

C-Atome der Pyrrolringe Winkel von 83.9°, 78.3°, 85.0° und 65.5°.

Eingegangen am 19. Juli 1977 [Z 821]

CAS-Registry-Nummern:

MoCl₂(TTP)·C₆H₆: 64024-41-5 / MoCl₂(OEP): 64044-69-5 /

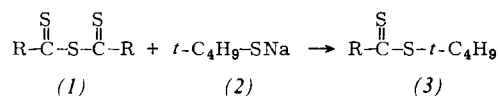
Mo=O(TTP): 64024-42-6 / Mo=O(OEP): 32125-06-7.

- [1] a) E. B. Fleischer, T. S. Srivastava, Inorg. Chim. Acta 5, 151 (1971);
b) J. W. Buchler, K. Rohbock, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 1073 (1972);
c) J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock, H. H. Schneehage, Ann. N. Y. Acad. Sci. 206, 116 (1973); Chem. Ber. 106, 2710 (1973); d) J. F. Johnson, W. R. Scheidt, J. Am. Chem. Soc. 99, 294 (1977).
[2] W. E. Newton, D. C. Bravard, J. W. McDonald, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 11, 553 (1975).
[3] D. F. Evans, J. Chem. Soc. 1959, 2003.
[4] Philips-Diffraktometer PW 1100 mit Cu-K_α-Strahlung. Die Struktur wurde nach der Schweratom-Methode gelöst und unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome außer Wasserstoff bis zur Konvergenz verfeinert: MoCl₂N₄C₄₈H₃₆·C₆H₆, orthorhombisch, Raumgruppe F_{dd2}, a=45.159(9), b=35.671(7), c=11.199(3) Å, ρ_{ber}=1.345, ρ_{gef}=1.33 g/cm³ (Flotation in wäßriger ZnCl₂-Lösung), Z=16, R₁=0.052, R₂=0.063, 1977 einzigartige Daten, 1>3σ(I), 2θ<126°.
[5] B. Chevrier, Th. Diebold, R. Weiss, Inorg. Chim. Acta 19, L57-L58 (1976).
[6] J. L. Hoard in K. M. Smith: Porphyrins and Metalloporphyrins. Elsevier, Amsterdam 1975, Kap. 8.
[7] B. M. L. Chen, A. Tulinsky, J. Am. Chem. Soc. 94, 4144 (1972); J. W. Lauher, J. A. Ibers, ibid. 95, 5148 (1973); D. L. Cullen, E. F. Meyer, Jr., ibid. 96, 2095 (1974); R. G. Little, J. A. Ibers, ibid. 96, 4440 (1974); 97, 5363 (1975); F. S. Molinaro, J. A. Ibers, Inorg. Chem. 15, 2278 (1976).

Neue aliphatische thioacylierende Reagentien; *tert*-Butylester aliphatischer Dithiocarbonsäuren über Bis(thioacyl)sulfide

Von Shinzi Kato, Takashi Takagi, Tomonori Katada und Masateru Mizuta^[*]

Sterisch gehinderte Ester von Carbonsäuren oder Monothiocarbonsäuren werden am besten aus Alkalimetall-alkoholaten bzw. -thiolaten mit Acylhalogeniden oder Anhydriden dargestellt. Für die Synthese der Dithio-Analoga, speziell der Ester vom Typ (3), R=Alkyl, war diese Methode jedoch nur begrenzt brauchbar, da aliphatische Thioacylchloride



R = Alkyl

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen vom Typ (1) und (3). IR (unverdünnt) für alle Verbindungen [außer (1b)] $\tilde{\nu}$ =1220 cm⁻¹.

	(1a)	(1b)	(1c)	(3a)	(3b)	(3c)
R	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>n</i> -C ₄ H ₉
Ausb. [%]	94	93	92	16	20	18
Kp [°C/Torr]				51–53/4	73–75/4	85–86/7
UV/VIS λ _{max} (ε _{max})						
[nm] [a] π*	349 (11600)	351 (12000)	349 (10800)	306 (12950)	305 (11900)	306 (10200)
n→π*	516 (20)	517 (23)	516 (18)	478 (16)	478 (14)	478 (17)
¹ H-NMR [b]		1.39 (d, 12H, CH ₃), 3.70 (m, 2H, CH)		0.95 (t, 3H, CH ₃), 2.0–1.3 (m, 2H, CH ₂), 2.87 (t, 2H, CH ₂)	1.24 (s, 6H, CH ₃), 3.32 (m, 1H, CH)	0.95 (t, 3H, CH ₃), 1.9–1.2 (m, 4H, CH ₂), 2.90 (t, 2H, CH ₂)

[a] In Cyclohexan.

[b] (1b) in CCl₄, (3a)–(3c) in CDCl₃. Signale (Singulets) der *tert*-Butylgruppen: (3a) und (3c): δ=1.57, (3b): δ=1.58.

[*] Prof. Dr. S. Kato [†], T. Takagi, T. Katada, Prof. Dr. M. Mizuta
Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University
Kagamihara, Gifu 504 (Japan)

[†] Korrespondenzautor.

schwer zugänglich sind und aliphatische Bis(thioacyl)sulfide (1) nicht zur Verfügung standen. Wir konnten jetzt die Verbindungen (1) wie die aromatischen Analoga^[1] aus der aliphatischen Dithiocarbonsäure und Dicyclohexylcarbodiimid, jedoch unterhalb –5°C, darstellen (siehe Tabelle 1).

Mit diesen Thioanhydriden (1) und mit dem Thiolat (2) gelang die Synthese der sterisch gehinderten Ester vom Typ (3). Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Strukturen der Verbindungen (1) und (3) sind mit den Ergebnissen der Elementaranalyse sowie den IR-, UV- und ¹H-NMR-Spektren in Einklang. Die n→π*-Bande von (3) ist gegenüber derjenigen von sterisch nicht gehinderten aliphatischen Dithioestern um 17–18 nm bathochrom verschoben.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (3b): Eine Lösung von 2.24 g (20 mmol) (2) in 10 ml wasserfreiem Ethanol wurde innerhalb von 30 min in eine eiskalte Lösung von 2.06 g (10 mmol) (1b) (vgl. [1]) in 70 ml wasserfreiem *n*-Hexan getropft. Danach wurde die Lösung 5 h bei Raumtemperatur gerührt, mit kaltem Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Die Destillation des Rückstandes ergab analytisch reines *tert*-Butyl-dithioisobutyrat (3b), eine orange Flüssigkeit, in 20 % Ausbeute.

Eingegangen am 8. August 1977 [Z 819a]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 64035-98-9 / (1b): 64035-95-6 / (1c): 64056-84-4 / (2): 29364-29-2 / (3a): 64035-82-1 / (3b): 64035-83-2 / (3c): 64035-84-3.

- [1] S. Kato, T. Katada, M. Mizuta, Angew. Chem. 88, 844 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 766 (1976).

(2,4-Diisopropyl-1,3-dithietan-2,4-diyl)bis(dithioisobutyrat), ein dimeres Bis(thioacyl)sulfid

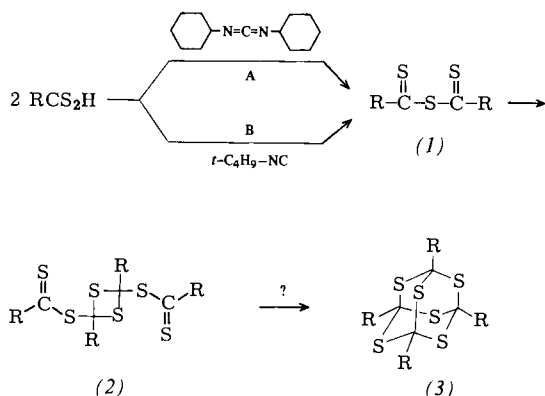
Von Shinzi Kato, Akira Hori, Takashi Takagi und Masateru Mizuta^[*]

In früheren Arbeiten^[1] haben wir die Isolierung von Bis(thioacyl)sulfiden (1) beschrieben (Schema 1, Weg A), die als Zwischenstufen der Cyclisierung von Dithiosäuren zu He-

