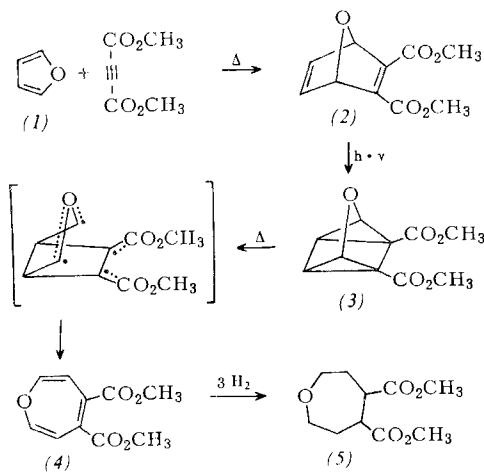


Ein neuer Zugang zum Oxepin-System

Von Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. M. Argüelles  
und Dipl.-Chem. E. Druckrey

Laboratoire de Chimie organique de l'Université de  
Lausanne (Schweiz)

Die durch die Reaktionsfolge (1) → (2) → (3) → (4) schematisierte Bildungsweise des 8- $\pi$ -Elektronen-Systems (4), des 4,5-Dimethoxycarbonyl-oxepins, haben wir erstmals verwirklicht.



Beim portionsweisen Zusatz von insgesamt 21 g (0,29 mol) Furan in die siedende ätherische Lösung von 10 g (0,076 mol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (über 130 Std.) wird das Monoaddukt (2) mit 70 bis 75% Ausbeute gewonnen<sup>[1]</sup>:  $\lambda_{\text{max}}$  in Äther 288 m $\mu$  ( $\epsilon = 1060$ ), 222 m $\mu$  (Schulter,  $\epsilon = 4260$ ). Das NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) zeigt zwei schwach strukturierte Signale bei  $\tau = 2,83$  und  $4,43$  sowie das CH<sub>3</sub>O-Singulett bei  $\tau = 6,24$  (Verhältnis 2:2:6). Im Massenspektrum<sup>[2]</sup> werden im wesentlichen die für den Rückzerafall (2) → (1) zu erwartenden Fragmente beobachtet (m/e = 210, 111, 68 ...).

Bestrahlst man (2) in  $6 \times 10^{-2}$  M ätherischer Lösung ( $-15^{\circ}\text{C}$ , O<sub>2</sub>-frei) mit dem durch Vycor-Glas gefilterten Licht eines Hg-Hochdruckbrenners (Hanau Q 81), so wird es mit 55 bis 60% Ausbeute zu (3) isomerisiert: farblose Kristalle, Fp = 82–83 °C (aus Cyclohexan)<sup>[3]</sup>. Das UV-Spektrum (Äther) zeigt nur Endabsorption ( $\epsilon_{210} \text{ m}\mu = 2950$ ); NMR (CDCl<sub>3</sub>): zwei Dubletts ( $J = 3,5$  Hz) bei  $\tau = 5,12$  und  $7,35$ ; Singulett bei  $\tau = 6,36$  (Verhältnis 2:2:6). Bei Elektronenbeschluß<sup>[2]</sup> ist die Rückisomerisierung zu (2) nur ein untergeordneter Prozeß<sup>[4]</sup>; neben einem sehr intensiven Molekülion (M<sup>+</sup> = 210) wird eine Basisspitze bei m/e = 179 (M – CH<sub>3</sub>O) registriert.

Die Verbindung (3) wandelt sich ab ca. 100 °C ( $t_{1/2}$  bei 108 °C = 48 min; bei 113 °C = 35 min; bei 118 °C = 19 min; E<sub>a</sub> =  $27,6 \pm 2$  kcal/mol; k<sub>0</sub> =  $7,9 \times 10^{13}$ ) in (4) um. Beispielsweise werden 3,4 g (3) in 85 ml Xylool 20 min auf 140 bis 150 °C erhitzt, aus der erkalteten Lösung ca. 10% einer dimeren Verbindung abfiltriert und (4) durch Chromatographie an SiO<sub>2</sub> mit Benzol isoliert: orangefarbenes Öl, Ausbeute: 70 bis 75%,  $\lambda_{\text{max}}$  (Äthanol) = 304 m $\mu$  (Schulter,  $\epsilon = 1400$ ); 269 m $\mu$  ( $\epsilon = 2100$ );  $\nu_{\text{C}=\text{C}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1635$  und  $1575 \text{ cm}^{-1}$ . Das NMR-Spektrum ist deutlich temperaturabhängig<sup>[5]</sup>; bei 30 °C (CCl<sub>4</sub>) setzt es sich zusammen aus zwei Dubletts ( $J = 5,0$  Hz) bei  $\tau = 3,73$  und  $4,94$  und dem CH<sub>3</sub>O-Singulett bei  $\tau = 6,28$ . Kräftige Spitzen im Massenspektrum bei m/e = 210 (M<sup>+</sup>, Basisspitze), 194 (M – O), 179 (M – CH<sub>3</sub>O), 163 (M – O – CH<sub>3</sub>O). Über vorreduziertem PtO<sub>2</sub> nimmt (4) rasch 3 Äquivalente H<sub>2</sub> zu (5) auf (75% Ausbeute),

