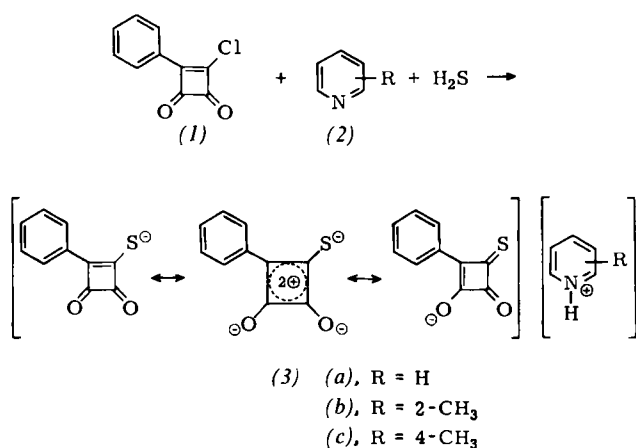


3-Mercapto-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion^[***]

Von Arthur H. Schmidt, Walter Ried, Peter Pustoslemsek und Hans Dietschmann^[*]

Wir berichten über Synthese und Eigenschaften von 3-Mercapto-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (PCB—SH) (5), dem ersten Thioanalogen des wohlbekannten PCB—OH^[1]. Wegen der zu erwartenden hohen Acidität sowie der Fähigkeit zur Ausbildung des neuartigen 4-Phenyl-3-thiolato-cyclobutendiylum-1,2-diolat-Systems^[2] kommt (5) besondere Bedeutung unter den Phenyl-cyclobutendionen zu.

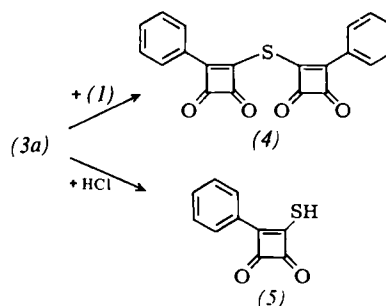
Beim Eintropfen benzolischer Lösungen von (1) in die mit Schwefelwasserstoff gesättigten Pyridine (2) entstehen Pyridiniumsalze (3)^[2], die spektroskopisch (siehe Tabelle) sowie chemisch charakterisiert wurden.



Im Einklang mit der Salzstruktur treten in den Massenspektren von (3a)–(3c) keine Massenspektren der Molekül-Ionen auf. Mit hoher Intensität erscheinen hingegen die

Massenlinie des um eine Masseneinheit vergrößerten Anions ($m/e=190$) sowie die des jeweiligen Kations. – Das Fehlen einer IR-Bande um 1600cm^{-1} (C=C im Vierring) sowie die Verschiebung der C=O-Absorptionen zu niedrigeren Wellenzahlen stehen in Einklang mit der angegebenen Struktur.

(3a) reagiert mit (1) zum Thioäther (4)^[3]. Durch Suspendieren von (3a)–(3c) in konzentrierter Salzsäure erhielten wir PCB—SH (5).



(5) bildet hellgelbe Kristalle, die gut in Methanol, CHCl₃, CH₂Cl₂, weniger gut in CCl₄ und H₂O löslich sind. Nach vorläufigen Messungen besitzt (5) eine höhere Acidität als PCB—OH, dessen pK_a-Wert zu 0.37 ± 0.04 ^[1a] bestimmt wurde. Im Massenspektrum von (5) treten neben dem Molekül-Ion ($m/e=190$) charakteristische Bruchstücke bei $m/e=162$ ($M^+-\text{CO}$) und $m/e=134$ ($M^+-2\text{CO}$) auf.

Das ¹H-NMR-Spektrum^[4] enthält neben zwei den aromatischen Protonen zuzuordnenden Multiplikts bei $\delta=7.9\text{--}7.75\text{ppm}$ (2H) und $\delta=7.5\text{--}7.4\text{ppm}$ (3H) ein verbreitertes Signal bei $\delta=4.18\text{ppm}$, dessen Lage für SH-Gruppen von Thiocarbonsäuren charakteristisch ist^[5]. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt die SH-Bande bei 2490cm^{-1} (st) (in CCl₄ bei 2530cm^{-1}) sowie C=O-Banden bei 1770 (st) und 1750 (st) cm^{-1} . Weitere Banden treten bei den folgen-

Tabelle. Einige Eigenschaften der Verbindungen (3c) sowie (6)–(8). Es liegen befriedigende Elementaranalysen und Massenspektren [außer von (8)] vor.

Verb.	Fp (°C) (Lösungsmittel)	IR (cm ⁻¹)	UV (Lösungsmittel) λ_{max} (nm) (ϵ)	NMR (δ , ppm)	Be- dingungen
(3c)	169 (Äthanol)	3160–2200 (br.), (1830); 1750, 1705 (CO)	(Äthanol) 361 (13 500), 310 (23 200), 260 (Schulter), 254 (Schulter), 242 (16 000)	9.4–9.2 (br. s, D ₂ O-Austausch), 8.83 u. 7.65 (2H/d; AB-System, J _{AB} = 7 Hz), 8.55–8.39 (2H/m), 7.42–7.28 (3H/m), 2.55 (3H/s)	100 MHz CDCl ₃
(6)	151–152 (Äthanol)	2940 (CH), (1830); 1770, 1750 (CO), 1600 (CC)	(Cyclohexan) 338 (21 000), 321 (25 080) 310 (Schulter), 285 (11 800), 277 (Schulter), 255 (9 200)	7.9–7.78 (2H/m), 7.5–7.35 (3H/m), 2.95 (3H/s)	100 MHz CDCl ₃
(7)	147–149 (Methanol/THF)	(1820); 1765, 1755 (CO), 1595 (CC)		8.0–7.65 (2H/m), 7.58–7.32 (3H/m)	60 MHz CDCl ₃
(8)	286 (Zers.)	1760, 1730 (CO), 1595 (CC)			

[*] Dr. A. H. Schmidt [**], Prof. Dr. W. Ried, cand. chem. P. Pustoslemsek und Dipl.-Chem. H. Dietschmann
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 7–9

[**] Zur Zeit Department of Chemistry, Columbia University, New York, N.Y. 10027 (USA). – A. H. S. dankt der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.

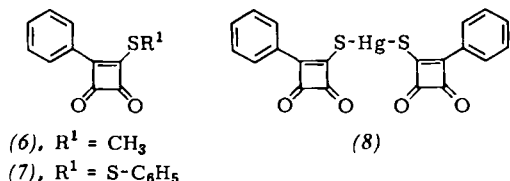
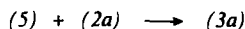
[***] Reaktionen mit Cyclobutendionen, 30. Mitteilung. – 29. Mitteilung: W. Ried u. F. Bätz, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

den Wellenzahlen auf: 1810 (s), 1590 (m), 1535 (m), 1480 (m), 1265 (st), 1128 (m), 768 (m), 685 (m) cm^{-1} ^[6].

Im UV-Spektrum von (5) (Cyclohexan) sind folgende Absorptionen zu erkennen: $\lambda_{\text{max}}=322$ ($\epsilon=16350$), 308 (19100), 298 (Schulter), 276 (Schulter), 267 (Schulter), 248 (5200). In Äthanol treten Absorptionen entsprechender Lage und vergleichbarer Intensität wie im UV-Spektrum des Pyridiniumsalzes (3c) auf (siehe Tabelle); dies deutet

auf das Vorliegen des Anions von (5) hin. Dagegen geben die spektroskopischen Befunde keinen sicheren Anhaltspunkt für eine tautomere Hydroxyform von (5).

Der Säurecharakter von PCB-SH (5) wird durch die Bildung des Pyridiniumsalzes (3a) sowie die glatte Überführung in den S-Methylester (6) mit Diazomethan unterstrichen. Die Umsetzung von (5) mit Phenylsulfenylchlorid führt zum unsymmetrischen Disulfid (7).



Beim Versetzen einer Lösung von (5) in THF mit einer wäßrigen HgCl₂-Lösung fällt sofort das Quecksilbersalz (8) als feiner, blaßgelber Niederschlag aus. (Eigenschaften der neuen Verbindungen siehe Tabelle.)

3-Mercapto-4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dion (PCB-SH) (5)

30 ml wasserfreies Pyridin werden bei -15°C mit trockenem Schwefelwasserstoff gesättigt. Im Verlauf von 15 min tropft man unter gutem Rühren eine Lösung von 1.92 g (0.01 mol) (1), gelöst in 30 ml wasserfreiem Benzol, hinzu und läßt noch weitere 10–15 min reagieren. Dann wird vorsichtig mit 40-proz. Schwefelsäure versetzt, bis die Ausfällung der goldgelben Kristalle beendet ist. Man saugt ab und kristallisiert das Salz (3a) zweimal aus Äthanol um; Ausbeute 89%, Fp = 156–160°C.

1.35 g (5 mmol) (3a) werden bei Raumtemperatur in 25 ml konzentrierte Salzsäure eingetragen; nach dreiminütigem Rühren wird über eine Glasfilternutsche abgesaugt und die Verbindung (5) aus CCl₄/CHCl₃ (oder Eisessig) umkristallisiert; Ausbeute 68–75%, Fp = 149–151°C.

Eingegangen am 18. Oktober 1971 [Z 537]

[1] a) E. J. Smutny, M. C. Caserio u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1793 (1960); b) W. Ried, W. Kunkel u. G. Isenbruck, Chem. Ber. 102, 2688 (1969).

[2] Von den drei denkbaren mesomeren Formeln des Anions der Salze (3) ziehen wir die mittlere zur Beschreibung und Kennzeichnung heran.

[3] W. Ried u. A. H. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 742, 116 (1970).

[4] 100 MHz, gemessen in CDCl₃ gegen HMDSO als inneren Standard.

[5] a) G. Gattow u. R. Engler, Angew. Chem. 83, 444 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 415 (1971); b) High Resolution NMR Spectra Catalog Associates, Palo Alto, California 1962.

[6] st = stark, m = mittel, s = schwach.

Synthese und Impuls-Fourier-Transform-¹³C-NMR-Untersuchungen verzweigter Kohlenhydrate^[**]

Von Anne-Marie Sepulchre, Gabor Lukacs, Georges Vass und Stephan Dov Gero^[*]

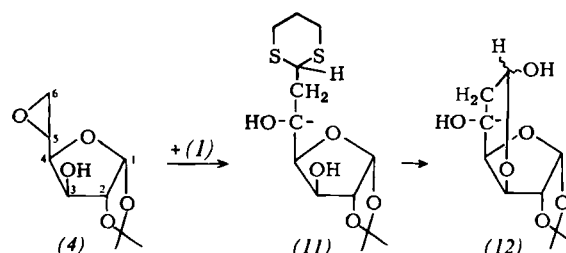
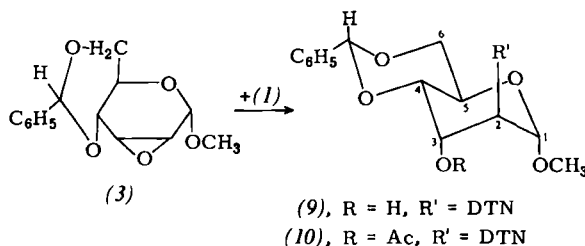
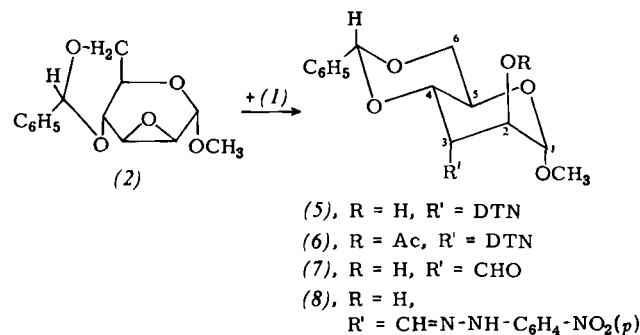
Trotz der großen Fortschritte, die kürzlich bei der Synthese von Antibiotika-Zuckern mit verzweigter Kette gelang-

[*] Dr. A. M. Sepulchre, Dr. G. Lukacs, Dr. G. Vass und Dr. S. D. Gero Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S. F-91 Gif-sur-Yvette (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Ligue Nationale Française contre le Cancer unterstützt.

gen^[1], sind weitere Synthesemöglichkeiten auf diesem Gebiet erwünscht. Wir versuchten, 1,3-Dithian-2-yl-lithium (1)^[2] für Synthese und Kettenverlängerung verzweigter Zucker zu verwenden. Die 1,3-Dithianyl-Seitenkette erlaubt zahlreiche chemische Veränderungen, durch die man zu Gruppen wie CHO, CH₂OH, CH₃, CO usw. gelangt.

Wir berichten hier über die Reaktion von (1) mit Methyl-2,3-anhydro-4,6-O-benzyliden-α-D-mannopyranosid (2), Methyl-2,3-anhydro-4,6-O-benzyliden-α-D-allopyranosid (3) und 5,6-Anhydro-1,2-O-isopropyliden-α-D-glucufuranose (4).



Durch dreitägige Reaktion von (2) mit äquivalenten Mengen (1) in trockenem THF entstand gut kristallisierendes Methyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy-3-C-(1,3-dithian-2-yl)-α-D-altropyranosid (5) (Fp = 195–197°C, [α]_D = +112° (c = 2.27 in CHCl₃), 50% Ausbeute). Die Struktur (5) wurde durch Massen-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum (Tabelle) seines 2-O-Acetats (6) bewiesen.

(5) gibt mit HgO und BF₃-Äther in wäßrigem THF^[3] Methyl-4,6-O-benzyliden-3-desoxy-3-C-formyl-α-D-altropyranosid (7) (Fp = 125–130°C, [α]_D = +67.4° (c = 0.94 in CHCl₃), 80%), das als kristallines p-Nitrophenylhydrazon (8) charakterisiert wurde (Fp = 122–124°C, [α]_D = +49.5° (c = 0.77 in Äthylacetat)).

Durch dreitägige Reaktion einer Lösung von (3) mit äquivalenten Mengen (1) in trockenem THF und anschließende direkte Acetylierung der Reaktionsmischung