

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

(2a): Ausb. 41 %; $K_p=135^\circ\text{C}/15\text{ Torr}$; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta=1.80\text{--}2.45$ (m, 4H), 2.38 (d, $J=6.5\text{ Hz}$, 1H), 2.55–3.20 (m, 2H), 4.60 (sm, 1H); MS: M^+ 120 (28), 87 (100), 85 (20), 59 (17), 58 (10), 53 (15), 45 (56).

(2b): Ausb. 56 %; $K_p=65^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}$; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta=1.45\text{--}2.40$ (m, 6H), 2.11 (d, $J=7\text{ Hz}$, 1H), 2.55–2.85 (m, 2H), 4.00 (ddd, $J_{AX}+J_{BX}=12\text{ Hz}$, $J_{SH}=7\text{ Hz}$, 1H); MS: M^+ 134 (27), 101 (100), 85 (17), 67 (40), 59 (30), 55 (12), 47 (12), 45 (38).

(2c): Ausb. 53 %; $K_p=75^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$; $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta=1.40\text{--}2.10$ (m, 8H), 2.26 (d, $J=6\text{ Hz}$, 1H), 2.30–3.10 (m, 2H), 4.24 (sm, 1H); MS: M^+ 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 %; $K_p=125^\circ\text{C}/0.2\text{ Torr}$; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta=1.30\text{--}3.00$ (m, 6H), 2.15 (d, $J=9.5\text{ Hz}$, 1H), 3.12 (s, 3H), 3.20 (s, 3H), 3.95 (ddd, $J_{AX}+J_{BX}=14.5\text{ Hz}$, $J_{SH}=9.5\text{ Hz}$, 1H); MS: M^+ 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 %; $F_p=55\text{--}56^\circ\text{C}$ (Benzol/Ether); $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta=1.55\text{--}1.85$ (m, 3H), 1.97 (d, $J=9.3\text{ Hz}$, 1H), 2.11–2.57 (m, 2H), 2.83 (ddd, 1H), 3.56 (sm, 4H), 3.92 (ddd, $J_{AX}+J_{BX}=14.5\text{ Hz}$, $J_{SH}=9.3\text{ Hz}$, 1H); MS: M^+ 192 (27), 159 (72), 132 (15), 131 (25), 130 (12), 99 (100), 87 (11), 86 (22), 72 (20), 59 (11).

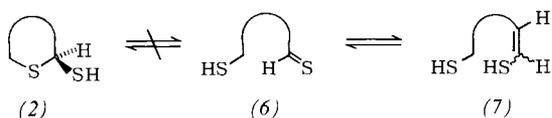
(2f): Ausb. 41 %; $F_p=80^\circ\text{C}$ (Ether); $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\delta=1.05\text{--}2.40$ (m, 6H), 2.04 (d, $J=10\text{ Hz}$, 1H), 2.60–3.20 (m, 2H), 3.50 (sm, 4H), 4.05 (ddd, $J_{AX}+J_{BX}=14.5\text{ Hz}$, $J_{SH}=10\text{ Hz}$, 1H); MS: M^+ 206 (33), 173 (78), 172 (35), 146 (45), 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 %; $K_p=120^\circ\text{C}/0.3\text{ Torr}$; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta=1.29\text{--}2.90$ (m, 6H), 2.26 (d, $J=9\text{ Hz}$, 1H), 3.36 (s, 1H), 3.57 (tt, 1H), 3.86 (ddd, $J_{AX}+J_{BX}=14.8\text{ Hz}$, $J_{SH}=9\text{ Hz}$, 1H); MS: M^+ 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_4): 3500, 3595 cm^{-1} .

iso-(2g): Ausb. 41 %; $K_p=120^\circ\text{C}/0.3\text{ Torr}$; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta=1.70\text{--}3.20$ (m, 6H), 2.18 (d, $J=8\text{ Hz}$, 1H), 3.00 (s, 1H), 4.15 (sm, 1H), 4.42 (sm, 1H); MS: M^+ 150 (4), 117 (100), 99 (10), 89 (25), 75 (32), 73 (63), 61 (15), 59 (15), 58 (10), 45 (30); IR (CCl_4): 3500, 3595 cm^{-1} .

[a] Ausbeuten bezogen auf (3a) bis (3g); K_p 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^[7] und erfahren auch in Gegenwart von Säuren oder Basen keine gegenseitige Umwandlung. Erste $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen des Konformationsgleichgewichtes in (2a) bis (2g) und iso-(2g) belegen einen anomeren Effekt von vergleichbarer Größe wie in cyclischen Dithioacetalen^[8]. Interessanterweise liegen (2d) bis (2g) jedoch fast ausschließlich in der Konformation mit äquatorialer Anordnung der Mercapto-Gruppe 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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt die nahezu quantitative Bildung von (4e) [(60 MHz, CCl_4): $\delta=1.74\text{--}2.40$ (m, 4H), 2.56–3.00 (m, 2H), 3.96 (s, 4H), 4.98 (dd, $J_{AX}+J_{BX}=14\text{ Hz}$, 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 $F_p=115\text{--}116^\circ\text{C}$, 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_3 -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 %) farblos Kristalle vom $F_p=55\text{--}56^\circ\text{C}$.

