

dungen (siehe oben und Abb. 2): Das p-Orbital an C(1) steht annähernd *gauche* zu den beiden O-Atomen am Schwefel.

Eingegangen am 14. Februar,  
in veränderter Fassung am 24. April 1985 [Z 1172]

- [1] Übersichten: J. C. Stowell: *Carbanions in Organic Synthesis*, Wiley, New York 1979; P. D. Magnus, *Tetrahedron* 33 (1977) 2019; E. Block: *Reactions of Organosulfur Compounds*, Academic Press, New York 1978.

[2] a) D. J. Cram: *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, New York 1965, S. 48–52; b) F. G. Bordwell, P. J. Boutan, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 717; c) W. von E. Doering, L. K. Levy, *ibid.* 77 (1955) 509; d) H. E. Zimmerman, B. S. Thyagarajan, *ibid.* 82 (1960) 2505; e) E. J. Corey, T. H. Lowry, *Tetrahedron Lett.* 1965, 793, 803; E. J. Corey, H. König, T. H. Lowry, *ibid.* 1962, 515; f) R. Breslow, E. Mohacs, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4100; 84 (1962) 684; g) H. L. Goering, D. L. Townes, B. Dittmer, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 736; h) T. Durst, R. Vieu, R. Van Den Elzen, C. H. Nguyen, *Chem. Commun.* 1971, 1334; i) J. W. Henderson, *Q. Rev. Chem. Soc.* 2 (1973) 397; j) G. Barbarella, A. Garbesi, A. Fava, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5883; k) F. G. Bordwell, N. R. Vanier, W. S. Matthews, J. B. Hendrickson, P. L. Skipper, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7160; l) F. G. Bordwell, J. C. Branca, C. R. Johnson, N. R. Vanier, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3884; m) R. Lett, G. Chassaing, A. Marquet, *J. Organomet. Chem.* 111 (1976) C17; n) G. Chassaing, A. Marquet, *Tetrahedron* 34 (1978) 1399; o) G. Chassaing, A. Marquet, J. Corset, F. Froment, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 293; p) B. M. Trost, N. R. Schmuff, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 396; siehe auch Ramberg-Bäcklund-Reaktion: L. A. Paquette, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 209.

[3] a) S. Wolfe, A. Rank, I. G. Csizmadia, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 1567; b) S. Wolfe, A. Rank, L. M. Tel, I. G. Csizmadia, *Chem. Commun.* 1970, 96; c) A. Streitwieser Jr., *Vortrag beim Int. Symp. Chemistry of Carbansions*, Durham (Großbritannien), 17. 7. 1984 und persönliche Mitteilung (A. Streitwieser, Jr. und D. A. Bors), 20. 4. 1985. Wir danken Prof. Streitwieser für die Überlassung der unveröffentlichten Ergebnisse.

[4] Eine Röntgen-Strukturanalyse von  $[(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{C}]^{\circ}\text{NH}_3^+$  wurde schon früh angefertigt: K. Hoogsteen, *Dissertation*, Universität Groningen (Niederlande) 1957; siehe dazu auch: P. H. Laur in A. Senning (Hrsg.): *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, Vol. 3, Marcel Dekker, New York 1972, S. 235.

[5] Herstellung von 1 (Versuch Nr. 56 zur Bereitung geeigneter Kristalle): 100 mg (0.43 mmol) Benzylphenylsulfon wurden in 4 mL Tetrahydrofuran (THF) gelöst und zunächst mit 1.2 Moläquiv. TMEDA und dann bei 0°C mit 1.2 Moläquiv. *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 1 h bei 0°C wurde THF bei  $10^{-4}$  Torr abgezogen und der Rückstand in 1 mL Diethylether aufgenommen. Nach 16 h bei 20°C wurden die gelben Kristalle mit einer Spritze von Diethylether befreit, mit 0.5 mL Diethylether gewaschen und bei  $10^{-4}$  Torr getrocknet.

[6] D. Rogers, *Acta Crystallogr. A* 37 (1981) 734.

[7] S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1150.

[8] a) R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 224; b) R. Amstutz, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Angew. Chem.* 93 (1981) 487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 465.

[9] Cambridge Crystallographic Data Base updating 7/84, Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Cambridge, England. Wir danken Dr. W. Massa für die Recherchen.

[10] a) D. R. Johnson, F. X. Powell, W. H. Kirchhoff, *J. Mol. Spectrosc.* 39 (1971) 136; b) J. W. C. Johns, W. B. Olson, *ibid.* 39 (1971) 479; c) M. E. Jacox, D. E. Milligan, *ibid.* 58 (1975) 142.

[11] Da wir das H-Atom an C(1) nicht genau genug lokalisieren konnten, kann erst eine geeignete Substitution die endgültige Aussage über die Konfiguration dieses C-Atoms liefern.

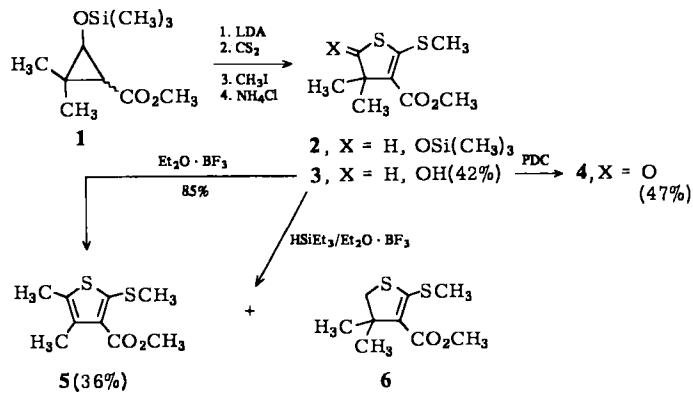
## Thiophenderivate durch neue Umlagerungen siloxysubstituierter Cyclopropancarbonsäureester\*\*

Von Christiane Brückner und Hans-Ulrich Reißig\*  
Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Siloxysubstituierte Cyclopropancarbonsäureester sind als Syntheseäquivalente von 1,4-Dicarbonylverbindungen

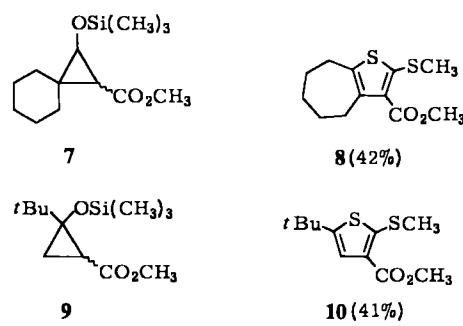
Zwischenprodukte für die Herstellung von Heterocyclen; nachdem wir mit ihnen bereits Furan-<sup>[1]</sup>, Pyrrol-<sup>[1c]</sup> und Pyridazinderivate<sup>[2]</sup> synthetisiert hatten, fanden wir nun, daß unter Ausnutzung des „Cyclopropantricks“<sup>[3]</sup> auch Thio-phenabkömmlinge überraschend einfach zugänglich sind.

Nach Erzeugung des Esterenolats aus 1 in Tetrahydrofuran (THF) mit Lithiumdiisopropylamid (LDA)<sup>[4]</sup> sowie sukzessiver Addition von Schwefelkohlenstoff (1 h, -78°C/3 h, 20°C) und Methyliodid (16 h, 20°C) wird nicht wie erwartet ein Cyclopropanthiocarbonssäureester erhalten, sondern das Dihydrothiophen 2. Wir vermuten, daß die Ringerweiterung auf der Stufe des anionischen CS<sub>2</sub>-Addukts stattfindet. Diese neuartige Umlagerung<sup>[5]</sup> dürfte ihre Triebkraft aus der freiwerdenden Spannungsenergie des Cyclopropanrings sowie der besseren Stabilisierung der negativen Ladung in der ringerweiterten Zwischenstufe beziehen.



Die Siloxyverbindung **2** kann mit  $\text{Et}_3\text{N} \cdot 3\text{HF}$  (THF, 1 h, 20°C) glatt zur Hydroxyverbindung **3** desilyliert werden, die sich mit Pyridiniumdichromat (PDC) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3 d, 20°C) zum Thiolacton **4** oxidieren lässt. Beim Versuch, **3** mit  $\text{HSiEt}_3 / \text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1 h, 0°C/3 h, 20°C)<sup>16</sup> zum Dihydrothiophenderivat **6** zu reduzieren, entsteht neben **6** auch der 3-Thiophencarbonsäureester **5** ( $6 : 5 \approx 1 : 3$ ). Ausschließlich **5** erhält man in hoher Ausbeute (Gesamtausbeute **1 → 5**: 36%), wenn **3** (oder **2**) mit  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 30 min, 0°C/3 h, 20°C) behandelt wird. Ionisierung durch die Lewis-Säure, Wagner-Meerwein-Wanderung einer Methylgruppe sowie Deprotonierung unter Aromatisierung erklären das Entstehen von **5**. Ganz analog bildet sich aus **7** der Bicyclus **8** (Gesamtausbeute über drei Stufen: 42%). Dabei führen zwei Ringerweiterungen (**3 → 5**, **6 → 7**) von einem spirocyclischen zu einem anellierten System.

