

Neue Synthesen für $6a\lambda^4$ -Thiapentalene

Von Gerrit L'abbé, Gabriele Verhelst und Guido Vermeulen^[*]

1,6,6a λ^4 -Trithiapentalene und analoge Verbindungen interessieren wegen ihrer Fähigkeit zur „No-bond“-Resonanz^[1]. Wir haben jetzt gefunden, daß sich eine Reihe von 6a λ^4 -Thia-1,6-diheteropentalenen vom Typ (1) (siehe Tabelle 1) aus dem gut zugänglichen 5-Amino-1,2,3,4-thiatriazol (2)^[2] darstellen läßt. Wenn (2) mit je zwei Äquivalenten Benzoylchlorid und Triethylamin umgesetzt wird, bildet sich die thermisch beständige Verbindung (1a), deren spektrale Daten (starke M⁺-Massenlinie, kein v(C=O) oberhalb 1600 cm⁻¹, laut ¹³C-NMR-Spektrum symmetrisches Gerüst) mit der Struktur eines 2,5-Diphenyl-3,4-dioxa-3a λ^4 -thia-1,6-diazapentalens in Einklang stehen. (Wegen der beiden Stickstoffatome müssen die Verbindungen (1) als 3a λ^4 -Thia-1,6-diaza-3,4-diheteropentalene bezeichnet werden.) Überdies wird (1a) von P₄S₁₀ in das Oxadithiadiazapentalen (1e) und das bekannte^[3] orangefarbene Trithiadiazapentalen (1f) überführt. Substituierte Benzoylchloride ergaben die Verbindungen (1b) bis (1d).
 (1)

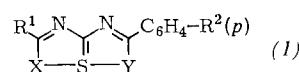


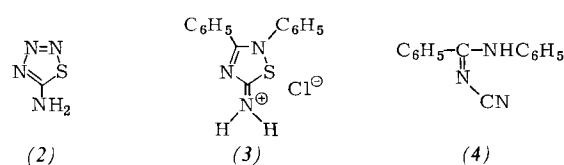
Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen vom Typ (1).

Verb.	X	Y	R ¹	R ²	Fp [°C]	Ausb. [%] [a]
(1a)	O	O	Ph	H	195–197	36
(1b)	O	O	p-MeO—C ₆ H ₄	MeO	241–242	23
(1c)	O	O	p-Me—C ₆ H ₄	Me	242–244	43
(1d)	O	O	p-NO ₂ —C ₆ H ₄	NO ₂	270–275	80
(1e)	O	S	Ph	H	152–153	11 [b]
(1f) ^[3]	S	S	Ph	H	208–209	55 [b]
(1g)	NPh	NPh	Ph	H	278–282	86
(1h)	O	NPh	Ph	H	204–205	84
(1i)	S	NPh	NHMe	H	284–285	66
(1j)	S	NPh	NHPh	H	244–245	68

[a] Ausbeute bezogen auf (2).

[b] Ausbeute bezogen auf (1a); Gemisch aus (1e) und (1f).

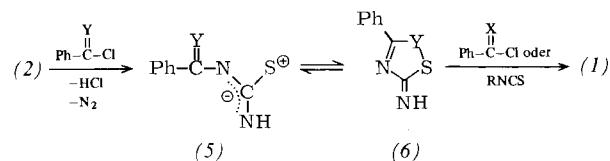
Verbindung (2) wurde unter ähnlichen Bedingungen mit zwei Äquivalenten *N*-Phenylbenzimidoylchlorid behandelt, doch statt des erwarteten (1g) erhielten wir das neue Salz



(3) (Fp=227–227.5°C) sowie (4) (Fp=231–233°C). Die Umsetzung von (2) mit äquimolaren Mengen des Imidoylchlorids in Abwesenheit von Basen führte dagegen ausschließlich zu (3). Das Salz (3) wird von Basen quantitativ in (4) und Schwefel zerlegt. Um diese Zersetzung bei der angestrebten Synthese von Thiatetraazapentalenen zu verhindern, setzen wir (3) und *N*-Phenylbenzimidoylchlorid in Gegenwart von Pyridin um; dabei entstand (1g) in 86 % Ausbeute. Die analoge Behandlung von (3) mit Benzoylchlorid führte zu (1h); Methyl- und Phenylisothiocyanat ergaben (1i) bzw. (1j) neben (4).

