

Neue Synthesen für 6aλ⁴-Thiapentalene

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

1,6,6aλ⁴-Trithiapentalene und analoge Verbindungen interessieren wegen ihrer Fähigkeit zur „No-bond“-Resonanz^[1]. Wir haben jetzt gefunden, daß sich eine Reihe von 6aλ⁴-Thia-1,6-diheteropentalenen vom Typ (1) (siehe Tabelle 1) aus dem gut zugänglichen 5-Amino-1,2,3,4-thiadiazol (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 ν(C=O) oberhalb 1600 cm⁻¹, laut ¹³C-NMR-Spektrum symmetrisches Gerüst) mit der Struktur eines 2,5-Diphenyl-3,4-dioxa-3aλ⁴-thia-1,6-diazapentalens in Einklang stehen. (Wegen der beiden Stickstoffatome müssen die Verbindungen (1) als 3aλ⁴-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).

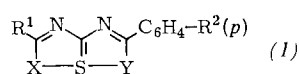


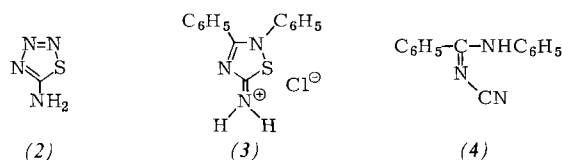
Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen vom Typ (1).

Verb.	X	Y	R ¹	R ²	Fp [°C]	Ausb. [%] [a]
(1a)	O	O	Ph	H	195–197	36
(1b)	O	O	<i>p</i> -MeO–C ₆ H ₄	MeO	241–242	23
(1c)	O	O	<i>p</i> -Me–C ₆ H ₄	Me	242–244	43
(1d)	O	O	<i>p</i> -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).

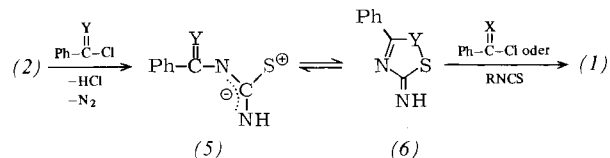
[b] Ausbeute bezogen auf (1a); Gemisch aus (1e) und (1f).

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, setzten 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.



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. Gyax, 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 Bellu^[*]

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. Bellu
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. Bellu, Helv. Chim. Acta 58, 2509 (1975).

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