dessen Struktur durch das Ergebnis der Elementaranalyse sowie IR-, NMR- und massenspektroskopisch gesichert ist. Mit Maleinsäureanhydrid oder Acetylendicarbonsäuredimethylester bildet (4) 1:1-Cycloadditionsprodukte<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 8. August 1966 [Z 328]

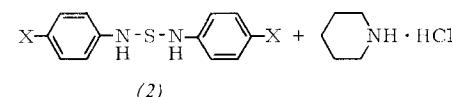
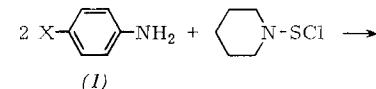
- [1] G. Stork, E. E. van Tamelen, L. J. Friedman u. A. W. Burgstahler, J. Amer. chem. Soc. 75, 384 (1953).
- [2] Die massenspektrometrischen Messungen verdanken wir Herrn Dr. B. Willhalm, Firmenich & Co., Genf (Schweiz).
- [3] S. P. Mannsfeld, Dissertation, Universität Göttingen, 1963.
- [4] Z. Dolejšek, V. Hanuš u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 74, 902 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 598 (1962).
- [5] Vgl. E. Vogel, W. A. Böll u. H. Günther, Tetrahedron Letters 1965, 609; H. Günther, ibid. 1965, 4085.

N-Thioanilin C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N=S als Zwischenprodukt bei der Zersetzung von N,N'-Thiodianilinen

Von Dr. P. Tavs

Shell Grundlagenforschung-Gesellschaft m.b.H.,  
Schloß Birlinghoven/Siegkreis

Durch Zutropfen von Piperidin-N-sulfensäurechlorid<sup>[1]</sup> zu einer Lösung der Aniline (1a)–(1d) in wasserfreiem Äther bei  $-20^{\circ}\text{C}$  wurden die N,N'-Thiodianiline (2a)–(2d) erhalten.



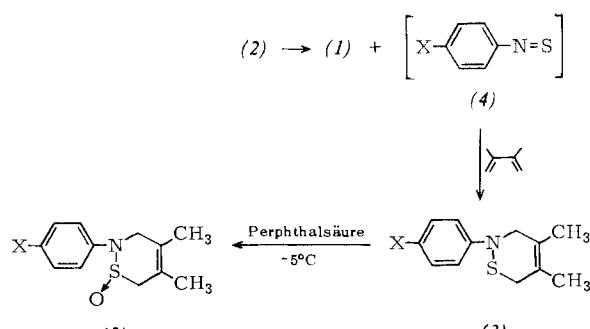
(2) Fp [°C] Ausb. [%]

(a), X=H	Öl	90 (roh)
(b), X=Cl	102–103	53
(c), X=Br	106–108	55
(d), X=NO <sub>2</sub>	208–210	66

Die Verbindungen (2b)–(2d) sind durch ihre Zusammensetzung, IR-Spektren ( $\nu_{\text{N-H}} = 3400$ –3420 cm<sup>-1</sup>) und NMR-Spektren (Tetramethylsilan als innerer Standard, gegenüber (1b)–(1d) unverändertes AB-Spektrum, N–H bei  $\tau = 4,1$  in CS<sub>2</sub>) charakterisiert. Bei  $-15^{\circ}\text{C}$  sind (2a)–(2c) mehrere Monate haltbar. Bei Zimmertemperatur tritt innerhalb von 2 bis 6 Wochen Zersetzung unter Blaufärbung auf. Die Aniline (1a)–(1c) konnten in den Zersetzungspunkten nachgewiesen werden. Verbindung (2d) ist bei Zimmertemperatur stabil.

Erhitzt man die Verbindungen (2a)–(2c) 6 Std. in siedendem überschüssigem Dimethylbutadien, so lassen sich anschließend durch Säulenchromatographie und Destillation die 2-Aryl-4,5-dimethyl-3,6-dihydro-1,2-thiazine (3a)–(3c) isolieren. Als Zwischenprodukte dieser Reaktion nehmen wir die bisher unbekannten Thioaniline (4a)–(4c) an.

Die Verbindungen (3a)–(3c) sind durch ihre Elementarzusammensetzung, IR-Spektren (keine N–H-Valenzschwingerung,  $\nu_{\text{C=C}} = 1650$ –1670 cm<sup>-1</sup>, sehr schwach) und die NMR-Spektren (Signale des aromatischen Teils gegenüber (1) und (2) unverändert, Ringmethylenprotonen bei  $\tau = 6,2$  und 7,2, C–CH<sub>3</sub> bei  $\tau = 8,3$ , verbreiterte Singulets, Flächenverhältnis 2:2:6) charakterisiert. Die Verbindungen (4a) bis (4c) wurden mit Perphthalsäure in die 2-Aryl-4,5-dimethyl-3,6-dihydro-1,2-thiazin-S-oxide übergeführt. Diese stimmten



	(5), Fp [°C]	Ausb. [%]	(3), Kp [°C/0,1 Torr]	Ausb. [%]
(a), X=H	79–80 (Lit. [3] 79–80)	53	103–105	22
(b), X=Cl	150–151	46	117–120	32
(c), X=Br	157–158	58	138–142	41

mit den Produkten überein, die man aus den entsprechenden Thionylanilinen und Dimethylbutadien erhält<sup>[2,3]</sup> (Fp, Misch-Fp, IR-Spektrum).

#### Experimentelle Beispiele:

(1c) → (2c): 34,4 g (0,2 mol) *p*-Bromanilin wurden in 300 ml wasserfreiem Äther bei  $-20^\circ\text{C}$  tropfenweise mit 15,1 g (0,1 Mol) Piperidin-*N*-sulfensäurechlorid versetzt. Sobald die Temperatur danach auf  $0^\circ\text{C}$  angestiegen ist, saugt man das Piperidinhydrochlorid ab und destilliert den Äther bei Zimmertemperatur ab. 34,5 g gelbbrauner Rückstand kristallisiert beim Anreiben; zweimal aus Methylenchlorid umkristallisiert: 20,1 g.

(2a) → (3a): 18,0 g wie oben aus Anilin und Piperidin-*N*-sulfensäurechlorid hergestelltes Rohprodukt, wurde mit 20 ml Dimethylbutadien 6 Std. auf 70 bis  $80^\circ\text{C}$  erwärmt. Der beim Eindampfen verbleibende Rückstand wurde an 850 g Silicagel (Säule 4×90 cm) mit Hexan/Aceton (100:3 v/v) chromatographiert. Die ersten 300 ml enthielten 10,9 g rohes (3a). Dieses wurde in Äther aufgenommen, mit 1-proz. Salzsäure und 1-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, getrocknet, eingedampft und destilliert. Nach einem Vorlauf vom  $K_p = 35$  bis  $103^\circ\text{C}/0,1$  Torr wurden 3,8 g (3a) erhalten.

(3b) → (5b): 3,6 g (0,015 mol) (3b) wurden mit 2,9 g (0,015 mol) Perphthalsäure in 32 ml Äther 2 Std. bei  $-5^\circ\text{C}$  stehen gelassen. Die Lösung wurde mehrmals mit 1-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt, getrocknet und abgedampft. 2,1 g Rückstand kristallisiert beim Anreiben. Zweimal aus Petroläther umkristallisiert: 1,8 g (5b), identisch (Fp, Misch-Fp, IR-Spektrum) mit aus *p*-Chlorsulfinyl-anilin und Dimethylbutadien (20 Std.,  $70^\circ\text{C}$ , 68%) hergestelltem Produkt.

Eingegangen am 12. September 1966 [Z 331]

[1] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart 1958, Bd. 11/2, S. 745.

[2] Zusammenfassung der Reaktion von Sulfinylanilinen: G. Kresze, Angew. Chem. 74, 135 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 89 (1962).

[3] O. Wichterle u. J. Rocek, Chem. Listy 47, 1768 (1953).

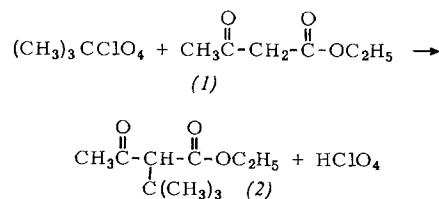
#### Einführung tertiärer Alkylgruppen in CH-acide Verbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. P. Boldt und cand. chem. W. Thielecke<sup>[\*]</sup>

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

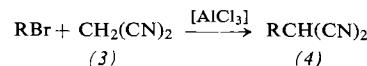
Malonsäuredinitril, Malonester und Acetylacetone lassen sich mit tert.-Butylhalogeniden oder Isobuten unter Lewis-Säure- bzw. Brönsted-Säure-Katalyse direkt tert.-butylieren<sup>[1,2]</sup>. Für Acetessigester (1) erwiesen sich beide Verfahren als präparativ unbrauchbar<sup>[3]</sup>.

Wir erhielten 2-tert.-Butyl-acetessigester (2) mit 68-proz. Ausbeute durch Umsetzung von Acetessigester (1) mit tert.-Butylperchlorat in Nitromethan; auf gleiche Weise ließ sich 2-tert.-Amin-acetessigester darstellen (Ausb. 65%). Die Konstitution von (2) [ $K_p$  (korrig.) =  $210^\circ\text{C}/760$  Torr;  $n_D^{20} = 1,4291$ ]



ist durch Elementaranalyse und NMR-Spektrum [ $\delta = -1,05$  (9, s);  $-1,27$  (3, t,  $J = 7$  Hz);  $-2,13$  (3, s);  $-3,18$  (1, s);  $-4,15$  ppm (2, q,  $J = 7$  Hz)<sup>[4]</sup>] gesichert. Ferner steht das Massenspektrum im Einklang mit dem für 2-Alkylderivate des Acetessigesters ermittelten Fragmentierungsschema<sup>[5]</sup>.

#### An der Reaktion



prüften wir ferner, ob bei säurekatalysierten Alkylierungen CH-acider Verbindungen außer tert.-Butylbromid auch sterisch anspruchsvollere oder stärker zur Eliminierung von Halogenwasserstoff neigende tert.-Alkylhalogenide verwendbar seien. Die Ausbeuten an alkalierten Malonsäuredinitrilen (4) sind in der Tabelle angegeben; die Strukturen sind durch Elementaranalysen und NMR-Spektren gesichert.

	R	Ausb. (%)	<sup>1</sup> H-NMR-Daten [4] $\delta$ (ppm)
(4a)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{CH}_3 \\   &   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}- \\   &   \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array}$	57	$-0,97$ (3, t; $J = 7$ Hz) $-1,20$ (6, s) $-1,61$ (2, q; $J = 7$ Hz) $-3,52$ (1, s)
(4b)	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{CH}_3 \\   &   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}- \\   &   \\ \text{H}_3\text{C} & \text{CH}_3 \end{array}$	30	$-0,95$ (6, d; $J = 6,5$ Hz) $-1,14$ (6, s) ca. $-1,8$ (1, h; $J = 6,5$ Hz) $-3,76$ (1, s)
(4c)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} & \text{CH}_3 \\   &   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}- \\   &   \\ \text{H}_3\text{C} & \text{CH}_3 \end{array}$	4	$-1,08$ (9, s) $-1,26$ (6, s) $-3,65$ (1, s)
(4d)		17	$-1,77$ (12, s) $-1,80$ (12, s) ca. $-2,15$ (3, m) $-3,28$ (1, s)

Auch acide Methin-Protonen lassen sich unter Lewis-Säure-Katalyse durch tert.-Alkylgruppen substituieren. Methylmalonsäuredinitril lieferte mit Aluminiumchlorid und tert.-Butylbromid 3,3-Dicyan-2,2-dimethylbutan [Ausb. 38%; NMR-Spektrum:  $\delta = -1,23$  (3, s);  $-1,70$  ppm (1, s)<sup>[4]</sup>].

**2-tert.-Butylacetessigester (2):** Unter Rühren gibt man bei  $0^\circ\text{C}$  innerhalb 3 Std. eine Lösung von 0,3 mol  $\text{AgClO}_4$  in 180 ml Nitromethan in eine Mischung von 0,9 mol (1), 0,3 mol tert.-Butylbromid und 30 ml Nitromethan, hält dann noch 3 Std. bei  $0^\circ\text{C}$ , filtriert, wäscht mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknet und vertreibt das Lösungsmittel. Überschüssiges (1) im Destillationsrückstand (0,425 mol) versetzt man durch 45-stdg. Rühren mit 425 ml 1N NaOH bei  $40^\circ\text{C}$ , extrahiert nach dem Erkalten mit Äther und destilliert den Abdampfrückstand der vereinigten und getrockneten Ätherauszüge. Ausbeute: 37,8 g (2);  $K_p = 95\text{--}98^\circ\text{C}/12$  Torr.