Wir nehmen an, daß die Reaktionen über innere Salze vom Typ (5) verlaufen.

[*] Prof. Dr. G. L'abbé, G. Verhelst, G. Vermeulen
Department of Chemistry, University of Leuven
Celestijnenlaan 200 F, B-3030 Heverlee (Belgium)



Arbeitsvorschriften

Synthese von (1a): In eine eisgekühlte Lösung von 0.02 mol Benzoylchlorid und 0.02 mol Triethylamin in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird eine Lösung von 0.01 mol (2) in 15 ml Tetrahydrofuran eingetropft. Nach Aufwärmen bis auf Raumtemperatur wird gerührt, bis die N₂-Entwicklung aufhört (ca. 2 h). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Chloroform umkristallisiert.

Synthese von (1g): 0.01 mol (2) und 0.01 mol *N*-Phenylbenzimidoylchlorid werden in 20 ml wasserfreiem Acetonitril umgesetzt, bis die N₂-Entwicklung aufhört (ca. 2 h). Das ausgefallene (3) wird getrocknet und aus Methanol umkristallisiert (Ausb. 87 %). – In eine eisgekühlte Mischung von 2.5 mmol (3) und 2.5 mmol *N*-Phenylbenzimidoylchlorid werden unter Rühren 10 ml Pyridin eingetropft. Nach 1 h Rühren bei 0°C wird noch 1 h auf Rückflußtemperatur erhitzt. Die Mischung wird auf Eis gegossen und (1g) nach Abfiltrieren und Trocknen aus CCl₄/Hexan umkristallisiert. (1h) bis (1j) sind analog zu erhalten.

Eingegangen am 4. März 1977 [Z 700]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 62302-08-3 / (1b): 62302-09-4 / (1c): 62302-10-7 / (1d): 62302-11-8 /
 (1e): 62337-60-4 / (1f): 17280-68-1 / (1g): 62302-12-9 / (1h): 62302-13-0 /
 (1i): 62302-14-1 / (1j): 62302-15-2 / (2): 6630-99-5 / (3): 62302-16-3 /
 (4): 55434-77-0 / Benzoylchlorid: 98-88-4 /
N-Phenylbenzimidoylchlorid: 4903-36-0 / Methylisothiocyanat: 556-61-6 /
 Phenylisothiocyanat: 103-72-0.

[1] Übersichten: N. Lozac'h, Adv. Heterocycl. Chem. 13, 161 (1971); E. Klingsberg, Lect. Heterocycl. Chem. 1, 19 (1972); L. K. Hansen, A. Hordvik, L. J. Saethre in C. J. M. Stirling: Organic Sulphur Chemistry, Butterworths, London 1975, S. 1 ff.; R. Gleiter, R. Gygax, Fortschr. Chem. Forsch. 63, 49 (1976).

[2] Übersicht: K. A. Jensen, C. Pedersen, Adv. Heterocycl. Chem. 3, 263 (1964).

[3] J.-L. Derocque, J. Vialle, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 3079; J.-L. Derocque, M. Perrier, J. Vialle, ibid. 1968, 2062.

cis,trans-1,5-Cyclooctadiene^{**}

Von Hans-Dieter Martin, Mirko Hekman, Günther Rist, Hanspeter Sauter und Daniel Belluš^[*]

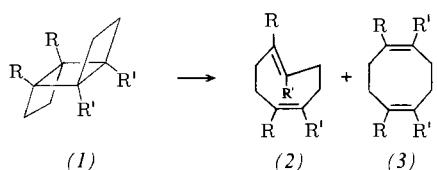
Achtgliedrige Ringe mit *trans*-konfigurierten Doppelbindungen weichen in ihrer Grundzustandsenergie^[1], ihrer Reaktivität^[2] und ihren spektroskopischen Eigenschaften^[3] mitunter erheblich von den *cis*-konfigurierten Stereoisomeren ab. Aus diesem Grund beanspruchen Methoden zur Darstellung derartiger gespannter Cycloolefine Interesse^[4]. Wir berichten

[*] Prof. Dr. H.-D. Martin, Dipl.-Ing. M. Hekman
Institut für organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Dr. G. Rist, Dr. H. Sauter, Dr. D. Belluš
Zentrale Forschung, Ciba-Geigy AG
CH-4002 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. – 23. Mitteilung der Reihe „Kleine Ringe“: 22. Mitteilung: H.-D. Martin, H.-J. Schiwek, J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, Tetrahedron Lett., im Druck. – Zugleich 7. Mitteilung der Reihe „Synthese und Reaktivität von Vierring-Verbindungen“: 6. Mitteilung: D. Belluš, Helv. Chim. Acta 58, 2509 (1975).

hier über thermische Valenzisomerisierungen, die eine ergiebige Synthese der *cis,trans*-1,5-Cyclooctadiene (2) ermöglichen, welche entweder in Substanz isoliert oder, wenn dies aufgrund zu hoher Reaktivität nicht möglich ist, mit Dienen abgefangen werden können.

