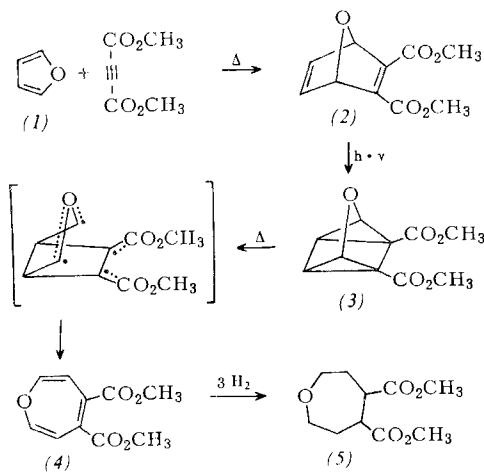


Ein neuer Zugang zum Oxepin-System

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- π -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^[1]: λ_{max} in Äther 288 m μ ($\epsilon = 1060$), 222 m μ (Schulter, $\epsilon = 4260$). Das NMR-Spektrum (CCl₄) zeigt zwei schwach strukturierte Signale bei $\tau = 2,83$ und $4,43$ sowie das CH₃O-Singulett bei $\tau = 6,24$ (Verhältnis 2:2:6). Im Massenspektrum^[2] werden im wesentlichen die für den Rückzerafall (2) → (1) zu erwartenden Fragmente beobachtet (m/e = 210, 111, 68 ...).

Bestrahlt man (2) in 6×10^{-2} M ätherischer Lösung (-15°C , O₂-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)^[3]. Das UV-Spektrum (Äther) zeigt nur Endabsorption ($\epsilon_{210} \text{ m}\mu = 2950$); NMR (CDCl₃): zwei Dubletts ($J = 3,5$ Hz) bei $\tau = 5,12$ und $7,35$; Singulett bei $\tau = 6,36$ (Verhältnis 2:2:6). Bei Elektronenbeschluß^[2] ist die Rückisomerisierung zu (2) nur ein untergeordneter Prozeß^[4]; neben einem sehr intensiven Molekülion ($M^+ = 210$) wird eine Basisspitze bei m/e = 179 ($M - \text{CH}_3\text{O}$) 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; $E_a = 27,6 \pm 2$ kcal/mol; $k_0 = 7,9 \times 10^{13}$) 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 SiO₂ mit Benzol isoliert: orangefarbenes Öl, Ausbeute: 70 bis 75%, λ_{max} (Äthanol) = 304 m μ (Schulter, $\epsilon = 1400$); 269 m μ ($\epsilon = 2100$); $\nu_{\text{C}=\text{C}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1635$ und 1575 cm^{-1} . Das NMR-Spektrum ist deutlich temperaturabhängig^[5]; bei 30 °C (CCl₄) setzt es sich zusammen aus zwei Dubletts ($J = 5,0$ Hz) bei $\tau = 3,73$ und $4,94$ und dem CH₃O-Singulett bei $\tau = 6,28$. Kräftige Spitzen im Massenspektrum bei m/e = 210 (M^+ , Basisspitze), 194 ($M - \text{O}$), 179 ($M - \text{CH}_3\text{O}$), 163 ($M - \text{O} - \text{CH}_3\text{O}$). Über vorreduziertem PtO₂ nimmt (4) rasch 3 Äquivalente H₂ 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^[5].

Eingegangen am 8. August 1966 [Z 328]

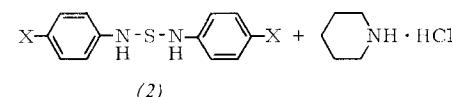
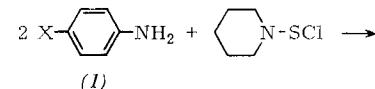
- [1] G. Stork, E. E. van Tamelen, L. J. Friedman u. A. W. Burgstahler, J. Amer. chem. Soc. 75, 384 (1953).
- [2] Die massenspektrometrischen Messungen verdanken wir Herrn Dr. B. Willhalm, Firmenich & Co., Genf (Schweiz).
- [3] S. P. Mannsfeld, Dissertation, Universität Göttingen, 1963.
- [4] Z. Dolejšek, 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 C₆H₅N=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^[1] zu einer Lösung der Aniline (1a)–(1d) in wasserfreiem Äther bei -20°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 ₂	208–210	66

Die Verbindungen (2b)–(2d) sind durch ihre Zusammensetzung, IR-Spektren ($\nu_{\text{N-H}} = 3400$ –3420 cm⁻¹) und NMR-Spektren (Tetramethylsilan als innerer Standard, gegenüber (1b)–(1d) unverändertes AB-Spektrum, N–H bei $\tau = 4,1$ in CS₂) charakterisiert. Bei -15°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⁻¹, sehr schwach) und die NMR-Spektren (Signale des aromatischen Teils gegenüber (1) und (2) unverändert, Ringmethylenprotonen bei $\tau = 6,2$ und 7,2, C–CH₃ 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