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. Tuleen, 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^[**]

Von Helmut Quast, Karl-Heinz Roß, Erwin Spiegel, Karl Peters und Hans Georg von Schnering^[*]

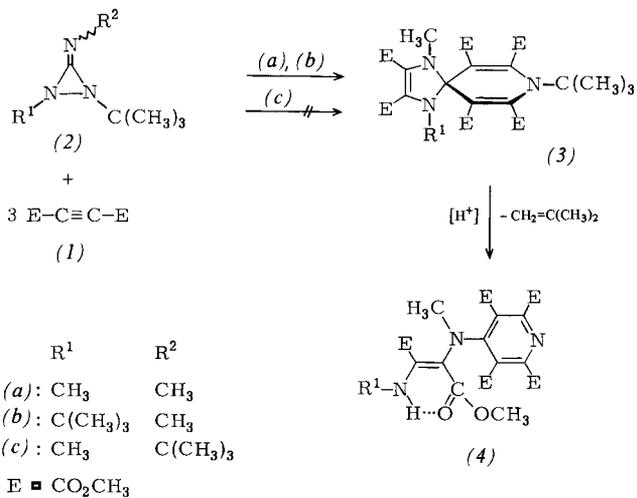
Hohe Reaktivität und vielfältige Reaktionsweisen machen den Acetylendicarbonsäure-dimethylester (1) zu einem interessanten, aber oft unberechenbaren Reagens^[1]. Das zeigt die Zahl seiner Produkte, deren Struktur erst durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte. Beim Studium der Cycloadditionen von Diaziridinimininen^[2] 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)^[3] 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.



Das 270-MHz-¹H-NMR-Spektrum^[4] und die in [D₆]-Benzol^[4] und in [D]-Chloroform^[5] aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektren des Addukts von (2a) sprechen für ein symmetrisches Molekül. Beim Abkühlen tritt aber Verbreiterung aller ¹H-NMR-Signale ein, die für das NCH₃-Signal bei -60°C zu Koaleszenz und Aufspaltung führt [CD₂Cl₂, 60 MHz, Δν = 13.5 Hz (-88°C), ΔG‡ = 10.8 kcal/mol]. Die bei Raumtemperatur beobachtete Symmetrie und das ¹³C-NMR-Signal eines quartären C-Atoms bei 86.0 ppm sprechen für die Struktur (3a) mit einem nichtebenen, flexiblen 1,4-Dihydropyridin-Ring^[6]. Den Beweis erbrachte eine Röntgenstrukturanalyse. Danach kristallisiert (3a) monoklin in P2₁/n (Nr. 14) mit a = 16.304(3), b = 13.334(3), c = 13.109(3) Å; β = 99.02(2)°; Z = 4. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und für 3066 Reflexe mit I > 2σ(I) zu R = 0.096 verfeinert [SYNTEX-PI-Diffraktometer: CuKα; ω-Scan; 2θ ≤ 110°; erweitertes SYNTEX-XTL-System; MULTAN^[7]; 40 unabhängige Atome C, N, O mit anisotropen B_{ij}; Rechnung ohne die 33 H-Atome].

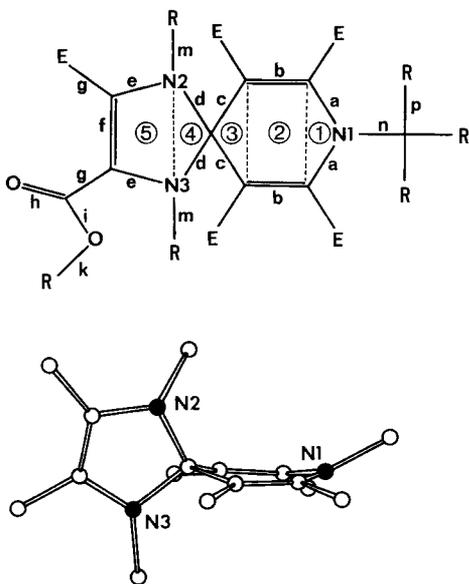
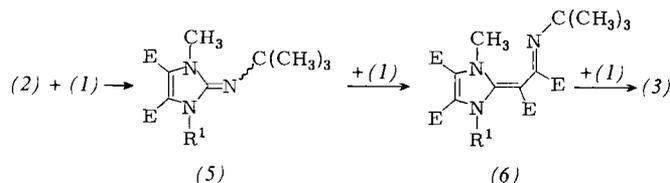


Abb. 1. Oben: Benennung der Bindungen und Ebenen (Zahlen in Kreisen) in (3a). Die Bezeichnungen g bis k gelten für alle Estergruppen E. – Unten: Spirosystem von (3a). Von allen Substituenten ist jeweils nur das unmittelbar am Ring stehende Atom gezeichnet.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von (3a). Der 1,4-Dihydropyridin-Ring ist deutlich durchgebogen; die Ebenen 1 und 2 sowie 2 und 3 sind um 11.3° bzw. 15.0° gegeneinander geneigt. Die Doppelbindungen b liegen wie bei einer Twist-

Wanne nicht exakt in der Ebene 2. Im fünfgliedrigen Ring sind die Ebenen 4 und 5 um 4.4° gegeneinander geneigt; die Ebenen 3 und 4 schließen einen Winkel von 87.6° ein. Die mittleren Bindungslängen betragen (Å): a = 1.393, b = 1.358, c = 1.513, d = 1.480, e = 1.396, f = 1.337, g = 1.486, h = 1.200, i = 1.326, k = 1.469, m = 1.463, n = 1.554, p = 1.549; (σ = 0.009). Größere Abweichungen von den Mittelwerten treten nur bei d und e auf (verschiedene Orientierung von N-2 und N-3 zum sechsgliedrigen Ring). Die Abstände c und d entsprechen Einfachbindungen. Die Abstände a und b sowie e und f weisen auf eine beträchtliche Konjugation der Bindungen in beiden Ringen hin. Mit Ausnahme von N-1, N-2 und des Spiro-C-Atoms liegen die Atome beider Ringe jeweils in der Ebene, die durch ihre drei Nachbaratome bestimmt ist. N-1 und N-2 sind um 0.2 Å ausgelenkt. Die Estergruppen sind praktisch identisch. Hier beträgt der Winkel zwischen g und i im Mittel 111.8°.

Die Addukte (3a) und (3b) spalten unter dem Einfluß von Säurespuren sehr leicht Isobuten ab. Die Struktur (4) der quantitativ entstehenden gelben Produkte gründet sich auf die ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektren. Die von Zustand, Lösungsmittel und Konzentration unabhängige IR-Absorption bei 3320 cm⁻¹ spricht für eine intramolekulare Wasserstoffbrücke.



Die unerwartete Bildung von (3) läßt sich verstehen durch eine primäre [3+2]-Cycloaddition von (1) an (2) zu (5), eine [2+2]-Cycloaddition von (1) an die C=N-Bindung in (5), anschließende Öffnung des Azetin-Rings zu (6) und [4+2]-Cycloaddition von (1) an (6). In Übereinstimmung damit wurden aus anderen heterocyclischen Iminen und Guanidinderivaten analoge Spirodihydropyridine erhalten^[8]. Eine (6) + (1) → (3) entsprechende Reaktion wurde kürzlich bei der Bildung ähnlicher Spirodihydropyridine aus Benzthiazoltriazinen beobachtet^[9].

Eingegangen am 27. Dezember 1976 [Z 638]

- [1] T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* 1976, 349; M. V. George, S. K. Khetan, R. K. Gupta, *Adv. Heterocycl. Chem.* 19, 279 (1976); R. M. Acheson, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1976, 1011.
- [2] H. Quast, E. Spiegel, *Angew. Chem.* 89, 112 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 109 (1977).
- [3] H. Quast, E. Schmitt, *Chem. Ber.* 103, 1234 (1970).
- [4] Wir danken Dr. D. F. Hillenbrand, University of Wisconsin, Madison, Wis. (USA), für die Aufnahme dieser Spektren.
- [5] Wir danken Dr. M. A. R. Smith, Bruker Physik AG, Karlsruhe, für die Aufnahme und Interpretation dieses Spektrums.
- [6] Die bisher untersuchten 1,4-Dihydropyridine sind planar gebaut: U. Eisner, J. Kuthan, *Chem. Rev.* 72, 1 (1972).
- [7] G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr. A* 27, 368 (1971).
- [8] H. Quast, E. Spiegel, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [9] E. Fanghänel, R. Ebisch, P. Niedermeyer, *Z. Chem.* 15, 143 (1975).

(Chlormethylen)triphenylphosphoran

Von Rolf Appel und Wolfgang Morbach^[*]

Nach der Isolierung des reaktiven und als „moderiert“^[1] anzusehenden (Dichlormethylen)triphenylphosphorans (3c)^[2] haben wir versucht, auch das zwischen (3c) und Me-

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. W. Morbach
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn