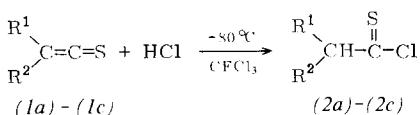
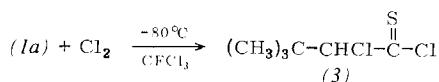


Wir fanden in der Chlorwasserstoffaddition an die nunmehr leicht zugänglichen Thioketene<sup>[2]</sup> einen einfachen und direkten Weg zu dieser Verbindungsklasse.



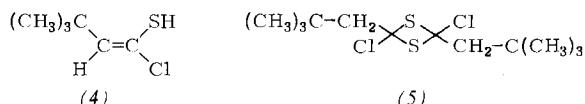
(a),  $\text{R}^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ; (b),  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ;  
(c),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$

Leitet man Chlorwasserstoff bei  $-80^\circ\text{C}$  in Lösungen der Thioketene (1a) - (1c), dann verschwindet innerhalb weniger Sekunden die violette Thioketenfarbe, und es entstehen gelbe bis orangefarbene Lösungen der Thiocarbonylchloride (2a) - (2c). (1a) addiert unter gleichen Bedingungen auch Chlor unter quantitativer Bildung des 2-Chlor-3,3-dimethyl-thiobuttersäurechlorids (3).



Die Verbindungen (2a) - (2c) und (3) besitzen ähnlich starke Thioacylierungseigenschaften wie die entsprechenden Thioketene, sind jedoch thermisch wesentlich stabiler. Dennoch können (2b), (2c) und (3) nur in Lösung gehandhabt werden; beim Versuch, sie in Substanz zu isolieren, trat Zersetzung ein. 3,3-Dimethyl-thiobuttersäurechlorid (2a) dagegen ließ sich durch Destillation in analysenreiner Form in einer Ausbeute von  $> 90\%$  gewinnen. Es ist ein orange-rotetes, stachend riechendes Öl, das bei  $-40^\circ\text{C}$  unbegrenzt haltbar ist, sich aber bei Raumtemperatur langsam zersetzt. Die Struktur folgt aus der Elementaranalyse und aus den physikalischen Eigenschaften.

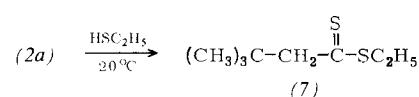
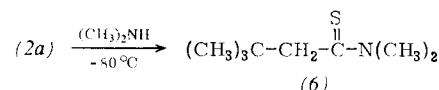
Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (2a) (in  $\text{CFCl}_3$ ) zeigt zwei Singulets bei  $\delta = 1.12$  (9H) und  $\delta = 3.17$  (2H). Damit kann die tautomere Form (4) ausgeschlossen werden. Im IR-Spek-



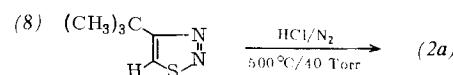
trum (2960, 1470, 1365, 1230, 1215, 940, 920, 850  $\text{cm}^{-1}$ ) kann die intensive Doppelbande bei 1215/1230  $\text{cm}^{-1}$  der CS-Streckschwingung zugeordnet werden<sup>[3]</sup>. Die massenspektroskopische Fragmentierung von (2a) ähnelt der eines Carbonsäurechlorids. Selbst bei einer Ionisierungsenergie von 20 eV beobachtet man kein Molekülion; am intensivsten ist die Massenlinie bei  $m/e = 115 \pm \text{M}^+ - \text{Cl}$ . Das UV-Spektrum (in Cyclohexan),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ): 480 (1.08), 304 (2.24), 257 (3.74), 207 (4.10), stimmt bemerkenswert gut mit dem für Thioacetylchlorid vorhergesagten überein<sup>[4]</sup>. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum finden sich die Signale (in ppm rel. zu TMS) für CS bei 215.0, für  $\text{CH}_2$  bei 69.9, für C bei 33.3 und für  $\text{CH}_3$  bei 29.6<sup>[5]</sup>. Damit kann ausgeschlossen werden, daß (2a) als symmetrisches Dithietan (5) vorliegt, denn die Ringkohlenstoffatome in Dithietanen weisen recht kleine chemische Verschiebungen auf (z. B. 74 ppm rel. zu TMS im Tetrachlordithietan<sup>[5]</sup>).

Im Einklang mit der Strukturzuordnung stehen auch die chemischen Eigenschaften von (2a). Mit Dimethylamin setzt es sich bereits bei  $-80^\circ\text{C}$  momentan und quantitativ zum Thioamid (6) um. Mit Äthanethiol liefert es bei Raumtemperatur den Dithioester (7) in 73 % Ausbeute<sup>[6]</sup>. (2b), (2c) und (3) verhalten sich ähnlich. Bei längerem Stehenlassen bei

Raumtemperatur polymerisieren (2a) - (2c) und (3) unter Chlorwasserstoffentwicklung zu undefinierten, harzigen Produkten.



Die Synthese von (2a) gelingt mit geringeren Ausbeuten auch unter Bedingungen, unter denen (1a) nur als Zwischenstufe auftritt: Pyrolysiert man das Thiadiazol (8) bei  $500^\circ\text{C}/40$  Torr in einem Chlorwasserstoff-/Stickstoffstrom, dann erhält man (2a) in Ausbeuten von 40 - 50 %. Es kann eine einfache Apparatur verwendet werden, wie sie zur Durchführung von



Esterpyrolysen üblich ist. Der präparativ einfachste Weg zu (2a) ist die Reaktion des Kalium-3,3-dimethyl-1-butinthiolats (9) mit Chlorwasserstoff. (9) ist durch Umsetzung von (8) mit Kaliummäthanolat in Dioxan leicht zugänglich<sup>[7]</sup>.

### 3,3-Dimethyl-thiobuttersäurechlorid (2a)

In eine heftig gerührte Suspension von 1.0 g gut getrocknetem und fein zerriebenem (9) in 80 ml n-Pentan wird ein trockener Chlorwasserstoffstrom bei  $-80^\circ\text{C}$  eingeleitet. Man läßt die Temperatur im Verlauf von 4 h auf  $-10^\circ\text{C}$  kommen, dekantiert ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und destilliert den Rückstand bei Raumtemperatur und  $10^{-3}$  Torr in eine gekühlte Vorlage. (2a) ist ein orange-rotes Öl,  $n_D^{23} = 1.5130$ ; Ausbeute: 0.49 g  $\approx 49\%$ .

Eingegangen am 23. Juni 1975 [Z 278]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 54191-76-3 / (1b): 54191-77-4 / (1c): 44158-23-8 / (2a): 56008-74-3 /  
(2b): 56008-75-4 / (2c): 56008-76-5 / (3): 56008-77-6 /  
(6): 54191-81-0 / (7): 13831-14-6 / (8): 40753-16-0 /  
(9): 56008-78-7.

- [1] K. T. Potts u. C. Sapino in S. Patai: The Chemistry of Acylhalides. Interscience, London 1972, S. 349.  
[2] G. Seybold, Tetrahedron Lett. 1974, 555; G. Seybold u. Ch. Heibl, Angew. Chem. 87, 171 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 248 (1975).  
[3] R. Mayer u. S. Scheithauer, J. Prakt. Chem. [4] 21, 214 (1963).  
[4] J. Fabian, H. Firla u. R. Mayer, Tetrahedron 23, 4323 (1967).  
[5] Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren verdanke ich Herrn Dr. J. Firl.  
[6] Die Struktur der Reaktionsprodukte wurde durch Elementaranalyse und Vergleich mit authentischen Proben sichergestellt.  
[7] A. Shafiee u. I. Lalezari, J. Heterocycl. Chem. 10, 11 (1973).

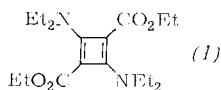
### Neue stabile Cyclobutadiene

Von Rudolf Gompper, Siegfried Mensch und Günther Seybold<sup>[\*]</sup>

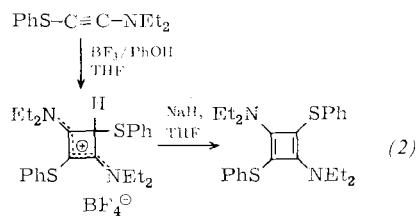
Die außergewöhnlichen Eigenschaften des Cyclobutadien-Derivats (1)<sup>[1]</sup> (Dimerisierung erst oberhalb von  $120^\circ\text{C}$ , nahezu quadratischer Ring<sup>[1b]</sup>) veranlaßten uns, nach weiteren Sub-

[\*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. S. Mensch und Dr. G. Seybold  
Institut für Organische Chemie der Universität  
8 München 2, Karlstraße 23

stituentenkombinationen zu suchen, die zur Stabilisierung des antiaromatischen viergliedrigen Rings führen und weiteren Aufschluß über die Natur des Stabilisierungseffektes geben könnten.

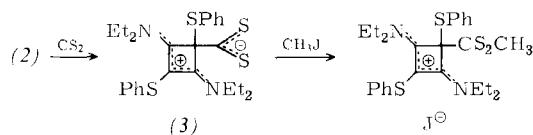


Es gelang uns, das Cyclobutadien-Derivat *N,N,N',N'*-Tetraäthyl-2,4-bis(phenylthio)cyclobutadien-1,3-diamin (2) (orange Kristalle; IR (CCl<sub>4</sub>): 1635, 1580, 1475, 1438, 1375, 1278 cm<sup>-1</sup>; UV (THF): 370, 301 nm) zu synthetisieren. Es verändert sich in festem Zustand bei Raumtemperatur mehr als 48 Stunden lang nicht. Ab 60°C tritt Zersetzung unter Dunkelfärbung ein; eine Dimerisierung wie bei (1) konnte nicht beobachtet werden. Die Umsetzungen von (2) mit HX,

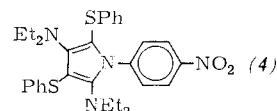


Methyljodid, Brom und Acetylendicarbonsäureester entsprechen denen von (1)<sup>[1a]</sup>.

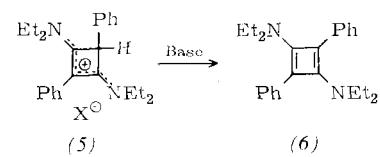
Neu ist neben der Bildung von (3) aus (2) und Schwefelkohlenstoff das Auftreten des Pyrrols (4) bei der Einwirkung



von *p*-Nitrophenylazid auf (2). Offenbar kann (2) im Gegensatz zu (1) auch nach dem Schema der 1,3-dipolaren Cycloaddition reagieren.



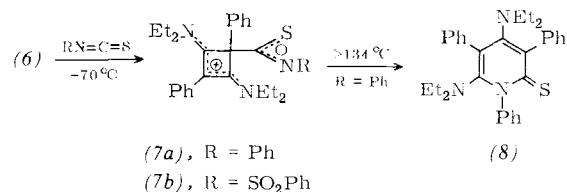
Läßt sich (2) zumindest noch formal in das Donor-Acceptor-Schema<sup>[11]</sup> einpassen, so versagt diese Deutung bei (6). Die Deprotonierung des Cyaninsalzes (5)<sup>[2]</sup> gelingt mit NaH in Dioxan oder THF, mit NaNH<sub>2</sub> in THF, mit KH in THF und mit Li-Diisopropylamid/Tetramethyläthylendiamin in THF. Nach letzterem Verfahren kann (6) als hellbraune kristalline Substanz, verunreinigt mit maximal 30%<sup>[\*]</sup> des Komplexes aus Li-Perchlorat und Tetramethyläthylendiamin, isoliert werden [die anderen Methoden liefern Lösungen von (6)]. (6) ist im Festzustand bei Raumtemperatur mindestens 1 Stunde lang beständig.



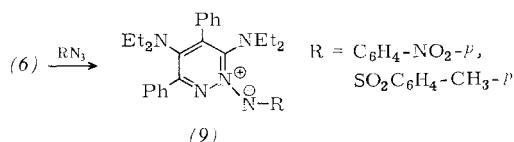
X = Cl, BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>

[\*] Abgeschätzt aus der 65- bis 70proz. Ausbeute an umkristallisiertem Reaktionsprodukt aus (6) und Methyljodid.

Die Reaktionen von (6) mit Methyljodid, Acetylendicarbonsäureester, Propiolsäureester und Wasser entsprechen denen von (1) und (2). Mit Isothiocyanaten entstehen aus (6) zwitterionische Produkte (7); beim Erhitzen wandelt sich



(7a) in das Thiopyridon (8) um. Die Einwirkung von *p*-Nitrophenyl- und Tosyl-azid auf (6) ergibt 1:1-Addukte, bei denen es sich wahrscheinlich nicht um Triazepine, sondern um die Pyridazin-*N*-imide (9) handelt<sup>[3]</sup>.



Ein eingegangen am 30. Juni 1975 [Z 281]

CAS-Registry-Nummern:

- (2): 56008-79-8 / (3): 56008-80-1 / (4): 56008-81-2 /  
 (5), (X = ClO<sub>4</sub>): 56008-82-3 / (5), (X = Cl): 56008-83-4 /  
 (5), (X = BF<sub>4</sub>): 15005-77-3 / (6): 56008-84-5 / (7a): 56008-85-6 /  
 (7b): 56008-86-7 / (8): 56008-87-8 /  
 (9), (R = *p*-SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH<sub>3</sub>): 56008-88-9 /  
 (9), (R = *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—NO<sub>2</sub>): 56008-89-0.

- [1] a) R. Gompper u. G. Seybold in E. D. Bergmann u. B. Pullman: Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity. Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1971, S. 215; b) R. Gompper, J. Kroner, G. Seybold u. H.-U. Wagner, Tetrahedron, im Druck.  
 [2] a) J. Ficini u. C. Barbu, Tetrahedron Lett. 1966, 6425; b) L. Ghosez, B. Haveaux u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 81, 468 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 454 (1969).  
 [3] Vgl. C. W. Rees, S. F. Gait u. R. C. Storr, Chem. Commun. 1971, 1545; C. W. Rees, S. F. Gait, M. J. Rance u. R. C. Storr, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 688. Wir danken Herrn Prof. Rees für wertvolle Hinweise.

## Einfluß der Distanz des Prolincarbonyls vom $\beta$ - und $\gamma$ -Kohlenstoff auf die Lage der $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale

Von Ignacy Z. Siemion, Theodor Wieland und Karl-Heinz Pook<sup>[\*]</sup>

An Prolin-haltigen Peptiden lassen sich durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie sichere Aussagen über die *cis/trans*-Isomerie des mit dem Stickstoff verknüpften Acylrests (X) machen, da die Signale der  $\beta$ -C- und  $\gamma$ -C-Atome bei *cis*-XPro weiter auseinanderstehen als bei *trans*-XPro<sup>[11]</sup>. Allerdings wurde auch auf den Einfluß hingewiesen, den die Lage des Prolincarbonyls auf die chemische Verschiebung des Signals von C- $\beta$  ausübt<sup>[11]</sup>.

Wir haben diesen Einfluß durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messung von einigen konformationell gut definierten cyclischen Peptiden des Prolins<sup>[22]</sup> und anhand publizierter Daten studiert. Wäh-

[\*] Prof. Dr. I. Z. Siemion [+] (Alexander-von-Humboldt-Stipendiat), Chemisches Institut der Universität Wrocław (Polen)

Prof. Dr. Th. Wieland

Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Naturstoff-Chemie

69 Heidelberg

Dr. K.-H. Pook

Analytisches Laboratorium der Fa. C. H. Boehringer Sohn

6507 Ingelheim

[+] Korrespondenzautor.