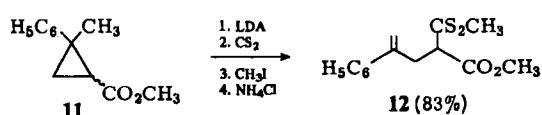
Das Beispiel von **9** zeigt, daß auch in 3-Stellung unsubstituierte Siloxycyclopropane zu Thiophenderivaten umgesetzt werden können. Deprotonierung von **9**, Addition von  $\text{CS}_2$  und  $\text{MeI}$  sowie Behandeln des Rohprodukts mit katalytischen Mengen  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  (3 h, 20°C) ergeben direkt **10** (nicht optimierte Gesamtausbeute: 41%).



[\*] Priv.-Doz. Dr. H.-U. Reißig, Dipl.-Chem. C. Brückner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland D-8700 Würzburg

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

Fehlt die Trimethylsiloxygruppe am Cyclopropanring, so findet eine andere Reaktion statt: **11** liefert bei analogen Vorgehen den ringgeöffneten Dithioester **12**<sup>[7]</sup>.



Da in den 3-Thiophencarbonsäureestern die SCH<sub>3</sub>-Gruppe in 2-Position substituierbar sein sollte<sup>[8]</sup>, zeichnen sich neue Möglichkeiten zur Synthese hochsubstituierter Thiophenderivate ab<sup>[9, 10]</sup>.

Eingegangen am 11. März,  
ergänzt am 6. Mai 1985 [Z 1214]

- [1] a) H.-U. Reiβig, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2981; b) E. L. Grimm, H.-U. Reiβig, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 242; c) C. Brückner, H. Lorey, H.-U. Reiβig, unveröffentlicht.
- [2] I. Reichelt, H.-U. Reiβig, *Synthesis* 1984, 786.
- [3] D. Seebach, *Angew. Chem.* 91 (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 239.
- [4] I. Reichelt, H.-U. Reiβig, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 531.
- [5] Man kann die Ringerweiterung als intramolekulare Substitution oder als anionische Heterovinylcyclopropan-Heterocyclopenten-Umlagerung klassifizieren. Vgl. S. Danishefsky, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 66 und R. V. Stevens, *ibid.* 10 (1977) 193.
- [6] D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, N. M. Loim, *Synthesis* 1974, 633.
- [7] Möglicherweise liegt eine Homo-1,5-sigmatrope Wasserstoffverschiebung mit anschließender Prototropie vor. Vgl. dazu D. E. McGreer, N. W. K. Chin, *Can. J. Chem.* 46 (1968) 2217.
- [8] Zur nucleophilen Verdrängung von SCH<sub>3</sub>-Gruppen: E. Wenkert, J. M. Hanna, Jr., M. H. Leffin, E. L. Michelotti, K. T. Potts, D. Usifer, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 1125, zit. Lit. Einbau von Elektrophilen über reduktive Spaltung einer C-S-Bindung siehe A. Krief, *Tetrahedron* 36 (1980) 2531, zit. Lit.
- [9] Übersicht: S. Gronowitz (Hrsg.): *Thiophen and its Derivatives* in A. Weissberger, E. C. Taylor (Hrsg.): *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 44, Part A, Wiley, New York 1985.
- [10] Alle isolierten neuen Verbindungen (gereinigt durch Kugelrohr-Destillation und Umkristallisieren) ergaben befriedigende Elementaranalysenwerte sowie passende Spektren. 3: Fp = 126–127°C; <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.00 (s, 1H, 5-H), 3.71 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.86 (s, 1H, OH), 2.41 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 1.38, 1.22 (2s, je 3H, 2CH<sub>3</sub>); IR (CCl<sub>4</sub>): ν = 3580 (OH), 1705 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). 4: Fp = 68–69°C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.78 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.50 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 1.45 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>). 5: Fp = 66–67°C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.72 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>), 2.13, 2.19 (2s, je 3H, 2CH<sub>3</sub>). IR (CCl<sub>4</sub>): ν = 1710 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). 12: Kp = 150°C/0.02 Torr; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.30 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.26, 5.08 (2s, je 1H, =CH<sub>2</sub>), 4.29 (t, J = 7.0 Hz, 1H, CH), 3.61 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.42, 3.19 (2dd, J = 7.0, 14.5 Hz, je 1H, CH<sub>2</sub>), 2.56 (s, 3H, CS<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); IR (CCl<sub>4</sub>): ν = 1745 (C=O), 1630 cm<sup>-1</sup> (C=C).

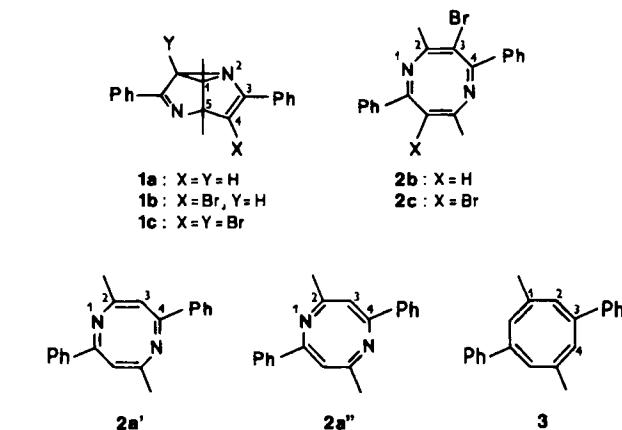
## 1,5-Diazocine\*\*

Von Christoph Schnieders, Walter Huber, Johann Lex und Klaus Müllen\*

Diazocine, Diaza-Abkömmlinge von Cyclooctatetraen, sind wenig bekannt<sup>[1]</sup>. Die von Paquette et al. durchgeführte Thermolyse von Semibullvalenen macht spezifisch

substituierte Cyclooctatetraene zugänglich<sup>[2]</sup>. Mit den von uns beschriebenen 2,6-Diazasemibullvalenen **1**<sup>[3]</sup> eröffnete sich nun auch ein Weg zu 1,5-Diazocinen **2**. Wir beschreiben Synthese, Struktur und Reduktion der ersten Verbindungen dieser Klasse.

Hält man eine entgaste Tetrahydrofuran(THF)-Lösung des Diazasemibullvalens **1a** 8 h bei 90°C, so entsteht quantitativ 2,6-Dimethyl-4,8-diphenyl-1,5-diazocin **2a**. Die Kinetik dieser Umwandlung kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Die Aktivierungsparameter betragen  $\Delta G^+ = 27 \pm 0.5$  kcal/mol (25°C) und  $\Delta S^+ = 2 \pm 2$  cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> (25°C). Zunehmend rascher wandeln sich **1b** und **1c** [ $t_{1/2}$ (25°C) ca. 12 h] in **2b** bzw. **2c** um. Die thermische Instabilität von **1b** und **1c** ist in Einklang mit Beobachtungen von Gompper et al. bei der Synthese eines Tetrazocins<sup>[4]</sup>. Verbindung **2c**, gelbe, quaderförmige Kristalle, schmilzt bei 105°C unter Zersetzung.



Das 1,5-Diazocin **2a** bildet zwei Doppelbindungs-isomere<sup>[5]</sup>, **2a'** und **2a''**, die bei der Thermolyse (unabhängig von der Temperatur) im Verhältnis 3:2 entstehen<sup>[6]</sup>. Die Zuordnung beruht auf dem Befund, daß nur in **2a'** eine ausgeprägte Allylkopplung (<sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz) zwischen dem Ringproton und den Methylprotonen auftritt. Die Isomere lassen sich nicht trennen, doch kann **2a'** gesondert synthetisiert werden. Dazu wird das Salz **2a'**<sup>2+</sup>/2K<sup>+</sup> bei tiefen Temperaturen mit Sauerstoff oder Iod reoxidiert. Beim Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur stellt sich rasch wieder das Gleichgewicht zwischen **2a'** und **2a''** ein.

Von den Bromdiazocinen **2b** und **2c** liegt nach den NMR-Spektren jeweils nur ein Doppelbindungsisomer vor. Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[7]</sup> von **2c** führt zum gleichen Schluß und zeigt darüber hinaus, daß der Ring wanzenförmig mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen ist. Bezeichnend für **2a** und **2c** sind die Tieffeldresonanz von C-2 und C-4 sowie die Hochfeldresonanz von C-3<sup>[8]</sup>.

Das Kohlenstoff-Analogon von **2a**, 1,4-Dimethyl-3,7-diphenylcyclooctatetraen **3**<sup>[9]</sup>, konnten wir durch Kurzzeit-thermolyse aus dem **1a** entsprechenden Semibullvalen<sup>[10]</sup> herstellen. Allerdings erfordert diese Reaktion wesentlich höhere Temperaturen (340–360°C) als die Reaktion **1a** → **2a**.

Bei der Reduktion mit Alkalimetall wandeln sich **2a** und **3** in stabile Dianionen um, die aufgrund ihrer spektroskopischen Daten<sup>[11]</sup> als bindungsdelokalisierte, diatropie 10π-Systeme<sup>[12]</sup> beschrieben werden können<sup>[13]</sup>.

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. C. Schnieders  
Institut für Organische Chemie der Universität  
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz  
Dr. W. Huber  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel (Schweiz)  
Dr. J. Lex  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41  
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.