

Wir haben die Raman-Spektren von ca. 30molproz. Lösungen von (1) sowie von Dimethylsulfid (2) in 100proz. Magischer Säure ( $\text{HSO}_3\text{F}\cdot\text{SbF}_5$ , 1:1) untersucht (Raman-Spektrometer Coderg PHO mit Tieftemperatur-Meßzelle,  $-40$  bis  $+20^\circ\text{C}$ , Argon-Ionen-Laser  $5145\text{Å}^{[5]}$ ). Die Spektren der protonierten Spezies zeigen im Vergleich mit denen der reinen Verbindungen (1) und (2) sowie dem der reinen Supersäure (Abb. 1) neue Banden und/oder Bandenverschiebungen. Ihre Interpretation im Bereich der Gerüstschrwingungen unterhalb  $1500\text{cm}^{-1}$  ist erschwert, da hier viele Signale der protonierten Spezies durch Banden der reinen Supersäure sowie der komplexen Anionen in Lösungen dieser Art<sup>[6]</sup> überlagert sind. Oberhalb  $1500\text{cm}^{-1}$  tritt für Verbindungen mit SH-Gruppen das S—H-Valenzschwingungssignal bei  $2550$  bis  $2600\text{cm}^{-1}$  auf.

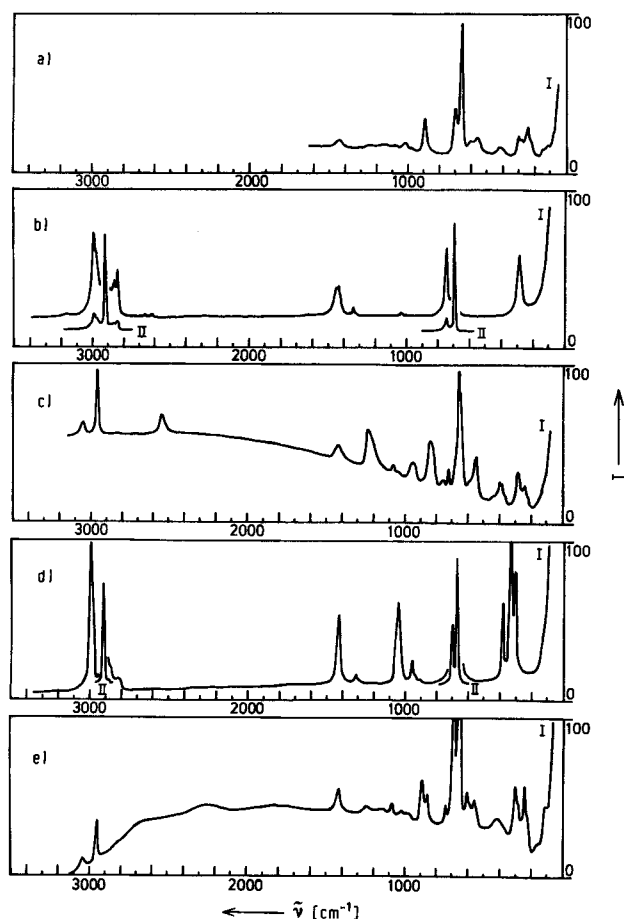


Abb. 1. Raman-Spektren von a) Magischer Säure (MA),  $\text{HSO}_3\text{F}\cdot\text{SbF}_5$  (100 %); b)  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  (2); c) 30molproz. (2) in MA; d)  $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$  (1); e) 30molproz. (1) in MA [I = Verstärkung  $1\times$ ; II = Verstärkung  $0.2\times$ ].

Im Spektrum des protonierten Sulfids (2) ist diese Bande bei  $2550\text{cm}^{-1}$  klar zu erkennen (Abb. 1c), im Spektrum des protonierten Sulfoxids (1) ist dieser Bereich hingegen frei von Banden (Abb. 1e). Unseres Erachtens ist dies ein sicheres Indiz für die Abwesenheit von SH-Gruppen im protonierten Dimethylsulfoxid und damit ein Beweis für die Struktur (1a).

Eingegangen am 7. Januar 1977 [Z 646]

[1] G. Modena, Int. J. Sulfur Chem. C 7, 95 (1972).

[2] Pro (1b): a) G. A. Olah, A. T. Ku, J. A. Olah, J. Org. Chem. 35, 3904 (1970); b) G. A. Olah, A. M. White, D. H. O'Brien, Chem. Rev. 70, 561 (1970).

[3] Pro (1a): Q. Appleton, L. Bernander, G. Olofsson, Tetrahedron 27, 5921 (1971); G. Gatti, A. Levi, V. Lucchini, G. Modena, G. Scorrano, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 251; vgl. auch [1].

[4] B. Schrader, Angew. Chem. 85, 925 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 884 (1973).

[5] M. Spiekermann, Diplomarbeit, Universität Dortmund 1975.

[6] F. A. Cotton, G. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry. Wiley-Interscience, New York 1972.

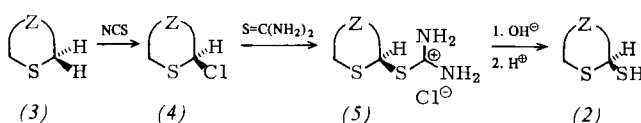
## Cyclische Dithiohemiacetale — Synthese und Eigenschaften<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans-Joachim Gais<sup>[\*]</sup>

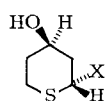
Während die Ring-Ketten-Tautomerie und der anomere Effekt in cyclischen Hemiacetalen (1) seit langem als fundamentale Gesetzmäßigkeiten – z. B. in der Kohlenhydratchemie – erkannt worden sind<sup>[1]</sup>, ist über das Verhalten der Schwefelanaloga von (1), der cyclischen Dithiohemiacetale (2), noch nichts bekannt<sup>[2]</sup>.



Wir berichten über Synthese und Eigenschaften der cyclischen Dithiohemiacetale (2a) bis (2g) und iso-(2g). Sie sind die ersten Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse<sup>[3]</sup>, für deren Darstellung sich die Reaktionsfolge (3) → (4) → (5) → (2) am vorteilhaftesten erwies.



	-Z-		-Z-
(a)	$-(\text{CH}_2)_2-$	(f)	
(b)	$-(\text{CH}_2)_3-$	(g)	
(c)	$-(\text{CH}_2)_4-$		
(d)			
(e)			



iso-(2g), X = SH

iso-(4g), X = Cl

iso-(5g), X =  $\text{S}^+-\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}^-$

Die aus den Sulfiden (3a) bis (3g) durch Umsetzung mit N-Chlorsuccinimid (NCS) in Tetrachlorkohlenstoff leicht zugänglichen α-Chlorsulfide (4a) bis (4g) und iso-(4g)<sup>[4,5]</sup> werden mit Thioharnstoff in die haltbaren Isothiuroniumsalze (5a) bis (5g) und iso-(5g) überführt. Aus diesen erhält man mit befriedigenden Ausbeuten die Dithiohemiacetale (2a) bis (2g) und iso-(2g) (Tabelle 1) als farblose, flüssige oder kristalline Verbindungen von charakteristischem Geruch, die in Substanz und in Lösung längere Zeit stabil und erstaunlich wenig oxidationsempfindlich sind<sup>[6]</sup>.

Die für die cyclische Struktur der Dithiohemiacetale (2) beweisenden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tabelle 1) geben in keinem

[\*] Dr. H.-J. Gais

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Petersenstraße 15, D-6100 Darmstadt

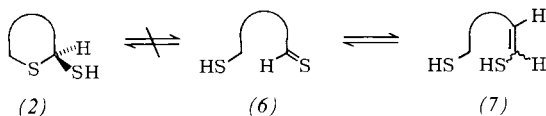
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Ein Teil der Untersuchungen wurde im Department of Chemistry der Harvard University (Prof. R. B. Woodward) durchgeführt.

Tabelle 1. Cyclische Dithiohemiacetale (2a) bis (2g) und iso-(2g) [a].

(2a): Ausb. 41 %; K <sub>p</sub> = 135°C/15 Torr; <sup>1</sup> H-NMR (60 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.80–2.45 (m, 4H), 2.38 (d, J = 6.5 Hz, 1H), 2.55–3.20 (m, 2H), 4.60 (sm, 1H); MS: M <sup>+</sup> 120 (28), 87 (100), 85 (20), 59 (17), 58 (10), 53 (15), 45 (56).
(2b): Ausb. 56 %; K <sub>p</sub> = 65°C/0.1 Torr; <sup>1</sup> H-NMR (60 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.45–2.40 (m, 6H), 2.11 (d, J = 7 Hz, 1H), 2.55–2.85 (m, 2H), 4.00 (ddd, J <sub>AX</sub> + J <sub>BX</sub> = 12 Hz, J <sub>SH</sub> = 7 Hz, 1H); MS: M <sup>+</sup> 134 (27), 101 (100), 85 (17), 67 (40), 59 (30), 55 (12), 47 (12), 45 (38).
(2c): Ausb. 53 %; K <sub>p</sub> = 75°C/0.01 Torr; <sup>1</sup> H-NMR (100 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.40–2.10 (m, 8H), 2.26 (d, J = 6 Hz, 1H), 2.30–3.10 (m, 2H), 4.24 (sm, 1H); MS: M <sup>+</sup> 148 (21), 115 (100), 87 (11), 81 (36), 73 (14), 61 (33), 60 (11), 59 (13), 55 (15), 47 (12), 45 (28).
(2d): Ausb. 38 %; K <sub>p</sub> = 125°C/0.2 Torr; <sup>1</sup> H-NMR (60 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.30–3.00 (m, 6H), 2.15 (d, J = 9.5 Hz, 1H), 3.12 (s, 3H), 3.20 (s, 3H), 3.95 (ddd, J <sub>AX</sub> + J <sub>BX</sub> = 14.5 Hz, J <sub>SH</sub> = 9.5 Hz, 1H); MS: M <sup>+</sup> 194 (7), 163 (27), 162 (100), 133 (38), 129 (96), 128 (95), 127 (24), 103 (27), 101 (60), 97 (48), 88 (12), 87 (11), 86 (10), 85 (55), 75 (18), 74 (16), 73 (100), 59 (53), 58 (15), 57 (20), 55 (29), 45 (58).
(2e): Ausb. 69 %; Fp = 55–56°C (Benzol/Ether); <sup>1</sup> H-NMR (100 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ = 1.55–1.85 (m, 3H), 1.97 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 2.11–2.57 (m, 2H), 2.83 (ddd, 1H), 3.56 (sm, 4H), 3.92 (ddd, J <sub>AX</sub> + J <sub>BX</sub> = 14.5 Hz, J <sub>SH</sub> = 9.3 Hz, 1H); MS: M <sup>+</sup> 192 (27), 159 (72), 132 (15), 131 (25), 130 (12), 99 (100), 87 (11), 86 (22), 72 (20), 59 (11).
(2f): Ausb. 41 %; Fp = 80°C (Ether); <sup>1</sup> H-NMR (60 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ = 1.05–2.40 (m, 6H), 2.04 (d, J = 10 Hz, 1H), 2.60–3.20 (m, 2H), 3.50 (sm, 4H), 4.05 (ddd, J <sub>AX</sub> + J <sub>BX</sub> = 14.5 Hz, J <sub>SH</sub> = 10 Hz, 1H); MS: M <sup>+</sup> 206 (33), 173 (78), 172 (35), 146 (45), 145 (50), 144 (16), 115 (60), 113 (100), 100 (29), 85 (50), 86 (22), 73 (30), 71 (10), 59 (30), 58 (17), 55 (43), 45 (35).
(2g): Ausb. 28 %; K <sub>p</sub> = 120°C/0.3 Torr; <sup>1</sup> H-NMR (60 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.29–2.90 (m, 6H), 2.26 (d, J = 9 Hz, 1H), 3.36 (s, 1H), 3.57 (tt, 1H), 3.86 (ddd, J <sub>AX</sub> + J <sub>BX</sub> = 14.8 Hz, J <sub>SH</sub> = 9 Hz, 1H); MS: M <sup>+</sup> 150 (25), 117 (100), 99 (15), 97 (10), 89 (25), 88 (10), 87 (10), 75 (40), 73 (55), 61 (15), 60 (15), 59 (15), 58 (11), 57 (15), 45 (25); IR (CCl <sub>4</sub> ): 3500, 3595 cm <sup>-1</sup> .
iso-(2g): Ausb. 41 %; K <sub>p</sub> = 120°C/0.3 Torr; <sup>1</sup> H-NMR (60 MHz, CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.70–3.20 (m, 6H), 2.18 (d, J = 8 Hz, 1H), 3.00 (s, 1H), 4.15 (sm, 1H), 4.42 (sm, 1H); MS: M <sup>+</sup> 150 (4), 117 (100), 99 (10), 89 (25), 75 (32), 73 (63), 61 (15), 59 (15), 58 (10), 45 (30); IR (CCl <sub>4</sub> ): 3500, 3595 cm <sup>-1</sup> .

[a] Ausbeuten bezogen auf (3a) bis (3g); K<sub>p</sub> bezüglich Kugelrohrdestillation; Massenspektren: relative Intensität in %.

Falle Hinweise auf eine Ring-Ketten-Tautomerie mit der offenkettigen Mercapto-thioaldehyd- (6) und Mercapto-vinylthiol-Form (7).



In Übereinstimmung damit und im Gegensatz zu (1) sind die diastereomeren 2-Mercapto-1-thia-4-cyclohexanole (2g) und iso-(2g) konfigurationsstabil<sup>[7]</sup> und erfahren auch in Gegenwart von Säuren oder Basen keine gegenseitige Umwandlung. Erste <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Konformationsgleichgewichtes in (2a) bis (2g) und iso-(2g) belegen einen anomeren Effekt von vergleichbarer Größe wie in cyclischen Dithioacetalen<sup>[8]</sup>. Interessanterweise liegen (2d) bis (2g) jedoch fast ausschließlich in der Konformation mit äquatorialer Anordnung der Mercaptogruppe vor.

#### Arbeitsvorschrift

(2e): Zu 0.16 mol (3e) in 400 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gibt man unter Rühren bei 0°C 0.17 mol N-Chlor-succinimid. Nach 2 h bei 0°C – ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die nahezu quantitative Bildung von (4e) [(60 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 1.74–2.40 (m, 4H), 2.56–3.00 (m, 2H), 3.96 (s, 4H), 4.98 (dd, J<sub>AX</sub> + J<sub>BX</sub> = 14 Hz, 1H)] an – wird filtriert und bei 0°C mit 0.17 mol Thioharnstoff in 300 ml wasserfreiem Aceton versetzt. Filtration und Waschen mit Aceton ergeben 34.1 g (79 %) kristallines (5e) vom Fp = 115–116°C, das in 100 ml Wasser gelöst und bei 0°C tropfenweise mit 0.36 mol Natriumhydroxid in 80 ml Wasser versetzt wird. Nach 2 h

bei 0°C säuert man mit eiskalter 2 N Schwefelsäure an, extrahiert mit Dichlormethan, wäscht die organische Phase mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und engt ein. Der Rückstand wird in wenig Dichlormethan gelöst und mit Dichlormethan/n-Hexan (1:1) über Kieselgel 60 (Merck) filtriert. Einengen und Umkristallisation des kristallinen Rückstandes aus Benzol/Ether liefern 21 g (87 %) farbloser Kristalle vom Fp = 55–56°C.

Eingegangen am 9. Dezember 1976 [Z 628]

#### CAS-Registry-Nummern:

(2a): 61477-08-5 / (2b): 61477-09-6 / (2c): 61477-10-9 / (2d): 61477-11-0 / (2e): 61477-12-1 / (2f): 61477-13-2 / (2g): 61477-14-3 / iso-(2g): 61477-15-4 / (3a): 110-01-0 / (3b): 1613-51-0 / (3c): 4753-80-4 / (3d): 61477-16-5 / (3e): 42850-68-0 / (3f): 61010-86-4 / (3g): 29683-23-6 / (4a): 22342-03-6 / (4b): 22342-04-7 / (4c): 22342-10-5 / (4d): 61477-17-6 / (4e): 61477-18-7 / (4f): 61477-19-8 / (4g): 61477-20-1 / iso-(4g): 61477-21-2 / (5a): 61477-22-3 / (5b): 61477-23-4 / (5c): 61477-24-5 / (5d): 61477-25-6 / (5e): 61477-26-7 / (5f): 61491-11-0 / (5g): 61477-27-8 / iso-(5g): 61477-28-9 / N-Chlorsuccinimid: 128-09-6 / Thioharnstoff: 62-56-6.

- [1] J. F. Stoddart: Stereochemistry of Carbohydrates. Wiley-Interscience, New York 1971.
- [2] Über das Verhalten cyclischer Monothiohemiacetale ist nur wenig bekannt. Vgl. T. Sheradsky in S. Patai: The Chemistry of the Thiol Group. Wiley, London 1974, Bd. 2, S. 685 und dort zitierte Literatur; M. G. Missakian, R. Ketcham, A. R. Martin, J. Org. Chem. 39, 2010 (1974).
- [3] Zur Synthese acyclischer Dithiohemiacetale vgl. H. G. Peer, A. van der Heijden, S. B. Tjan, T. L. von Orden, Synth. Commun. 1, 277 (1971) und dort zitierte Literatur.
- [4] D. L. Tulen, R. H. Bennett, J. Heterocycl. Chem. 6, 115 (1969).
- [5] Zur Darstellung von (2g) und iso-(2g) wurde vom Acetat von (3g) ausgegangen.
- [6] Von (2a) bis (2g) und iso-(2g) liegen korrekte Elementaranalysen vor.
- [7] Die diastereomeren (7-Mercapto-1,5-dioxa-8-thiaspiro[5.5]undec-10-yl)methanole sind ebenfalls konfigurationsstabil. K. Tatsuta, Keio Universität, Hiyoshi, Yokohama, persönliche Mitteilung.
- [8] N. S. Zefirov, V. S. Blagoveshchenskii, I. V. Kazimirchik, O. P. Yakovleva, J. Org. Chem. (USSR) 7, 599 (1971); M. Oki, T. Sugawara, H. Iwamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 2457 (1974).

### Spiroverbindungen mit nichtplanarem 1,4-Dihydropyridin-Ring aus Diaziridinimininen und Acetylendicarbonsäure-dimethylester<sup>[\*\*]</sup>

Von Helmut Quast, Karl-Heinz Roß, Erwin Spiegel, Karl Peters und Hans Georg von Schnering<sup>[\*]</sup>

Hohe Reaktivität und vielfältige Reaktionsweisen machen den Acetylendicarbonsäure-dimethylester (1) zu einem interessanten, aber oft unberechenbaren Reagens<sup>[1]</sup>. Das zeigt die Zahl seiner Produkte, deren Struktur erst durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte. Beim Studium der Cycloadditionen von Diaziridinimininen<sup>[2]</sup> fanden wir weitere Beispiele.

Aus dem Diaziridinimin (2a) und (1) bildet sich bei 20°C in Benzol/Pentan das 1:3-Addukt (3a) in Form tiefroter Kristalle (Ausbeute 27 %). Bei der gleichen Reaktion verhalten sich die Isomere (2b) und (2c)<sup>[3]</sup> verschieden: Während aus (2b) und (1) ein 1:3-Addukt entsteht, das in seinen Eigenschaften (3a) gleicht, konnte nach der Reaktion von (2c) mit (1) nur ein 1:2-Addukt noch unbekannter Struktur mit 4 % Ausbeute isoliert werden.

[\*] Prof. Dr. H. Quast, Dr. K.-H. Roß, Dipl.-Chem. E. Spiegel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg  
Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. v. Schnering  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Büsnauer Straße 171, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind zum Teil der Dissertation von K.-H. Roß, Universität Würzburg 1974, und der geplanten Dissertation von E. Spiegel entnommen.