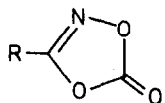
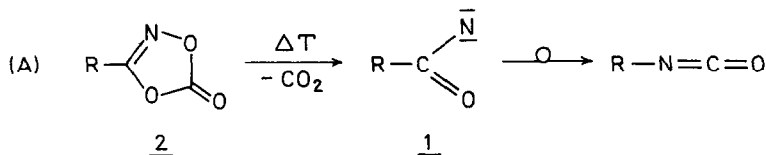


siert (8). Die Verbindungen 2 zeichnen sich durch eine charakteristische Doppelbande im IR-Spektrum zwischen 1820-1875/cm aus.

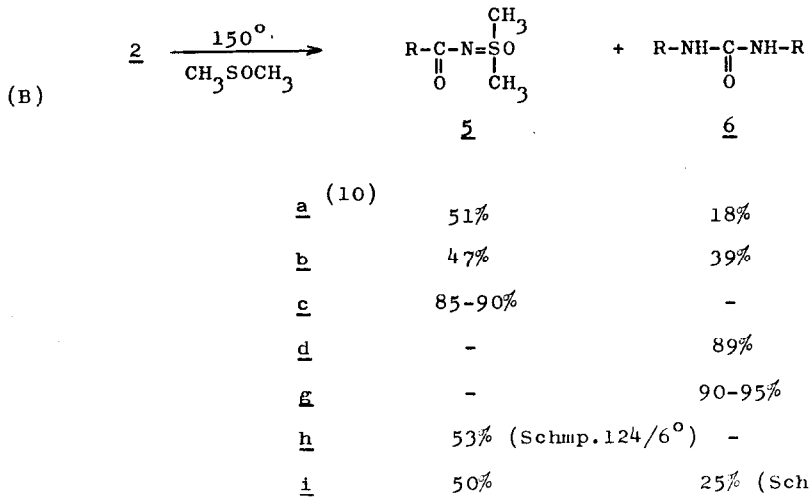
	Verb.	R =	% Reinausb.	Schmp. °C
 <p style="text-align: center;"><u>2</u></p>	<u>2a</u>	C ₆ H ₅	90	61-62
	<u>b</u>	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	56	79-81
	<u>c</u>	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	69	146-148 (Zers.)
	<u>d</u>	o-CH ₃ -C ₆ H ₄	76	51
	<u>e</u>	o-OH-C ₆ H ₄	88	120
	<u>f</u>	o-CH ₃ O-C ₆ H ₄	51	67-68
	<u>g</u>	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	83	82-83
	<u>h</u>	C ₆ H ₅ -CH=CH	56	87-89
	<u>i</u>	m-CH ₃ O-C ₆ H ₄	84	58-59

Bei 130-150° verliert 2a rasch quantitativ CO₂ und geht in Phenylisocyanat über (99% als N,N'-Diphenylharnstoff). Die Umsetzung ist in Gleichung (A)

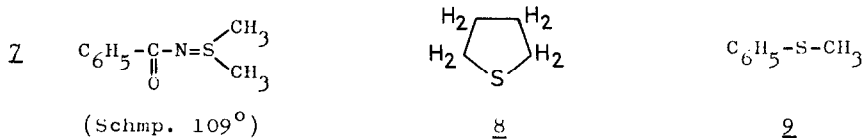


über die hypothetische Zwischenstufe des Acylazens 1 formuliert. Führt man die Thermolyse in wasserfreiem Dimethylsulfoxyd durch, so lassen sich die N-Acylsulfoximine 2 neben den Harnstoffen 6 (hydrolytische Aufarbeitung) in guten Reinausbeuten fassen (Formelschema (B)). Bei Raumtemperatur ist dagegen 2a in Dimethylsulfoxyd 4 Monate stabil, es bildet sich kein 5a. o-Methylgruppen verhindern das Entstehen der Sulfoximine 2 (Beispiel 2d und 2g).

Die Sulfoximine 2 sind formal die 1:1-Addukte aus den elektrophilen Acylazenen 1 und dem nucleophilen Dimethylsulfoxyd. N-Acylsulfoximine wurden erstmals von L. Horner und A. Christmann (9) bei der Photolyse von Acylaziden in Dimethylsulfoxyd erhalten; bei der Thermolyse im gleichen Solvens war dagegen kein 2 abfangbar.

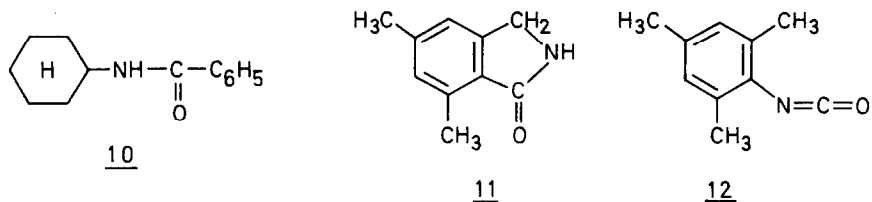


Die Photolyse (11) von 2a in wasserfreiem Dimethylsulfid lieferte 34% Sulfimin 7 neben 21% Benzamid (nach Destillation der Mutterlaugen); da 7 beim Erhitzen Benzamid liefert, könnte ein Teil des isolierten Säureamids 7 entstammen. Durch Oxydation mit KMnO_4 in Aceton geht 7 in 5a über (18%).



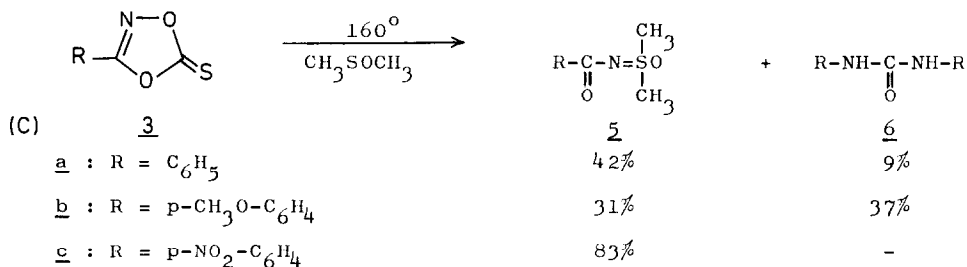
Die Photolyse (11) bzw. Thermolyse (150-160°, 2 Stdn.) von 2a in 8 lieferte zu 52 bzw. 69% Benzamid; Sulfimine analog 7 waren nicht faßbar. Es besteht die Möglichkeit, daß zumindest ein Teil des Benzamids bei der destillativen Aufarbeitung entsteht. Erhitzt man dagegen 2a in 9 auf 150-160°, so kommt es nicht zur H-Übertragungsreaktion; man isoliert zu 82% 6a, Benzamid läßt sich nicht nachweisen.

Die Bestrahlung (11) von 2a in reinstem Cyclohexan verläuft rasch unter CO_2 -Freisetzung. Als weitere Reaktionsprodukte entstehen N-Cyclohexyl-benzamid 10 (8%) und 80% 6a (nach hydrolytischer Aufarbeitung). Die Photolyse (11) von 2g führt in Essigsäuremethylester zu 41% 11 und 42% 12 (Reinausbeuten).

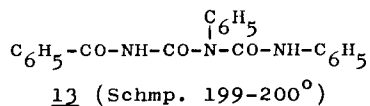


Die skizzierten Umsetzungen lassen sich über das Acylazen 1 formulieren (Abfangreaktionen mit Dimethylsulfoxyd oder Dimethylsulfid, H-Übertragungsreaktionen, Einschleibsreaktion in CH-Bindungen). Inwieweit auch die als Harnstoffe 6 isolierten Isocyanate einer Umlagerung des Acylazens 1 oder einer direkten Umwandlung aus 2 entstammen, versuchen wir in weiteren Untersuchungen zu klären. Auch die Frage, ob aus dem Zerfall der Heterocyclen 2 primär Nitriloxide hervorgehen, die sich sekundär in Acylazene umlagern, bedarf noch der Prüfung; für die Photoreaktion des Mesito-nitriloxids wurde eine solche Umwandlung jüngst diskutiert (12). Bei der Thermolyse von 2 in Dimethylsulfoxyd konnten keine Furoxan-Derivate isoliert werden.

Analog 2 verhalten sich auch die aus Hydroxamsäuren mit Thiophosgen leicht zugänglichen Heterocyclen 3 (Reinprodukte 3a: 93%, Schmp. 49-50°; 3b: 87%,



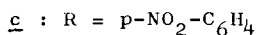
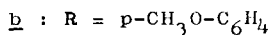
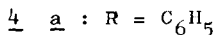
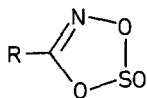
Schmp. 93-95°; 3c: 74%, Schmp. 95-96.5°. Charakteristische IR-Doppelbande zwischen 1260-1315/cm). Das Zerfallsschema (C) bei der Thermolyse in Dimethylsulfoxyd entspricht völlig dem der Gleichung (B). In p-Cymol als H-Donator kommt es bei der Pyrolyse von 3a zur H-Übertragung; man isoliert neben 8% Dicymyl und 25% Benzamid 20% einer Verbindung, der laut Elementaranalyse Konstitution 13



zukommen dürfte. 13, eine 2:1-Additionsverbindung von Phenylisocya-

nat und Benzamid, erhält man in 85-proz. Ausbeute auch direkt aus den Komponenten.

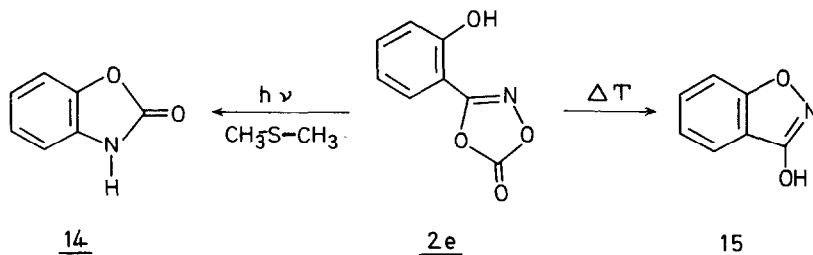
Die schwefelhaltigen Heterocyklen 4a - 4c sind aus den zugrundeliegenden Hydroxamsäuren mit Thionylchlorid zugänglich (Reinprodukte 4a: 84%, Schmp.



35°; 4b: 73%, Schmp. 45-47°; 4c: 78%, Schmp. 126-128° (Zers.). Charakteristische starke Absorption bei 1240-1260/cm) und nur unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß zu handhaben. Spezielle Heterocyklen des Typs 4, abgeleitet von der Salicylhydroxamsäure, wurden jüngst erstmalig von H. Böshagen beschrieben (13).

Bei der Zersetzungstemperatur von 4a oder 4b konnten bislang noch keine "Azen"-Abfangprodukte gefaßt werden. So lieferte die Thermolyse von 4a in Dimethylsulfoxyd (festes CaCO₃ als Bodenkörper) nur 6a (78% nach hydrolytischer Aufarbeitung). Die Pyrolyse von 4b in Thiophan 8 führte zu 98% 6b.

Auch beim thermolytischen und photolytischen Zerfall von 2e hat man vorerst noch keinen Anhaltspunkt für das Auftreten einer Azen-Zwischenstufe. Die Photolyse in Dimethylsulfid liefert 69% 14, die Thermolyse bei 170-180° in



p-Cymol, Nitrobenzol und Dimethylsulfoxyd dagegen 15 in 85-97 proz. Ausbeute. 15 bildet sich auch glatt aus 2e in wasserfreiem Triäthylamin bei 20° (98%); die analoge Umsetzung wurde auch für 4 (R = o-OH-C₆H₄) beobachtet (13).

Weitere Untersuchungen unter Einbeziehung kinetischer Messungen zum Nachweis reaktiver Zwischenstufen beim Zerfall der Verbindungen 2 - 4 und ähnlich

gebauter Heterocyclen sind im Gang.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der chemischen Industrie und der Max-Buchner-Forschungstiftung danken wir herzlich für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- +) Teilweise vorgetragen auf der Westdeutschen Chemiedozententagung in Saarbrücken, April 1967.
- (1) L. Horner, G. Bauer und J. Döriges, Chem. Ber. 98, 2631 (1965), dort frühere Arbeiten.
- (2) W. Lwowski und R.L. Johnson, Tetrahedron Letters 1967, 891, dort frühere Arbeiten. J. Amer.chem.Soc. 89, 4450 [1967].
- (3) K. Hafner und W. Kaiser, Tetrahedron Letters 1964, 2185, dort frühere Arbeiten.
- (4) D.S. Breslow, T.J. Prosser, A.F. Marcantonio und C.A. Genge, J. Amer. chem. Soc. 89, 2384 (1967), dort frühere Arbeiten.
- (5) R. Huisgen und J.P. Anselme, Chem. Ber. 98, 2998 [1965], dort frühere Arbeiten.
- (6) H. Kwart und A.A. Khan, J. Amer. chem. Soc. 89, 1951 (1967).
- (7) G. Beck, Chem. Ber. 84, 689 (1951).
- (8) Alle neuen Verbindungen gaben bei der Elementaranalyse und Molgewichtsbestimmung korrekte Werte.
- (9) L. Horner und A. Christmann, Chem. Ber. 96, 388 (1963).
- (10) Gleiche Liganden R wie bei Verbindung 2.
- (11) Brenner NK 6/20 der Firma Hanau, Quarzmantel.
- (12) G. Just und W. Zehetner, Tetrahedron Letters 1967, 3389.
- (13) H. Böshagen, Chem. Ber. 100, 957 (1967).