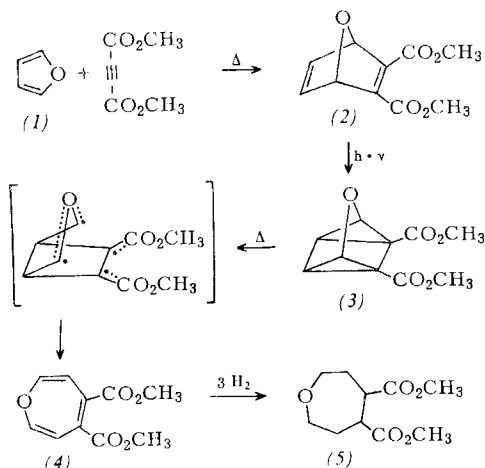


## Ein neuer Zugang zum Oxepin-System

Von Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. M. Arguëlles 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>:  $\lambda_{\max}$  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 Rückzerfall (2) → (1) zu erwartenden Fragmente beobachtet ( $m/e = 210, 111, 68 \dots$ ).

Bestrahlt 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 =  $82\text{--}83^\circ\text{C}$  (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 ( $J = 3,5 \text{ Hz}$ ) bei  $\tau = 5,12$  und 7,35; Singulett bei  $\tau = 6,36$  (Verhältnis 2:2:6). Bei Elektronenbeschuss<sup>[2]</sup> ist die Rückisomerisierung zu (2) nur ein untergeordneter Prozeß<sup>[4]</sup>; 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.  $100^\circ\text{C}$  ( $t_{1/2}$  bei  $108^\circ\text{C} = 48 \text{ min}$ ; bei  $113^\circ\text{C} = 35 \text{ min}$ ; bei  $118^\circ\text{C} = 19 \text{ min}$ ;  $E_a = 27,6 \pm 2 \text{ kcal/mol}$ ;  $k_0 = 7,9 \times 10^{13}$ ) in (4) um. Beispielsweise werden 3,4 g (3) in 85 ml Xylol 20 min auf 140 bis  $150^\circ\text{C}$  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%,  $\lambda_{\max}$  (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  $30^\circ\text{C}$  (CCl<sub>4</sub>) setzt es sich zusammen aus zwei Dubletts ( $J = 5,0 \text{ Hz}$ ) bei  $\tau = 3,73$  und 4,94 und dem CH<sub>3</sub>O-Singulett bei  $\tau = 6,28$ . Kräftige Spitzen im Massenspektrum bei  $m/e = 210$  ( $M^+$ , Basisspitze), 194 ( $M - \text{O}$ ), 179 ( $M - \text{CH}_3\text{O}$ ), 163 ( $M - \text{O} - \text{CH}_3\text{O}$ ). 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).

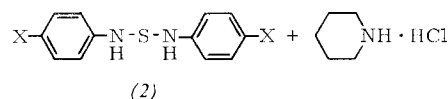
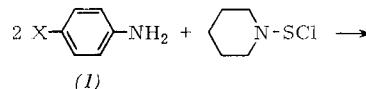
[5] Vgl. E. Vogel, W. A. Böll u. H. Günther, Tetrahedron Letters 1965, 609; H. Günther, ibid. 1965, 4085.

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/Siegbreis

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 [ $^\circ\text{C}$ ] | 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 ( $\nu_{\text{N-H}} = 3400\text{--}3420 \text{ cm}^{-1}$ ) 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 Zersetzungsprodukten 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-Valenzschwingung,  $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1650\text{--}1670 \text{ cm}^{-1}$ , sehr schwach) und die NMR-Spektren (Signale des aromatischen Teils gegenüber (1) und (2) unverändert, Ringmethylprotonen bei  $\tau = 6,2$  und 7,2, C–CH<sub>3</sub> bei  $\tau = 8,3$ , verbreiterte Singulett, 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