

Erhitzt man (2) mit einem Überschuß von Benzoylchlorid oder 4-Chlorbenzoylchlorid auf 160°C, so erhält man (1a) bzw. (5) in 65–70 % Ausbeute. Mit Benzaldehyd resultiert auf dieselbe Weise das Furan (6).

Besonders bemerkenswert ist die Umsetzung von (2) mit Allentetracarbonsäuretetraethylster, die zum Zwitterion (7) führt (32 %; gelbe Nadeln). Die Bildung von (7) zeigt, daß bei Reaktionen von Carbenen mit Olefinen nicht zwangsläufig Cyclopropane entstehen müssen (weitere Beispiele siehe [5]).

Eine Cyclisierung von (3) zum 1,2-Bis(dimethylamino)cyclopropen wurde bisher nicht beobachtet, was angesichts der großen Ringöffnungstendenz des 1-Dimethylamino-2,3-diphenylcyclopropens<sup>[6]</sup> und des Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-(1,2,3-triphenylcyclopropenyl)eisens<sup>[7]</sup> in Gegenwart von Säuren nicht überrascht.

Eingegangen am 26. Juli 1978 [Z 56b]

- [1] Das Allopolarisierungsprinzip und seine Anwendungen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 1. Mitteilung: R. Gompper, R. Sobotta, Angew. Chem. 90, 808 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 10 (1978).  
 [2] S. S. Malhotra, M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1960, 3812.  
 [3] H. Weber, Arch. Pharm. (Weinheim) 310, 222 (1977).  
 [4] H. Quast, E. Frankenfeld, Angew. Chem. 77, 680 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 691 (1965); H. Quast, E. Schmitt, Justus Liebigs Ann. Chem. 732, 43 (1970).  
 [5] U. Wolf, Dissertation, Universität München 1978.  
 [6] R. Weiß, H. P. Kempcke, unveröffentlicht; H. P. Kempcke, Dissertation, Universität München 1977.  
 [7] R. Gompper, E. Bartmann, H. Nöth, Chem. Ber., im Druck.

## 2,3-Dioxa-7-thiabicyclo[2.2.1]heptan: Ein neues heterobicyclisches System mit Thiaozonid-Struktur<sup>[\*\*]</sup>

Von Waldemar Adam und Henny J. Eggelte<sup>[\*]</sup>

Unseres Wissens sind Thiaozonide mit 2,3-Dioxa-7-thiabicyclo[2.2.1]heptan-Struktur (3) bisher nicht bekannt. Als einzige verwandte Verbindung ist nur das recht labile und deshalb schlecht zu charakterisierende Diphenylacenaphthylen-Derivat (8) beschrieben worden<sup>[1]</sup>.

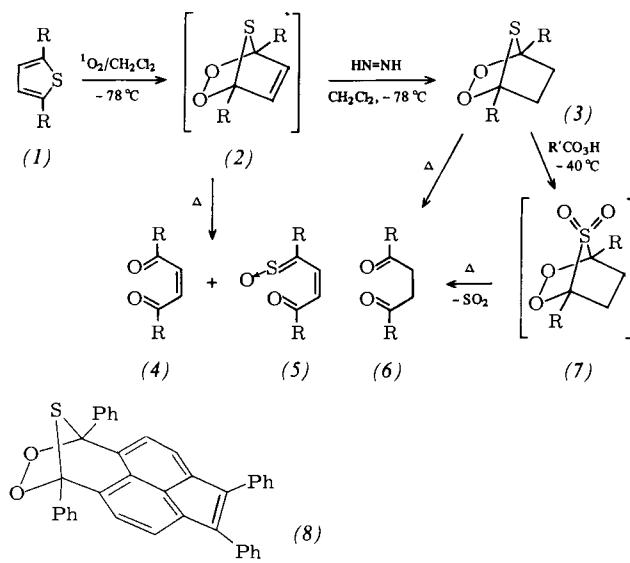
Wir konnten jetzt die Thiaozonide (3a) und (3b) in guten Ausbeuten synthetisieren und isolieren. Außerdem fanden wir, daß die Oxidation der elektronenreichen Thiophene (1) mit Singulett-Sauerstoff die postulierten hochreaktiven Thiophen-endoperoxide (2) ergibt und die Oxidation der Thiaozonide (3) mit Persäuren zu 1,4-Dionen (6) und Schwefeldioxid führt, vermutlich über die ungewöhnlichen Sulfone (7).

Alkylsubstituierte Thiophene (1) setzen sich photochemisch in Gegenwart eines Sensibilisators mit Singulett-Sauerstoff zu 2-Buten-1,4-dion-Derivaten (4) und Sulfenen (5) um<sup>[2]</sup>, die vermutlich aus den labilen intermediären Thiophen-endoperoxiden (2) durch thermische Schwefelabspaltung bzw. Umlagerung entstehen. Wenn die Endoperoxide (2) tatsächlich Zwischenstufen der Photooxygenierung der Thiophene (1)

[\*] Prof. Dr. W. Adam (NIH Career Development Awardee, 1975–1980), Dr. H. J. Eggelte  
 Department of Chemistry, University of Puerto Rico  
 Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[\*\*] Cyclische Peroxide, 69. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society (Grant 8341-AC-1,4), der National Science Foundation (Grant CHE-77-13308) und den National Institutes of Health (Grants GM-21119-03, GM-00141-02 und RR-8102-03) unterstützt. – 68. Mitteilung: W. Adam, K. Sakanishi, J. Am. Chem. Soc. 100, 3965 (1978).

sind, dann sollte es möglich sein, sie reduktiv mit Diazen abzufangen, wie es kürzlich bei den instabilen Endoperoxiden von Cyclopentadien<sup>[3a]</sup>, Spirocycloheptadien<sup>[3b]</sup>, Fulven<sup>[3c]</sup> und  $\alpha$ -Pyron<sup>[3d]</sup> gezeigt wurde.



Die Photooxygenierung von 2,5-Dimethylthiophen (1a) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -78°C mit Tetraphenylporphyrin als Sensibilisator und die anschließende Reduktion von (2a)<sup>[4]</sup> mit Diazen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -78°C<sup>[3a]</sup> ergeben in der Tat nach Chromatographie an Silicagel bei -20°C und Elution mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> das Thiaozonid (3a)<sup>[5]</sup>. Diese Verbindung zerfällt bei Raumtemperatur schnell in 2,5-Hexandion (6a). Das gleiche Diketon wurde in praktisch quantitativer Ausbeute auch durch Entschwefelung von (3a) mit Triphenylphosphan erhalten<sup>[6]</sup>, was die Thiaozonid-Struktur (3) bestätigt.

Analog wurde 2,5-Di-*tert*-butylthiophen (1b) über die Reduktion des instabilen (2b) mit Diazen in das Thiaozonid (3b) umgewandelt<sup>[5]</sup>. (3b) wurde durch Chromatographie an Silicagel bei -20°C (Elution mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) isoliert und konnte durch Umkristallisation bei tiefer Temperatur aus Pentan gereinigt werden. (3b) ist beständiger als (3a), zersetzt sich aber bei Raumtemperatur schnell in 2,2,7,7-Tetramethyl-3,6-octandion (6b). Das Diketon (6b) entsteht in praktisch quantitativer Ausbeute auch durch katalytische Hydrierung von (3b) über Pd/C; diese Reaktion bestätigt die Thiaozonid-Struktur (3).

Eingegangen am 10. Juli 1978 [Z 52]

- [1] J. M. Hoffman, Jr., R. H. Schlessinger, Tetrahedron Lett. 1970, 797.  
 [2] a) W. J. M. van Tilborg, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 95, 140 (1976); b) C. N. Skold, R. H. Schlessinger, Tetrahedron Lett. 1970, 791; c) H. H. Wasserman, W. Strehlow, ibid. 1970, 795.  
 [3] a) W. Adam, H. J. Eggelte, J. Org. Chem. 42, 3987 (1977); b) W. Adam, I. Erden, ibid. 43, 2737 (1978); c) Angew. Chem. 90, 210 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 223 (1978); d) ibid. 90, 211 (1978) bzw. 17, 223 (1978).  
 [4] (2a): <sup>1</sup>H-NMR (CFCl<sub>3</sub>, TMS, -21°C):  $\delta$  = 1.80 (s, CH<sub>3</sub>), 5.78 (s, =CH); Zersetzung bei ca. 0°C.  
 [5] (3a): Gesamtausbeute 46 %, viskoses Öl, das sich teilweise bei der Kurzwegdestillation unter vermindertem Druck zersetzt; <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS):  $\delta$  = 1.75 (s, CH<sub>3</sub>, 6H), 2.12 (s, CH<sub>2</sub>, 4H); IR (CCl<sub>4</sub>): 2980, 2940, 2885, 2855, 1445, 1375, 1300, 1200, 1145, 1120, 1060, 890, 845, 600 cm<sup>-1</sup>; (3b): Ausbeute 50 %, weiße Nadeln, Fp = 68–69°C (aus Pentan bei -78°C); <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, TMS):  $\delta$  = 1.16 (s, CH<sub>3</sub>, 18H), 2.21 (s, CH<sub>2</sub>, 4H); IR (CCl<sub>4</sub>): 2970, 2905, 2870, 1460, 1395, 1365, 1185, 1105, 1080, 1040, 900, 630 cm<sup>-1</sup>.  
 [6] J. Charles, S. Fliszar, Can. J. Chem. 47, 1113 (1969).