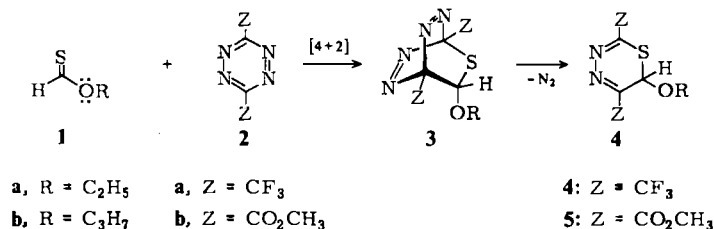


Donorsubstituierte Thiocarbonylverbindungen als Heterodienophile bei [4 + 2]-Cycloadditionen mit inversem Elektronenbedarf**

Von Gunther Seitz*, Rolf Mohr, Wolfgang Overheu, Rudolf Allmann und Michael Nagel

Thiocarbonyl-Dienophile haben aufgrund ihrer ungewöhnlichen Reaktivität sowohl in bimolekularen^[1-3] als auch in intramolekularen^[2] [4 + 2]-Cycloadditionen in den letzten Jahren breites Interesse gefunden. Diese Synthese für substituierte Thiopyransysteme, die unter extrem milden Bedingungen abläuft, blieb jedoch im wesentlichen auf Umsetzungen von elektronenreichen Dienen mit acceptorsubstituierten Thiocarbonyl-Dienophilen beschränkt^[1].

Unsere Ergebnisse zeigen nun erstmals, daß Thiocarbonylverbindungen auch in einer Diels-Alder-Cycloaddition mit inversem Elektronenbedarf^[4] als ausgezeichnete Heterodienophile fungieren, wenn sie durch Donorgruppen ausreichend aktiviert sind. Mit dem in den Tetrazinen 2 *s-cis*-fixierten, durch Trifluormethyl- oder Estergruppen extrem elektronenarmen Azinsystem reagieren sie glatt zu neuen 6*H*-1,3,4-Thiadiazinen 4, 5, 7 und 15, die in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster mehr oder weniger leicht zu Pyrazolen und Schwefel fragmentieren können^[5].

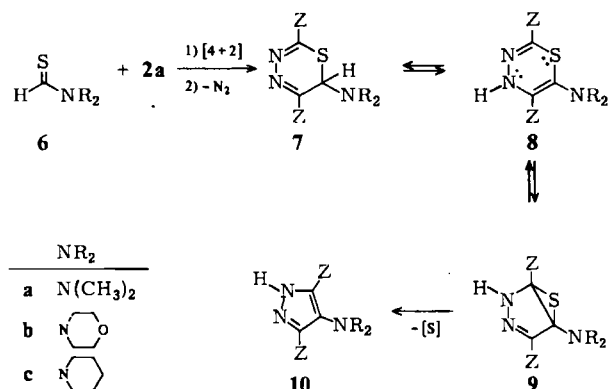


Im ersten Schritt der Reaktion z. B. von Thioameisensäureestern 1 mit Tetrazinen 2 addiert sich die elektronenreiche Thiocarbonylfunktion in einer [4 + 2]-Cycloaddition an das acceptorsubstituierte Diazadiensystem. Es entsteht

[*] Prof. Dr. G. Seitz, Apotheker R. Mohr, Dr. W. Overheu
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg
Prof. Dr. R. Allmann, Dipl.-Min. M. Nagel
Fachbereich Geowissenschaften der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

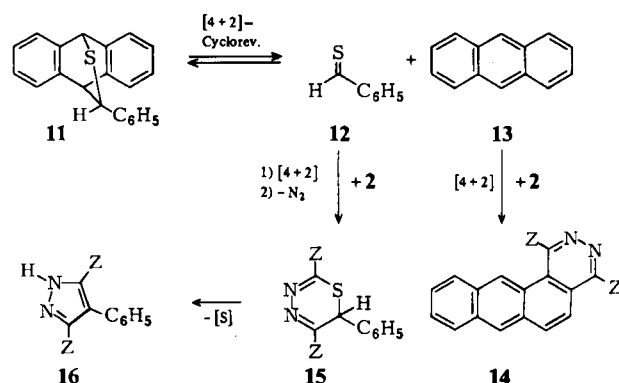
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

das nicht isolierbare, bicyclische Diels-Alder-Addukt 3, dessen hohe Ringspannung die Stickstoffeliminierung via [4 + 2]-Cycloreversion^[6] zur schnellen Folgereaktion werden läßt. Dabei werden in Ausbeuten zwischen 50 und 70% die chiralen, zitronengelben 6*H*-1,3,4-Thiadiazine 4 bzw. 5 als im Hochvakuum destillierbare Flüssigkeiten bzw. als kristalline Verbindungen erhalten^[7].



Mit Thioformamiden 6 als Heterodienophilen isoliert man die mit pharmakologisch interessanten Pyrazolen strukturell ähnlichen 4-Aminopyrazole 10 als einzige Reaktionsprodukte^[7]. Eine vorläufige Kristallstrukturanalyse^[8] der aus 6a und 2a entstandenen Verbindung ist in Einklang mit Konstitution 10a.