[*] Prof. Dr. S. Kato [†], A. Hori, T. Takagi, Prof. Dr. M. Mizuta
Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University
Kagamihara, Gifu 504 (Japan)

[†] Korrespondenzautor.

xathiaadamantanen (3) angesehen werden^[2]. Wir berichten jetzt über die Synthese von (2,4-Diisopropyl-1,3-dithietan-2,4-diyl)-bis(dithioisobutyrate) (2a) aus Dithioisobuttersäure und *tert*-Butylisocyanid (Weg B) über das Thioanhydrid (1a) und dessen Dimerisierung. (2a) könnte ebenfalls eine Zwischenstufe der Thiaadamantanbildung sein.



(a), R = *i*-C₃H₇

Schema 1

In eine eiskalte Lösung von 1.86 g (15.5 mmol) frisch destillierter Dithioisobuttersäure in wasserfreiem *n*-Hexan wird innerhalb von 5 min eine äquimolare Menge *tert*-Butylisocyanid (1.29 g) getropft. Die purpurfarbene Lösung wird in 10 min gelb. Durch fraktionierende Umkristallisation mit *n*-Hexan oder Ether konnte *N*-*tert*-Butylthioformamid in 95 % Ausbeute erhalten werden; es wurde durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert. Außerdem ließen sich 0.36 g gelbe Kristalle (Fp = 145–146°C) isolieren, die sich als (2a) erwiesen [IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1200 cm⁻¹; UV (Cyclohexan): λ_{\max} = 323 (ϵ = 9600), 465 nm (18); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05 (d, 6H, CH₃), 1.25 (d, 6H, CH₃), 2.75 (m, 1H, CH), 3.15 (m, 1H, CH); MS: *m/e* = 412 (M⁺), 293 (M - *i*-Pr - CS), 206 (M/2), 174 (M - *i*-Pr - CS - S), 119 (*i*-Pr - CS - S), 87 (*i*-Pr - CS)].

(2a) wurde ebenfalls durch 5 h Rühren von 2.06 g (10 mmol) Bis(dithioisobutryl)sulfid (1a) in 10 ml *n*-Hexan bei Raumtemperatur in 12.5 % Ausbeute erhalten. Die Bildung von (2) über (1) wird durch diesen Befund und die Beobachtung^[3] gestützt, daß die UV- und sichtbaren Spektren (in Cyclohexan, λ_{\max} = 351 und 517 nm) der purpurfarbenen Lösung, die bei der Reaktion von Dithioisobuttersäure mit *tert*-Butylisocyanid entsteht, mit denen von (1a)^[1a] übereinstimmen.

Eingegangen am 8. August 1977 [Z 819b]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 64035-95-6 / (2a): 64035-96-7 / Dithioisobuttersäure: 35329-04-5 / *t*-Butylisocyanid: 7188-38-7 / *N*-*t*-Butylthioformamid: 20278-31-3.

[1] a) S. Kato, T. Katada, M. Mizuta, Angew. Chem. 88, 844 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 766 (1976); b) S. Kato, T. Takagi, T. Katada, M. Mizuta, ibid. 89, 820 (1977) bzw. 16, Nr. 11 (1977).

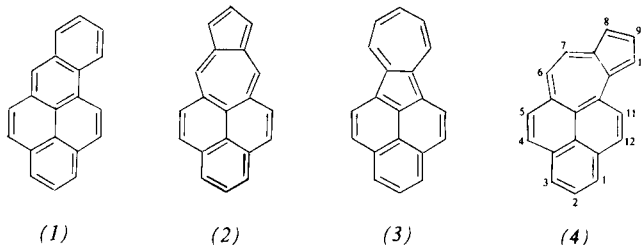
[2] A. Fredga, Ark. Kemi Mineral. Geol. B25, Nr. 8, S. 1 (1947); K. A. Olsson, Ark. Kemi 14, 371 (1950); K. A. Olsson, H. Baeckstrom, R. Engwall, ibid. 26, 219 (1966); A. Fredga, Int. J. Sulfur Chem. C7, 1 (1972).

[3] Aus einer Carbonsäure und einem Isocyanid entstehen ein Säureanhydrid und ein Formamid; J. U. Nef, Justus Liebigs Ann. Chem. 270, 267 (1892). Wir haben die Bildung von Bisacetylsulfid aus Thioessigsäure und *tert*-Butylisocyanid beobachtet.

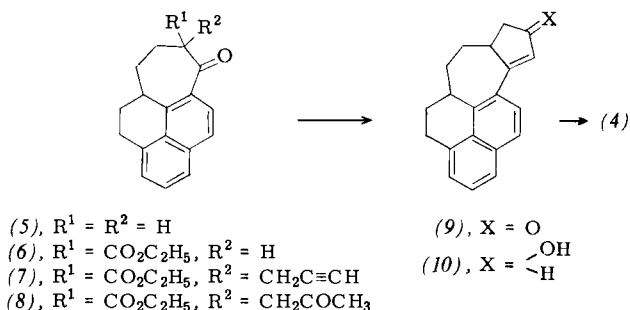
Azulen[4,5,6-*cd*]phenalen; ein neues nichtalternierendes Isomer von Benzo[*a*]pyren^[**]

Von Kazuhiro Nakasui, Eishiro Todo und Ichiro Murata^[*]

Polycyclische Arene wie Benzo[*a*]pyren (1)^[1] sind eine wichtige Klasse von Carcinogenen. Uns interessiert ein Vergleich von (1) mit seinen nichtalternierenden Isomeren. Azulen[5,6,7-*cd*]phenalen (2)^[2] ist ein Carcinogen^[3], während das isomere Azulen[1,2,3-*cd*]phenalen (3)^[4] nur schwach carcinogen wirkt^[5]. Wir synthetisierten jetzt Azulen[4,5,6-*cd*]phenalen (4), das aufgrund der Topologie seines π -Elektronensystems [Ähnlichkeit mit (2)] und seiner Molekülgestalt [Ähnlichkeit mit (1)] eine beträchtliche biologische Aktivität erwarten läßt.



Wir wählten den pentacyclischen Alkohol (10) als Zwischenstufe, weil aufgrund der thermischen Stabilität von (2)^[2] und (3)^[4] zu erwarten ist, daß sich (10) zu (4) dehydrieren läßt.



Die Ethoxycarbonylierung des tetracyclischen Ketons (5)^[6] ((C₂H₅O)₂CO, NaH, Diglyme, 2 h Rückfluß) führte zu 89 % des Oxoesters (6). Reaktion von (6) mit Propargylbromid (NaOC₂H₅/C₂H₅OH, 2 h Rückfluß) ergab das Alkin (7), das durch Wasseranlagerung nach üblichen Methoden (HgSO₄, H₂SO₄, HOAc, 95°C, 3 h) quantitativ in den Diketoester (8) überging. Durch intramolekulare Aldolkondensation (5 % wäßrige KOH, Dioxan, 6 h Rückfluß) entstand eine Mischung der stereoisomeren Cyclopentenone (9), die sich chromatographisch (Al₂O₃, Benzol) in die Isomere (9a) und (9b) (Ausbeute 28 bzw. 43 %) zerlegen und mit LiAlH₄ zu 95 % einer Mischung der Cyclopentenole (10) reduzieren ließ. Die Umwandlung von (10) in (4) gelang mit 18 % Ausbeute durch Erhitzen mit Schwefel in Trichlorbenzol auf 210–220°C (Eigenschaften der Zwischenstufen siehe Tabelle 1).

Azulen[4,5,6-*cd*]phenalen (4) bildet beständige grüne Blättchen. Seine Struktur ist durch Elementaranalyse und

[*] Dr. K. Nakasui, E. Todo, Prof. Dr. I. Murata [*]
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

[*] Korrespondenzautor.

[**] Chemie des Phenaleniumsystems, 26. Mitteilung. – 25. Mitteilung: O. Hara, K. Tanaka, K. Yamamoto, T. Nakazawa, I. Murata, Tetrahedron Lett. 1977, 2435.