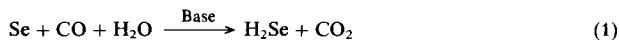


ser in Gegenwart einer Base unter milden Bedingungen schnell zu Selan (H_2Se) reduziert wird [Gl. (1)].



Die Ausbeute an H_2Se ist quantitativ. Die Reaktion, die bereits bei $25^\circ C / 1 \text{ bar}$ CO gelingt, wird durch Druck und erhöhte Temperatur etwas beschleunigt. Lösungsmittelfreies $H_2Se^{[4]}$ läßt sich in Wasser als Solvens erhalten; in diesem Fall sind $60^\circ C / 5 \text{ bar}$ CO erforderlich. Durch Ansäuern mit Schwefelsäure freigesetztes $H_2Se^{[5]}$ wird in einer auf $-196^\circ C$ gekühlten Vorlage aufgefangen (siehe Arbeitsvorschrift).

Wir nehmen an, daß die Reaktion über Carbonylselenid^[6] verläuft [Gl. (2)].



Möglicherweise läßt sich auf dieser Basis ein katalytischer Cyclus aufbauen.

Arbeitsvorschrift

0.400 g (5 mmol) Selen, 10 g Wasser und 1.04 ml (10 mmol) *N*-Methylpyrrolidin werden zusammen mit einem Magnetrührstab in einen 50 ml-Edelstahlautoklaven gefüllt. Der Autoklav wird mehrmals mit CO gespült und schließlich mit 5 bar CO gefüllt. Unter kräftigem Rühren wird 7 h auf $60^\circ C$ erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion (die Reaktionsmischung wird blaßgelb und homogen) wird das entstandene Gas (4.5 mmol CO_2) aufgefangen und analysiert. Durch vorsichtige Zugabe von 10 ml (ca. 50 mmol) gut entgaster wäßriger 10 N Schwefelsäure bei $-78^\circ C$ zur erstarrten Reaktionsmischung und anschließende Destillation bei $-5^\circ C / 10 \text{ Torr}$ aus dem Autoklaven in eine auf $-196^\circ C$ gekühlte Vorlage erhält man H_2Se mit CO_2 . Destillation bei -41 bis $-39^\circ C / 760 \text{ Torr}$ von dieser Vorlage in eine andere ergibt reines H_2Se ($K_p = -41.3^\circ C$). Die Ausbeute (82%) wurde gravimetrisch nach Oxidation von H_2Se mit Sauerstoff bei Raumtemperatur in Gegenwart von 2.02 g (20 mmol) Triethylamin in 10 ml Tetrahydrofuran bestimmt; es entstanden 0.320 g (4.1 mmol) Se und Wasser.

Eingegangen am 29. Oktober 1979 [Z 429]

- [1] Ein neues System für Reduktionen mit Carbonmonoxid, 1. Mitteilung.
- [2] H.-C. Kang, C. H. Mauldin, T. Cole, W. Sleigher, K. Cann, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 99, 8323 (1977); C.-H. Cheng, D. E. Hendriksen, R. Eisenberg, ibid. 99, 2791 (1977); R. M. Laine, R. G. Rinker, P. Ford, ibid. 99, 252 (1977); R. M. Laine, D. W. Thomas, L. W. Cary, S. E. Buttrill, ibid. 100, 6527 (1978); R. M. Laine, ibid. 100, 6451 (1978); C.-H. Cheng, R. Eisenberg, ibid. 100, 5968 (1978); P. C. Ford, R. G. Rinker, C. Ungermann, R. M. Laine, V. Landis, S. A. Moya, ibid. 100, 4595 (1978); K. Cann, T. Cole, W. Sleigher, R. Pettit, ibid. 100, 3969 (1978); T. Yoshida, Y. Ueda, S. Otsuka, ibid. 100, 3941 (1978); R. B. King, C. C. Frazier, R. M. Hanes, A. D. King, Jr., ibid. 100, 2925 (1978); J. W. Rathke, H. M. Feder, ibid. 100, 3623 (1978).
- [3] N. Sonoda, T. Yasuhara, K. Kondo, T. Ikeda, S. Tsutsumi, J. Am. Chem. Soc. 93, 6344 (1971); K. Kondo, N. Sonoda, S. Tsutsumi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 307; K. Kondo, N. Sonoda, H. Sakurai, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 108 (1975); N. Sonoda, G. Yamamoto, K. Natsukawa, K. Kondo, S. Murai, Tetrahedron Lett. 1975, 1969; K. Kondo, K. Murata, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, Synthesis 1979, 735; K. Kondo, N. Sonoda, H. Sakurai, Chem. Lett. 1974, 1429; K. Kondo, N. Sonoda, T. Tsutsumi, ibid. 1972, 373.
- [4] In organischen Solventien wie Acetonitril und Tetrahydrofuran verläuft die Reaktion glatter als in Wasser.
- [5] Herstellung von H_2Se : D. L. Klayman, T. S. Griffin, J. Am. Chem. Soc. 95, 197 (1973); F. Fehér in G. Brauer: Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Vol. 1. Academic Press, New York 1963, S. 418; H. Reinboldt in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Vol. IX. Thieme, Stuttgart 1955, S. 953.
- [6] K. Kondo, S. Yokoyama, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, Angew. Chem. 91, 760 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 691 (1979); K. Kondo, S. Yokoyama, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, ibid. 91, 761 (1979) bzw. 18, 692 (1979).

(+)-(2R)-5,5'-Dimethyl-2,2'-spirobi(2,3-dihydro-1H-cyclopenta[*a*]naphthalin) – ein chiraler Spirokohlenwasserstoff mit orthogonalen Naphthalineinheiten^[**]

Von Horst Neudeck und Karl Schlögl^[*]

Optisch aktive 2,2'-Spirobiindane bekannter Chiralität und Enantiomerenreinheit – wie etwa (+)-(2R)-(1), $R^1 = R^2 = H$ – sind über chirale Tricarbonylchrom-Komplexe entsprechender 1-Oxoindane zugänglich^[2]. Dies ermöglichte die Synthese zahlreicher 5,5'-di- und 5,5',6-trisubstituierter 2,2'-Spirobiindane^[3,4], die vor allem zur Überprüfung eines Näherungsansatzes für Chiralitätsfunktionen herangezogen wurden^[1,3].

Wir haben nun das bisher nicht beschriebene^[4a], im Titel genannte Spirosystem (10) mit zwei zueinander orthogonalen Naphthalineinheiten synthetisiert, das u. a. wegen seiner chiroptischen Eigenschaften von Interesse sein sollte (vgl. [5]).

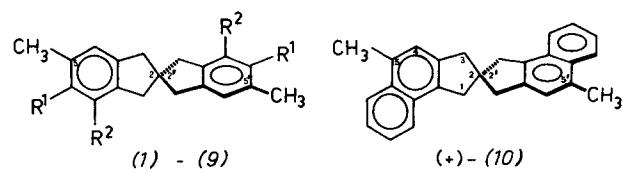


Tabelle 1. Di- und tetrasubstituierte 5,5'-Dimethyl-2,2'-spirobiindane [a].

Verb.	R^1	R^2	Ausb. [%]	Fp [°C]	$[\alpha]_D^{20}$ (in Aceton)
(2)	$CO(CH_2)_2COOH$	H	58	159–163	—
(3)	$CO(CH_2)_2COOCH_3$	H	95	30–33	+ 8.7°
(4)	$(CH_2)_3COOCH_3$	H	98	72–73	+ 2.7°
(5)	$(CH_2)_3COOH$	H	95	192–196	—
(6)	$(CH_2)_3CO$		94	232–235	+ 39.5°
(7)	$(CH_2)_4$		98	156–157	+ 15.1°
(8)	$(CH_2)_3CHOH$		96	190–195	—
(9)	$(CH_2)_2CH=CH$		82	132–134	+ 45.0° [c]
(10) [b]	$CH=CH$	$CH=CH$	90	185–189	+ 117.9°

[a] Alle Verbindungen sind dünnschichtchromatographisch rein; ihre Strukturen sind durch $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren gesichert. [b] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.01$ (m, 2H), 7.73 (m, 2H), 7.50 (m, 4H), 7.24 (s, 2H), 3.33 (s, 4H), 3.20 (s, 4H), 2.69 (s, 6H); UV (n-Heptan): λ_{max} [nm] (lg ϵ): 233 (5.30), 258 (4.43), 285 (4.37), 292 (4.38), 297 (4.34), 312 (3.95), 319 (3.72), 327 (4.03); $[\alpha]_D^{20} = + 124.0$ ($c = 2.0$ in CHCl_3); CD (n-Heptan): λ [nm] ($\Delta\epsilon$): 231 (– 312), 239 (+ 558), 267 (+ 2.89), 292 (– 6.32), 311 (– 0.92), 312 (– 1.27), 321 (– 0.66), 324 (– 0.36), 328 (– 1.81). [c] In CHCl_3 .

Dazu wurde optisch reines (2R)-(1) ($R^1 = R^2 = H$, $[\alpha]_D^{20} = + 4.6^\circ$ in Aceton)^[2] mit Bernsteinsäureanhydrid/ AlCl_3 in Nitrobenzol zur Bis-oxosäure (2) acyliert (vgl. Tabelle 1). Deren Dimethylester (3) ließ sich mit $H_2/\text{Pd} - C$ in 2-Propanol glatt zum Bis-buttersäureester (4) hydrieren. Die entsprechende Dicarbonsäure (5) konnte mit Polyphosphorsäure (5 h, $100^\circ C$) zum Bis-cyclohexenon (6) cyclisiert werden. Aus (6) war durch Hydrierung ($H_2/\text{Pd} - C$ in 2-Propanol/Benzol) der Kohlenwasserstoff (7) und durch Reduktion mit LiAlH_4 das Diol (8) zugänglich. (8) wurde mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol zum Bis-hexadien (9) dehydratisiert, in dem die beiden Vinylgruppen weitgehend in den beiden orthogonalen Ebenen fixiert sind. Schließlich ergab katalytische Dehydrierung von (9) ($\text{Pd} - C$ in siedendem Dioxan unter Durchleiten von O_2) das gewünschte Produkt (10) mit 90% Ausbeute als farblose Kristalle vom Fp = $185–189^\circ C$ (aus

[*] Prof. Dr. K. Schlögl, Dr. H. Neudeck
Institut für Organische Chemie der Universität
Währingerstraße 38, A-1090 Wien (Österreich)

[**] Optisch aktive, aromatische Spirane, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt Nr. 3033). – 9. Mitteilung: [1].

Benzol/Methanol). (9) konnte auch mit Dichlordinocyanbenzochinon in Benzol (3 h bei 20 °C) mit 70% Ausbeute zu (10) dehydriert werden.

Die Konfiguration (2R) (vgl. hierzu [2,3]) und die Enantiomerenreinheit ($p=100\%$) von (+)-(10) folgen eindeutig aus jenen des Edukts (+)-(2R)-(1)[2].

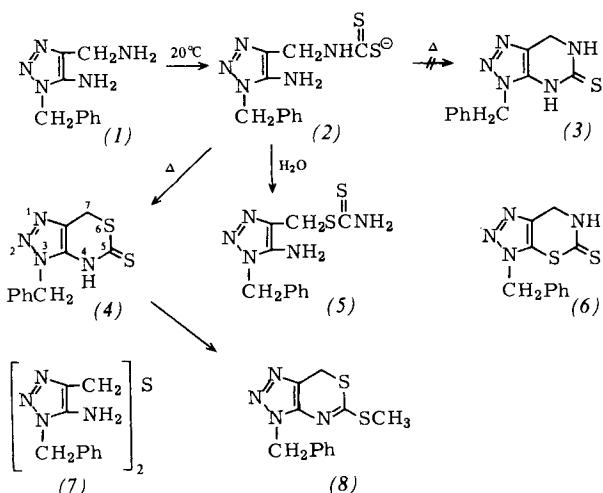
Eingegangen am 2. November 1979 [Z 430]

- [1] H. Neudeck, B. Richter, K. Schlögl, Monatsh. Chem. 110, 931 (1979).
- [2] A. Meyer, H. Neudeck, K. Schlögl, Chem. Ber. 110, 1403 (1977).
- [3] H. Neudeck, K. Schlögl, Chem. Ber. 110, 2624 (1977).
- [4] H. Neudeck, K. Schlögl, Monatsh. Chem. 110, 541 (1979).
- [4a] Anm. bei der Korrektur: Inzwischen wurden Derivate des 1,1'-Spiro-Isomers von (10) beschrieben: S. Imajo, A. Nakamura, K. Shingu, A. Kato, M. Nakagawa, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 868.
- [5] Zum CD von 2,2'-Spirobiindanen siehe: E. Langer, H. Lehner, H. Neudeck, K. Schlögl, Monatsh. Chem. 109, 987 (1978); chiraptische Eigenschaften von 1,1'-Spirobiindanen: J. H. Brewster, R. T. Prudence, J. Am. Chem. Soc. 95, 1217 (1973), zit. Lit.

1,2,3-Triazolo[4,5-d][1,3]thiazin, ein neues heterocyclisches System

Von Adrien Albert und Albert Dunand^[*]

4-Amino-5-aminomethyl-3-benzyl-1,2,3-triazol (1) bildet bei 20 °C mit Carbondisulfid und ethanolischem Natriumethoxid oder methanolischem Ammoniak ausschließlich (¹H-NMR) das erwartete (nicht-basische) Dithiocarbamat [Anion (2)]. Beim Erhitzen dieser Mischungen entsteht dagegen nicht das erwartete^[1] 8-Azapurin-Derivat (3), sondern eine schwefelreichere und stickstoffärmere Verbindung, bei der es sich um ein Triazolothiazin der Struktur (4) oder (6) handeln könnte. Die Entscheidung gelang erst durch Röntgen-Strukturanalyse an einem Einkristall des S-Methyl-Derivats (8). Demnach hat die unmethylierte Verbindung die Struktur (4).



Die Methylthiogruppe in (8) lässt sich leicht durch Nucleophile ersetzen; so wurden z. B. das 5-Amino- und das 5-Hydrazino-Derivat erhalten, Fp = 165 bzw. 159 °C. Ein Heterocyclus, der sich so leicht durch Substitution modifizieren lässt, dürfte als Basis für Arzneimittel interessieren.

Die Verschiebung der Methylengruppe vom Stickstoff zum Schwefel bei der Reaktion (2) → (4) ist entgegengesetzt zur üblichen Richtung der Isomerisierung (z. B. Thiocyanate → Isothiocyanate). Die gleiche Verschiebung tritt bei der Bildung des (nicht-basischen) Nebenprodukts (7) ein.

[*] Prof. Dr. A. Albert, Dr. A. Dunand
Research School of Chemistry, Australian National University
P. O. Box 4, Canberra, A. C. T. 2600 (Australien)

Daß diese Umlagerung auf der Stufe des Dithiocarbamats (2) stattfindet, zeigt die Änderung des ¹H-NMR-Spektrums beim Zusatz von Wasser zur Mischung aus kaltem (1), CS₂, NH₃ und Methanol: Das Spektrum des *N*-Alkyldithiocarbamats (2) wandelt sich in das Spektrum des *S*-Alkyldithiocarbamats (5) um (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten der Zwischenstufen (2) und (5) sowie der Produkte (4) und (8). δ-Werte, in (CD₃)₂SO [a].

- (2), 8.30* (1 H, NH), 7.22 (5 H, Ph), 5.85* (2 H, NH₂), 5.35 (2 H, CH₂Ph), 4.58 (2 H, d**, CH₂NH mit NH gekoppelt)
- (4), 7.19 (m, 5 H, Ph), 5.60 (2 H, CH₂Ph), 4.25 (2 H, CH₂S)
- (5), 7.99* (2 H, SC -NH₂), 7.22 (5 H, Ph), 5.77* (2 H, 4-NH₂), 5.27 (2 H, CH₂Ph), 4.00 (2 H, s, CH₂S)
- (8), 7.31 (5 H, Ph), 5.72 (2 H, CH₂Ph), 4.40 (2 H, CH₂S), 2.58 (3 H, Me)

[a] * bedeutet: verschwindet bei D₂O-Zugabe; ** bedeutet: wird bei D₂O-Zugabe zu s. – Zum Vergleich: In (7) erscheint das CH₂S-Signal bei δ = 3.63.

Das *S*-Methyl-Derivat (8) bildet trikline Kristalle (P \bar{I} , $a = 8.742$, $b = 9.717$, $c = 9.823$ Å, $\alpha = 110.09$, $\beta = 113.70$, $\gamma = 102.17^\circ$, $Z = 2$). Die Struktur wurde mit konventionellen Methoden gelöst (Diffraktometerdaten siehe [2]) und bis R = 5.1% verfeinert (Abb. 1).

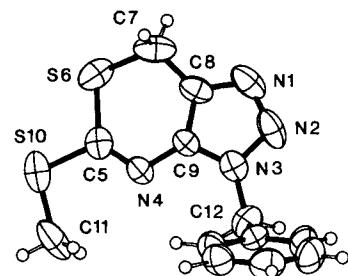


Abb. 1. Kristallstruktur von 3-Benzyl-3,7-dihydro-5-methylthio-1,2,3-triazolo[4,5-d][1,3]thiazin (8) [2].

Der 1,2,3-Triazolring ist planar, der Thiazinring twistförmig mit den Torsionswinkel C(9)–N(4)–C(5)–S(6) = 2.6(5)° und S(6)–C(7)–C(8)–C(9) = -30.4(5)°; C(7) und N(4) befinden sich etwas oberhalb bzw. etwas unterhalb der Ebene des Triazolringes. Während sich die C(sp³)–S-Bindungen kaum unterscheiden [C(7)–S(6) = 1.798(5) und C(11)–S(10) = 1.7811(7) Å], sind die Differenzen zwischen den beiden C(sp²)–S-Bindungen größer, und zwar ist C(5)–S(6) (1.779(4) Å) länger als C(5)–S(10) (1.733(4) Å); dies entspricht den Torsionswinkel N–C–S–C um C(5)–S(6) (-24.6(4)°) und C(5)–S(10) (-8.2(4)°). Die Lage der Methylwasserstoffatome ist mit einer gestaffelten Anordnung um die S(10)–C(11)-Bindung in Einklang. Die Bindung C(12)–C(Phenyl) ist fast senkrecht zur Ebene des Triazolrings, und die Bindung N(3)–C(12) weicht nur um 10° von der Senkrechten gegenüber der Ebene des Benzolrings ab.

Arbeitsvorschrift

(4) [und (7)]: 1.0 g (0.005 mol) (1)^[3], 20 ml Pyridin, 3.8 g (10 Äquiv.) CS₂ und 1.0 g (2 Äquiv.) Triethylamin werden 6 h auf 115 °C erhitzt. Nach Abdampfen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum bei 90 °C wird der Rückstand mit 12.5 ml 1 N KOH geschüttelt. Das Sulfid (7) wird abfiltriert [Fp = 173 °C (aus 50% wässrigem Ethanol), MS: m/e = 406 (M⁺)]. Ansäuern des Filtrats bis pH = 3.5 ergibt (4) in 60% Ausbeute, Kristalle aus 50% wässrigem Ethanol [Fp ≈ 190 °C unter Aufbrausen, MS: m/e = 262 (M⁺)].