Als Zwischenstufen dürften primär 6*H*-1,3,4-Thiadiazine vom Typ 7 im Gleichgewicht mit den energiereicheren 4*H*-Tautomeren 8 resultieren. Als cyclische 8π-Systeme wandeln sich diese unter Valenzisomerisierung in die Bicyclen 9 um; anschließende Schwefeleliminierung führt in etwa 20proz. Ausbeute zu den Pyrazolen 10^[9].



Auch Thioaldehyde sind der „inversen“ [4 + 2]-Cycloaddition mit 2 zugänglich. Wie wir fanden, läßt sich der in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion aus dem Addukt 11^[2] erzeugte Thiobenzaldehyd 12 mit 2 abfangen. Analog der Reaktionsfolge 7 → 10 findet auch hier Ringkontraktion der 6*H*-1,3,4-Thiadiazine 15 zu den 4-Phenylpyrazolen 16 statt. Die Struktur von 16b ließ sich durch unabhängige Synthese ([3 + 2]-Cycloaddition von Diazoessigsäuremethylester an Phenylpropionalsäuremethylester) sichern^[10]. Interessanterweise reagieren die Tetrazine 2 unter den für

die [4+2]-Cycloreversion von **11** notwendigen, drastischen Bedingungen (Toluol, 100°C, 1 h) auch mit Anthracen **13** zu Naphthophthalazinen **14**, so daß im Reaktionsgemisch insgesamt drei [4+2]-Cycloadditionen miteinander konkurrieren. Mit **2a** als Edukt dominiert **16a** (63%, Fp = 160°C; **14a**: 4%, Fp = 210°C); mit **2b** entsteht bevorzugt **14b** (31%, Fp = 191°C; **16b**: 11%, Fp = 151°C).

Arbeitsvorschrift

Man löst je 5 mmol **2a, b** und **1a, b** in 30 mL wasserfreiem Toluol und erhitzt bis zum Verschwinden der roten Farbe von **2**. Die Produkte **4** (gelbe Öle) werden im Hochvakuum destilliert; die kristallinen Produkte **5** werden durch Umkristallisation aus *n*-Hexan/Cyclohexan (1:1) gereinigt. Zur Gewinnung von **10a-c** läßt man **2a** mit **6a-c** analog bei Raumtemperatur in CCl₄ reagieren; nach Schichtchromatographie an Silicagel (Laufmittel Benzol) wird aus *n*-Hexan umkristallisiert.

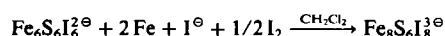
Eingegangen am 22. Mai,
in veränderter Fassung am 24. September 1984 [Z 845]

- [1] Übersichten: S. M. Weinreb, R. R. Staib, *Tetrahedron* **38** (1982) 3087; H. Wollweber: *Diels-Alder-Reaktion*, Thieme, Stuttgart 1972.
- [2] J. E. Baldwin, R. C. G. Lopez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1029; *Tetrahedron* **39** (1983) 1487.
- [3] K. Hartke, T. Kissel, J. Quante, G. Henssen, *Angew. Chem.* **90** (1978) 1016; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 953; P. Beslin, P. Metzner, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 4657; E. Vedejs, M. J. Arnost, J. M. Dolphin, J. Eustache, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 2601; C. M. Bladon, I. E. G. Ferguson, G. W. Kirby, A. W. Lochead, D. C. McDongall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 423; E. Vedejs, T. H. Eberlein, D. L. Varie, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1445; E. Vedejs, D. A. Perry, *ibid.* **105** (1983) 1683; E. Vedejs, D. A. Perry, K. N. Houk, N. G. Rondan, *ibid.* **105** (1983) 6999.
- [4] Übersichten: J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779; D. L. Boger, *Tetrahedron* **39** (1983) 2869; E. G. Kovalev, I. Ya. Postovskii, G. L. Rusinov, I. L. Shegal, *Khim. Geterosikl. Soedin.* **1981**, 1462; inzwischen ist eine „inverse“ [4+2]-Cycloaddition von Adamantanthion an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen bekannt geworden: T. Katada, S. Eguchi, T. Esaki, T. Sasaki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1984**, 1869.
- [5] Übersicht: H. Beyer, *Z. Chem.* **9** (1969) 361; vgl. auch H. Beyer, H. Honneck, L. Reichelt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **741** (1970) 45; J. Sandström, *Ark. Kem.* **8** (1955) 523; W. D. Pfeiffer, E. Bulka, *Synthesis* **1977**, 485, zit. Lit.
- [6] Vgl. R. Huisgen, *Angew. Chem.* **80** (1968) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 321.
- [7] Zum Beispiel **4b**: Ausb. 71%, Kp = 40°C/0.2 Torr, UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 278 (lg ϵ = 3.4), MS (CI mit Isobutan): m/z 295 (M^+ + 1, 100%). – **5a**: Ausb. 50%; Fp = 90°C, UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 296 nm (lg ϵ = 3.4); MS (CI mit Isobutan): m/z 261 (M^+ + 1, 100%). – **10a**: Ausb. 17%, Fp = 98°C (*n*-Hexan); IR (KBr): ν = 3180 (NH), 1150 cm⁻¹ (CF₃); MS: m/z 247 (M^+ , 36%), 246 (100%).
- [8] R. Allmann, M. Nagel, unveröffentlicht.
- [9] Vgl. R. R. Schmidt, H. Huth, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 33.
- [10] K. von Auwers, O. Ungemach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **66** (1933) 1205.

