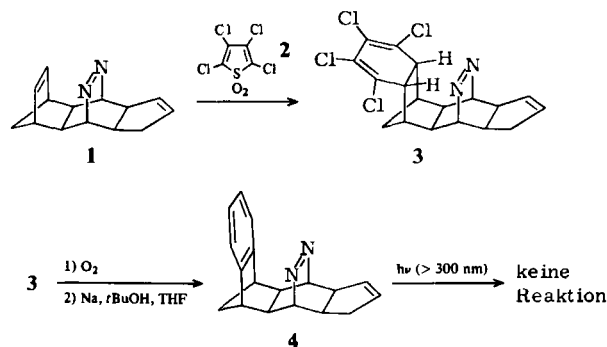
Die Struktur von **4c** wurde röntgenographisch bestimmt (Abb. 1). Danach liegt der planare anionische Terminus in einer Spiegelebene. Der nahezu ebene kationische Terminus ist senkrecht dazu angeordnet und wird von der Spiegelebene halbiert. Beide Dreiringe enthalten eine lange und zwei kurze Bindungen^[11]; die Bindungen zu den Ringsubstituenten sind durch einen hohen Doppelbindungsanteil ($n \approx 1.5$) charakterisiert. Der CSeC-Bindungswinkel beträgt 92.8° , die beiden C–Se-Bindungen differieren mit 1.88 und 1.90 Å nur geringfügig. Dem entspricht eine $C_{\text{sp}}\text{–Se}$ -Bindungsordnung von $n \approx 1.0$.

Eingegangen am 25. September 1985 [Z 14'0]

Laticyclische 1,5-Konjugation zwischen parallel angeordneten, benachbarten Azo- und Phenylengruppen**

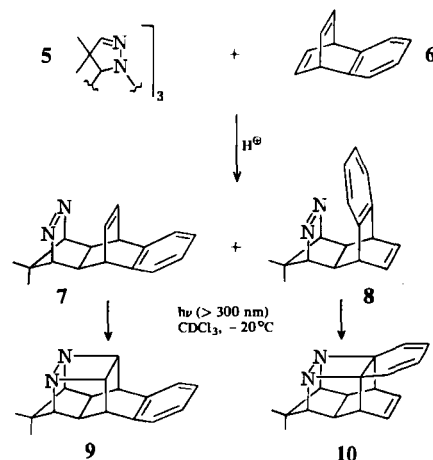
Von Karin Beck und Siegfried Hünig*

Seit Auffinden des ersten Systems **1** mit parallel angeordneten, benachbarten $\text{C}=\text{C}/\text{N}=\text{N}$ -Bindungen^[1] mit analysierter^[2] laticyclischer 1,5-Konjugation^[3] wurden allgemeine Synthesen entwickelt, um mit cyclischen Azinen als elektronenarmen Dienen durch $[4+2]$ -Cycloadditionen verwandte Systeme aufzubauen^[4]. Dabei zeigte sich, daß die Größe des Ringes (Fünfring (5), Sechsring (6)), über den die π -Brücken gespannt sind, keinen Einfluß auf die glatte $[2+2]$ -Photocyclisierung zu Diazetidinen mit Käfigstruktur hat^[1a,5]. Dies gilt für $\text{C}=\text{C}(5)/\text{N}=\text{N}(6)$ (z. B. **1**), $\text{C}=\text{C}(6)/\text{N}=\text{N}(6)$, $\text{C}=\text{C}(5)/\text{N}=\text{N}(5)$ und, wie **7** zeigt, auch für $\text{C}=\text{C}(6)/\text{N}=\text{N}(5)$ (weitere Beispiele^[6]). Wir prüften nun, ob bei Ersatz der Etheno- durch eine *o*-Phenylenbrücke in diesen Systemen eine bisher nicht bekannte $[6+2]$ -Photocyclisierung unter Beteiligung der Azobrücke stattfindet.



Wir teilen hier das erste positive Ergebnis mit^[7]. Die gewünschte *o*-Phenylenbrücke kann mit einem der Cycloaddenden (hier Benzobarrelen **6**) oder durch nachträgliche Umwandlung der Doppelbindung in einen Benzolring eingeführt werden.

Das trimere 4,4-Dimethyl-4*H*-pyrazol **5** reagiert unter Protonenkatalyse^[4] mit **6** zu einem 4:1-Gemisch der Ad-



[1] E. P. Janulis, Jr., A. J. Arduengo, III, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5979, zit. Lit.

[2] Zusammenfassungen: R. Huisgen, *Angew. Chem.* **89** (1977) 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 572; K. N. Houk, N. G. Rondan, C. Santiago, C. J. Gallo, R. W. Gandour, G. W. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1504.

[3] Zusammenfassung: F. Duus in N. Jones (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1979, S. 406.

[4] A. G. Schultz, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 3466, diskutiert ein Selenocarbonyl-ylid als Zwischenstufe einer Organoselen-Photoreaktion; M. P. Cava, L. E. Saris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 617, formulieren ein Selenazolone mit einer Selenocarbonyl-ylid-Grenzformel.

[5] Z. Yoshida, H. Konishi, H. Ogoshi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 359.

[6] T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 610.

[7] B. Gerecht, G. Offermann, G. Seitz, *Synthesis* **1982**, 726.

[8] G. Seitz, F.-J. Kaiser, unveröffentlicht.

[9] Z. Yoshida, Y. Tawara, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2573; vgl. auch R. Weiss, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3295.

[10] Selenverbrückte Dikationen vgl. G. Maas, B. Singer, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3659.

[11] Vgl. G. Maas, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 3038.

[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. K. Beck
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert.