

Ein neues Prinzip zur Darstellung bicyclischer Dithiazepinsysteme

Von Walter Ried, Rüdiger Oxenius und Wulf Merkel^[*]

Herrn Professor H. J. Bielig zum 60. Geburtstag gewidmet

Quecksilber-bis(phenylacetylid)^[2] kann als schonendes Entschwefelungsmittel zur Darstellung von Carbodiimiden oder Cyanamiden aus Thioharnstoffen verwendet werden. Trisubstituierte Thioharnstoffe reagieren dagegen mit Quecksilber-bis(phenylacetylid) zu Quecksilber-dithiolaten^[3].

Cyclische *N,N'*-disubstituierte Thioharnstoffe wie (1), die wegen ihrer gewinkelten Struktur nicht in Carbodiimide übergehen können, bilden thermisch instabile Quecksilberdithiolate, die noch zwei relativ basische N—H-Gruppen zur Verfügung haben, deren Umsetzung mit reaktiven Isothiocyanaten möglich erschien.

Wir führten daher eine „Eintopfreaktion“ mit den Komponenten Thioharnstoff (1), Quecksilber-bis(phenylacetylid) und Isothiocyanat im Verhältnis 1:1:1 in Pyridin durch.

Das sich primär bildende Monothiolat (2) wird durch den „Abfänger“ Isothiocyanat in die Zwischenstufe (3) übergeführt, die sofort durch Angriff des nucleophilen Schwefels an die Dreifachbindung zu (4) cyclisiert^[4] und so die Abspaltung des zweiten Phenylacetylenrestes verhindert. Bei vorsichtigem Arbeiten kann das bicyclische Thiolat (4) mit achtegliedrigem Ring isoliert werden. Es spaltet schon bei geringem Erwärmen elementares Quecksilber ab und geht unter Ringverengung in das Dithiazepin (5) über.

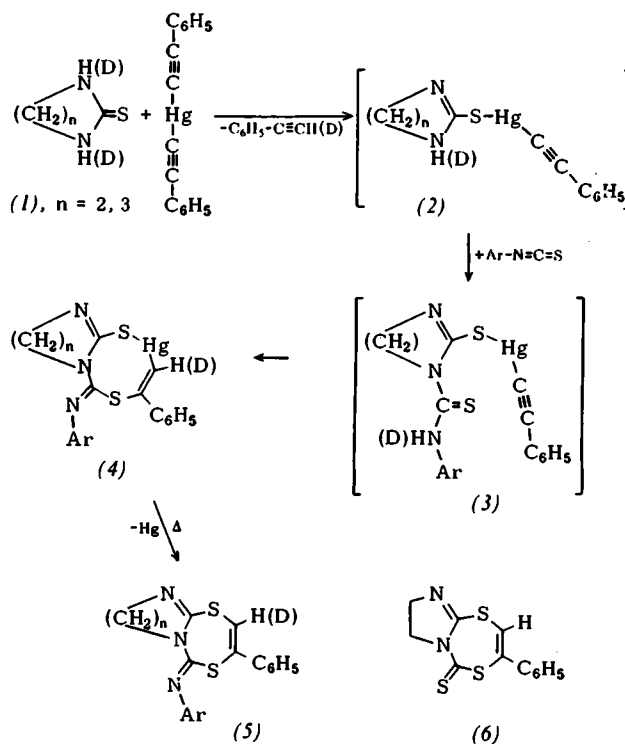
Als Thioharnstoffkomponente kann (1) mit fünf- oder sechsgliedrigem Ring eingesetzt werden. Das siebengliedrige Analogon bildet dagegen unter HgS-Abspaltung offenbar schon das Carbodiimid. Als Isothiocyanatkomponente können nur reaktive Isothiocyanate, z. B. Phenyl- und *o*-Tolylisothiocyanat, verwendet werden.

Befriedigende Elementaranalysen, IR-, NMR- und Massenspektren sichern die Strukturzuordnung (siehe Ta-

abelle 1). In den Massenspektren tritt das Molekül-Ion nicht auf, da sich sofort das Isothiocyanat abspaltet, welches als Basis-Massenlinie erscheint. Mit deuterierten Thioharnstoffen (1) läßt sich zeigen, daß das ursprüngliche N—H-

Proton im Produkt (5) als olefinisches C—H-Proton auftaucht.

Die Phenyliminogruppe in der Verbindung (5a) kann durch mehrstündiges Erhitzen mit Schwefel in Schwefelkohlenstoff abgespalten und durch eine Thiongruppe wie in (6) ersetzt werden.



Bei den nach diesem Eintopfverfahren dargestellten bicyclischen Dithiazepinen handelt es sich unseres Wissens – auch dem Grundgerüst nach – um neue heterocyclische Systeme. Ohne die Mitwirkung des Quecksilberatoms als „Bindungsvermittler“ wäre diese Synthese nicht möglich.

Tabelle 1. Eigenschaften und spektroskopische Daten der Dithiazepine (5).

Verb.	n	Ar	Fp (°C) uncorr. umkrist. aus	Ausb. (%)	IR (cm ⁻¹)	NMR (δ, ppm) [a]	Bedingungen
(5a)	2	Phenyl	192 n-Butanol	75	3115 (= CH)	4.65 (4 H/s) 6.8–7.7 (11 H/m)	60 MHz [D ₆]-DMSO
(5b)	2	<i>o</i> -Tolyl	150 n-Butanol	70	3100 (= CH)	2.06 (3 H/s) 4.63 (4 H/s) 6.7–7.7 (10 H/m)	60 MHz [D ₆]-DMSO
(5c)	3	Phenyl	147 HCCl ₃ /Äther	70	3090 (= CH) 2310 (= CD)	1.72 (2 H/m) 3.42 (4 H/m) 5.52 (1 H/s) 7.0–7.5 (10 H/m)	100 MHz CDCl ₃

[a] Innerer Standard Hexamethyl-disiloxan (HMDSO).

belle 1). In den Massenspektren tritt das Molekül-Ion nicht auf, da sich sofort das Isothiocyanat abspaltet, welches als Basis-Massenlinie erscheint. Mit deuterierten Thioharnstoffen (1) läßt sich zeigen, daß das ursprüngliche N—H-

5-Phenylimino-3-phenyl-5H-7,8-dihydro-imidazo[2,1-b]-[1,5,3]-dithiazepin (5a)

Äquimolare Mengen Imidazolidin-2-thion (1), $n=2$, Quecksilber-bis(phenylacetylid) und Phenylisothiocyanat werden in Pyridin etwa 30 min unter Rückfluß erhitzt. Dabei scheidet sich Quecksilber ab. Aus dem eingeeengten Filtrat kristallisiert das gelbliche (5a) entweder direkt oder bei Zusatz von Äther aus. – (5b) und (5c) werden analog dargestellt.

[*] Prof. Dr. W. Ried, Dipl.-Chem. R. Oxenius [1] und Dipl.-Chem. W. Merkel
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

5-Thioxo-3-phenyl-5H-7,8-dihydro-imidazo[2,1-b]-[1,5,3]-dithiazepin (6)

1.7 g (0.005 mol) (5a) werden mit 1 g Schwefel in 100 ml CS₂ einige Stunden unter Rückfluß erhitzt. Schon nach kurzer Zeit fällt gelbes (6) aus, das aus Pyridin umkristallisiert werden kann (Fp = 168–171 °C (Zers., Abspaltung von CS₂), Ausb. 1.3 g = 93 %).

Eingegangen am 17. Februar 1972 [Z 613]

[1] Teil der Dissertation, Universität Frankfurt 1972. Der Hermann-Schlosser-Stiftung sei für ein Stipendium gedankt.

[2] J. R. Johnson u. W. L. McEwen, J. Amer. Chem. Soc. 48, 474 (1926).

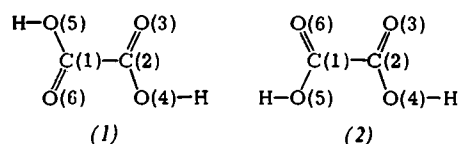
[3] W. Ried, W. Merkel u. R. Oxenius, Chem. Ber. 103, 32 (1970).

[4] N. R. Easton u. D. R. Cassidy, J. Org. Chem. 29, 1851 (1964).

syn-planare Konformation der Oxalsäure: Kristallstruktur des Oxalsäure-Acetamid-Komplexes

Von Leslie Leiserowitz und Franz Nader^[*]

Im Zusammenhang mit der röntgenographischen Untersuchung molekularer Packungen und deren Abhängigkeit von funktionellen Gruppen haben wir u. a. den 1:1-Komplex von Acetamid und Oxalsäure studiert. Während in analogen Molekülkomplexen von Amiden mit Carbonsäuren^[1, 2] die molekularen Dimensionen der Komplexpartner sich gut mit denen der Einzelkomponenten – soweit sie bekannt sind – vergleichen ließen, fanden wir hier bemerkenswerte Abweichungen: Oxalsäure liegt nicht wie gewöhnlich in der *anti*-planaren Konformation (1) vor, sondern in der energetisch ungünstigeren *syn*-planaren Anordnung (2).



Farblose Kristalle des Komplexes^[3] (hygroskopisch) erhält man beim langsamen Abkühlen einer Essigester- oder Nitromethan-Lösung von Acetamid und wasserfreier Oxalsäure im Molverhältnis 1:1.

Kristallographische Daten: Monoklin, $a = 20.542$, $b = 9.709$, $c = 13.931$ Å; $\beta = 112^\circ 5'$; Raumgruppe $A2/a$; $Z = 8$ (die asymmetrische Einheit enthält je zwei Moleküle Oxalsäure und Acetamid); $d_{\text{ber}} = 1.537$ g/cm³.

Die Struktur wurde nach der direkten Methode^[4] gelöst. Die Verfeinerung mit 2813 unabhängigen Reflexen ergab einen R-Faktor von 7.6%. Die Positionen aller Wasserstoffatome konnten aus der Differenzkarte (nach anisotroper Verfeinerung der schweren Atome) eindeutig bestimmt werden. Dies ist in Abb. 1 für die Ebene eines der beiden unabhängigen Oxalsäuremoleküle gezeigt. Zusammen mit den experimentellen C—O-Bindungslängen wird somit das Vorliegen der *syn*-planaren Konformation der Oxalsäure bewiesen.

[*] Dr. L. Leiserowitz und Dr. F. Nader [**]
Department of Chemistry
Weizmann Institute of Science
Rehovot (Israel)

[**] Stipendiat der Stiftung Volkswagenwerk.

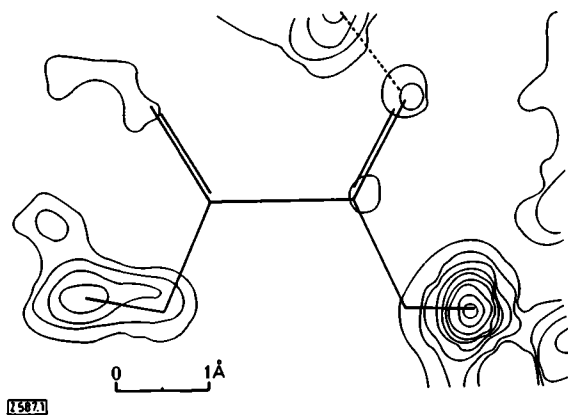


Abb. 1. Differenzkarte für eines der beiden unabhängigen Oxalsäuremoleküle in der asymmetrischen Einheit des 1:1-Komplexes mit Acetamid; Konturenintervall: 0.1/Å³.

Tabelle 1 ermöglicht einen Vergleich der geometrischen Parameter von (2) mit den anhand zahlreicher Strukturanalysen im festen^[1, 5] und gasförmigen^[6] Zustand erhaltenen Werte für (1). In den Bindungslängen beider Konformerer sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen, wohl aber in den Bindungswinkeln. In (2) ist der Winkel C(1)–C(2)–O(4) gegenüber (1) um ungefähr 2° aufgeweitet und der Winkel C(1)–C(2)=O(3) um den gleichen Betrag vermindert. Hinzu kommt, daß (2) minimal – der Torsionswinkel zwischen beiden COOH-Fragmenten beträgt 2.1° – von Koplanarität abweicht.

Tabelle 1. Strukturelle Parameter von Oxalsäure (1) und (2).

Bindungslänge [Å]	im Komplex [a] (2)	Lit. [b] [1, 5, 6] (1)
C(1)–C(2)	1.529 ± 0.007	1.536 ± 0.003
C(2)=O(3)	1.212 ± 0.006	1.202 ± 0.006
C(2)–O(4)	1.298 ± 0.006	1.291 ± 0.010
O(4)···O(5)	2.590	
O(3)···O(6)	2.728	
Bindungswinkel [°]		
C(1)–C(2)=O(3)	119.6 ± 0.5	121.7 ± 0.4
C(1)–C(2)–O(4)	114.1 ± 0.4	112.0 ± 0.3
O(3)=C(2)–O(4)	126.2 ± 0.5	126.3 ± 0.4
O(3)=C(2)–C(1)=O(6)	2.1	180

[a] Durchschnittswerte aus beiden unabhängigen Oxalsäuremolekülen.

[b] Durchschnittswerte aus 6 Strukturanalysen.

Intramolekulare Wechselwirkungen sind offensichtlich dafür verantwortlich. Berechnet man die intramolekularen O···O-Abstände für das *syn*-planare Konformere (2), basierend auf den geometrischen Parametern des *anti*-planaren Konformerer (1), so resultieren für den Abstand der beiden Carbonylsauerstoffatome [O(3)···O(6)] 2.80 Å, für den der beiden Hydroxysauerstoffatome [O(4)···O(5)] jedoch 2.48 Å (vergleichsweise O···O-Abstände in (1) betragen 2.70–2.74 Å).

Ein zumindest teilweiser Ausgleich kann durch Änderung der Bindungswinkel erreicht werden, so daß für O(4)···O(5) ein Abstand von 2.59 Å gefunden wird. Die Abweichung von Koplanarität (2.1°) und ihr Einfluß auf den fraglichen O···O-Abstand ist so gering, daß (2) sehr wohl als das *syn*-planare Konformere bezeichnet werden kann.

Dieser Befund wirft einigen Zweifel auf die Gültigkeit der Argumente, die zur Erklärung der Planarität von (1) be-