Ein neuer Eisen-Schwefel-Cluster mit zentralem Fe₈-Würfel: Synthese und Struktur von (Et₄N)₃Fe₈S₆I₈·2CH₂Cl₂**

Von Siegfried Pohl* und Wolfgang Saak

In Zusammenhang mit der Synthese einer Reihe von Eisen-Schwefel-Clustern^[1-5] wurden auch Modelle für den Aufbau des aktiven Zentrums des FeMo-Proteins der Nitrogenase^[3,6] entwickelt. Ausgehend von (Et₄N)₂Fe₆S₆I₆^[4] konnten wir nach



[*] Priv.-Doz. Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. W. Saak
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

einen neuen Fe–S-Cluster synthetisieren, dessen Gerüst in Hinblick auf diese Modelle interessiert.

Fe₈S₆I₈³⁺ wurde als Salz (Et₄N)₃Fe₈S₆I₈·2CH₂Cl₂ **1** isoliert, das in Form schwarzer Oktaeder kristallisiert. Nach einer Röntgen-Strukturanalyse liegen in **1** diskrete Fe₈S₆I₈³⁺-Clusteranionen vor (Abb. 1), die bei kristallographischer C_{2h}-Symmetrie annähernd O_h-Symmetrie aufweisen. Die acht Eisenatome bilden mit Winkeln von 90.0° und Fe-Fe-Abständen von 270.4(8)–273.3(9) pm einen nahezu idealen Würfel. Mit den über den Würfelflächen μ_4 -gebundenen sechs Schwefelatomen (Fe–S-Abstände: 230.9(9)–233.2(10) pm) ergibt sich damit ein fast reguläres Dodekaeder mit zwölf Vierecksflächen. Für die Eisenatome resultiert daraus unter Berücksichtigung der terminalen Iodatome eine nur schwach verzerrt tetraedrische Umgebung mit Winkeln zwischen 107.5(5) und 112.6(3)°. Die formale Oxidationsstufe beträgt für alle Eisenatome +2.125. Wir nehmen an, daß sich bei Modifizierung der Synthesbedingungen der entsprechende vierfach negativ geladene Cluster, in dem die Eisenatome ausschließlich zehnwertig wären, ebenfalls herstellen ließe; ein analoger Thiolat-substituierter Co-Cluster wurde bereits beschrieben^[6].

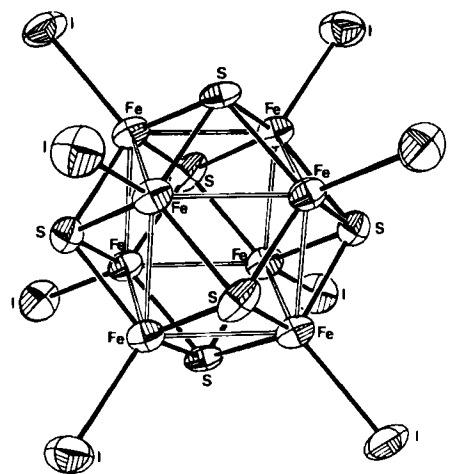


Abb. 1. Struktur des Anions Fe₈S₆I₈³⁺ im Kristall von **1**; Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Strukturdaten: C₂/m, a = 1707.3(4), b = 2269.4(7), c = 1206.1(2) pm, β = 135.22(2)°, Z = 2; 1612 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 947 beobachtet ($I > 1.96\sigma(I)$); R_w = 0.072. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51081, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Nach unseren Untersuchungen im Redoxsystem Fe/I₂/S/I[−], die bisher zur Synthese der Clusteranionen Fe₂S₂I₂²⁺, Fe₄S₄I₄²⁺^[7], Fe₆S₆I₆²⁺^[4] und nunmehr auch Fe₈S₆I₈³⁺ führten, ist für die Bildung eines Fe₈S₆-Clusters mit ausschließlich μ_4 -gebundenem Schwefel Ligandenmangel für die Eisenatome Voraussetzung. So konnten wir **1** bisher lediglich aus CH₂Cl₂ isolieren, einem Lösungsmittel, das gegenüber Fe nicht als koordinierendes Teilchen fungiert. In Einklang mit dieser Vorstellung wird überschüssiger Schwefel durch Eisen im Komplex reduziert, d. h. als Ligand verfügbar gemacht, mit der Folge, daß der Fe₈S₆-Cluster zu Produkten wie Fe₆S₆I₆²⁺ oder Fe₄S₄I₄²⁺ umgewandelt wird, die μ_3 -gebundenen Schwefel enthalten.

Ersetzt man im Fe₈S₆-Cluster ein Eisenatom durch Molybdän, ergibt sich ein Atomverhältnis, das dem im