Die in der Bicyclo[2.2.0]hexan-Reihe bekannte Inversion eines C-Atoms bei thermischer Spaltung zu 1,5-Hexadienen ist auf Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octane übertragbar^[5, 6]. Der Syntheseweg zu den gespannten *trans*-Cycloalkenen kann daher als Valenzisomerisierung (1) → (2) konzipiert werden.

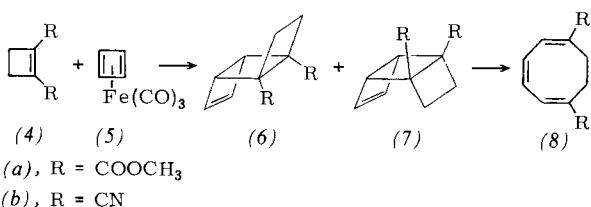


(a), R = COOCH₃, R' = H;

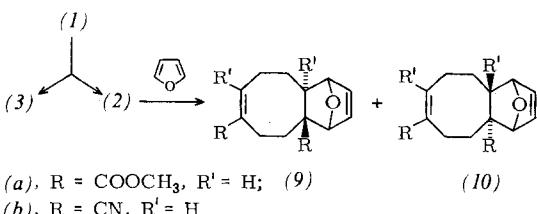
(b), R = CN, R' = H;

(c), R = R' = COOCH₃

Setzt man den Cyclobutendicarbonsäure-diester (4a) mit dem Cyclobutadien-carbonyleisenkomplex (5) bei 0°C um, so fallen die beiden Stereoisomere (6a) (Fp=47–48°C) und (7a) im Verhältnis 10:1 an.



Thermisch bilden beide Isomere, (7a) etwas schneller als (6a), das Cyclooctatrienderivat (8)^[7] (Fp=68–69°C). Hydrierung von (6a) (Pd/C, CH₃OH) ergibt (1a) (Fp=42–44°C). Erhitzen von (1a) auf 75°C in inerten Lösungsmitteln liefert als isolierbares Monomer nur (3a) (Fp=77–78°C). Verwendet man jedoch als Medium ein Gemisch aus CHCl₃/Furan, so wird nach chromatographischer Trennung neben (3a) auch ein Addukt (9a) oder (10a) (Fp=78–80°C) von (2a) an Furan erhalten. (3a) cycloaddiert unter diesen Bedingungen nicht.



Das Dinitril (4b) addiert sich ebenfalls an den Cyclobutadienkomplex (5) unter Bildung der vergleichsweise recht thermolabilen Tricyclen (6b) und (7b) im Verhältnis 4:1. Die Isomerisierung zu (8b) (Fp=140–142°C) findet nennenswert schon bei 25°C statt. Hydrierung von (6b) (Pd/C, CH₃OH, 0°C) führt zu (1b), das aufgrund der hohen Reaktivität und Labilität von (2b) direkt mit Furan (50°C, 1 h) umgesetzt wird. Im Gegensatz zu (1a) wird aus (1b) neben (3b) (Fp=125–126°C) mit dem intermediären (2b) ein Stereoisomerenpaar, (9b) und (10b), erhalten (Fp=166–168°C bzw. 154–156°C).

Die Instabilität der disubstituierten *cis,trans*-Cyclooctadiene (2a) und (2b) resultiert aus dem gleichsinnig

reaktivitätserhöhenden Einfluß von Ring- oder Torsionsspannung und elektronenziehenden Substituenten. Mit zunehmender Zahl und Größe der Substituenten ist aber zu erwarten, daß die Reaktivität bei Cycloadditionen abnimmt und die konfigurative Stabilität zunimmt. Dies wird tatsächlich beim vergleichsweise stabilen Tetracarbonsäureester (2c) beobachtet.

(1c)^[7] isomerisiert bei 105°C zu einem an Kieselgel chromatographisch trennbaren 2:1-Gemisch von (2c) und (3c). Das ¹³C-NMR-Spektrum von (2c) zeigt im Bereich –20°C bis +90°C eine deutliche Temperaturabhängigkeit aufgrund konformativer Beweglichkeit, die jedoch bei –20°C schon eingefroren ist [¹³C-NMR von (2c) (TMS, CD₃NO₂): (+90°C) 31.2, 36.1 (CH₂), 52.5, 52.6 (OCH₃), 140.4, 149.5 (C=C), 169.7, 170.2 (C=O); (–20°C) 25.3, 35.8, 35.9, 36.9 (CH₂), 52.9, 53.0, 53.1, 53.3 (OCH₃), 134.5, 145.5, 149.1, 150.8 (C=C), 168.0, 169.7, 170.1, 172.7 (C=O)].

Von (2c) kann beim Erhitzen auf 105°C in Furan kein Diels-Alder-Addukt erhalten werden, vermutlich aufgrund zu großer sterischer Hinderung. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Thermolyse von (1) und (6) dürfte analog den Verhältnissen bei Tetracyclo[4.4.0^{2,5}.0^{7,10}]decansen^[8] die Spaltung der inneren, substituierten Vierringbindung sein. Dies wird durch die kinetischen Parameter, unter Berücksichtigung der Referenzverbindung Dimethyl-bicyclo[2.2.0]hexan-1,4-dicarboxylat (11), belegt [E_a (kcal/mol), log A, Lösungsmittel: (1a) 25.5, 12.6, CDCl₃; (1c) 26.5, 12.2, C₆D₅Cl; (6a) 24.1, 11.5, CCl₄; (11) 25.5, 12.1, C₄Cl₆; 24.6, 11.7, C₆D₅CD₃; 24.6, 11.7, C₆D₅NO₂].

Eingegangen am 21. März 1977 [Z 701]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 62301-96-6 / (1b): 62301-97-7 / (1c): 62357-28-2 / (2a): 62301-98-8 / (2b): 62301-99-9 / (2c): 62302-00-5 / (3a): 62301-98-8 / (3b): 62302-01-6 / (3c): 34271-69-7 / (4a): 1128-10-5 / (4b): 3716-97-0 / (5): 12078-17-0 / (6a): 62302-02-7 / (6b): 62302-03-8 / (7a): 62357-29-3 / (7b): 62357-30-6 / (8a): 62302-04-9 / (8b): 62302-05-0 / (9a): 62302-06-1 / (9b): 62302-07-2 / (10a): 62357-31-7 / (10b): 62357-32-8 / Furan: 110-00-9.

[1] R. B. Turner, W. R. Meador, J. Am. Chem. Soc. 79, 4133 (1957).

[2] K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn, J. Schneider, Justus Liebigs Ann. Chem. 589, 122 (1954); K. T. Burgoine, S. G. Davies, M. J. Peagram, G. H. Whitham, J. Chem. Soc. Perkin I, 1974, 2629.

[3] C. Batich, O. Ermer, E. Heilbronner, J. R. Wisemann, Angew. Chem. 85, 302 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 302 (1973); A. C. Cope, C. F. Howell, J. Bowers, R. C. Lord, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 89, 4024 (1967).

[4] Siehe z. B. M. Jones, P. Temple, E. J. Thomas, G. Whitham, J. Chem. Soc. Perkin I, 1974, 433.

[5] D. Belluš, H.-C. Mez, G. Rihs, H. Sauter, J. Am. Chem. Soc. 96, 5007 (1974).

[6] H.-D. Martin, E. Eisenmann, Tetrahedron Lett. 1975, 661.

[7] E. Vogel, O. Roos, K. H. Disch, Justus Liebigs Ann. Chem. 653, 55 (1962).

[8] H.-D. Martin, M. Hekman, Angew. Chem. 88, 447 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 431 (1976).

Synthese PCl₂- und PF₂-verbrückter Zweikernkomplexe^[1]

Von Wolfgang Malisch und Peter Panster^[*]

Kürzlich haben wir Übergangsmetall-dichlorphosphane vom Typ (1) synthetisiert und aus der leichten Oxidierbarkeit dieser Spezies auf eine hohe Ladungsdichte am dreibindigen Phosphor geschlossen^[1]. Eine weitere Konsequenz dieser elek-

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Malisch, Dr. P. Panster
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg