

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. Viau, 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. Hendrichson, 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 Carbanions*, 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 $[(CH_3SO_2)_2C]^-NH_4^+$ 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 Recherche.
- [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.

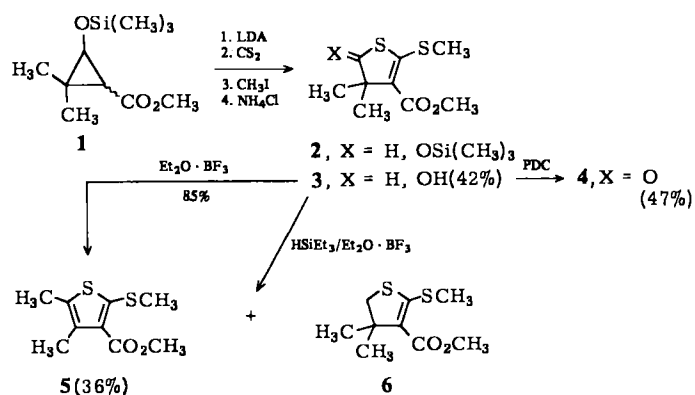
Thiophenderivate durch neue Umlagerungen siloxysubstituierter Cyclopropan-carbonsäureester**

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

Siloxysubstituierte Cyclopropan-carbonsäureester sind als Syntheseäquivalente von 1,4-Dicarbonylverbindungen

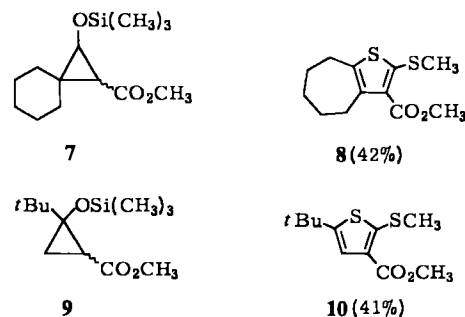
Zwischenprodukte für die Herstellung von Heterocyclen; nachdem wir mit ihnen bereits Furan^[1], Pyrrol^[1c] und Pyridazinderivate^[2] synthetisiert hatten, fanden wir nun, daß unter Ausnutzung des „Cyclopropanricks“^[3] auch Thiophenabkömmlinge überraschend einfach zugänglich sind.

Nach Erzeugung des Esterenolats aus 1 in Tetrahydrofuran (THF) mit Lithiumdiisopropylamid (LDA)^[4] sowie sukzessiver Addition von Schwefelkohlenstoff (1 h, $-78^\circ\text{C}/3\text{ h}$, 20°C) und Methyljodid (16 h, 20°C) wird nicht wie erwartet ein Cyclopropanedithiocarbonsäureester erhalten, sondern das Dihydrothiophen 2. Wir vermuten, daß die Ringerweiterung auf der Stufe des anionischen CS_2 -Addukts stattfindet. Diese neuartige Umlagerung^[5] 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) (CH_2Cl_2 , 3 d, 20°C) zum Thiolacton 4 oxidieren läßt. Beim Versuch, 3 mit $\text{HSiEt}_3/\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ (CH_2Cl_2 , 1 h, $0^\circ\text{C}/3\text{ h}$, 20°C)^[6] 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 \rightarrow 5: 36%), wenn 3 (oder 2) mit $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ (CH_2Cl_2 , 30 min, $0^\circ\text{C}/3\text{ h}$, 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 \rightarrow 5, 6 \rightarrow 7) von einem spirocyclischen zu einem anellierten System.

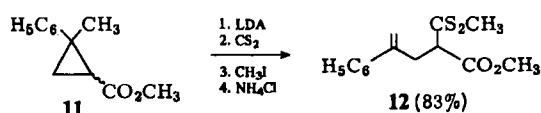
Das Beispiel von 9 zeigt, daß auch in 3-Stellung unsubstituierte Siloxycyclopropane zu Thiophenderivaten umgesetzt werden können. Deprotonierung von 9, Addition von CS_2 und MeI sowie Behandeln des Rohprodukts mit katalytischen Mengen $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (3 h, 20°C) ergeben direkt 10 (nicht 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 analogem Vorgehen den ringgeöffneten Dithioester **12**^[7].



Da in den 3-Thiophencarbonsäureestern die SCH₃-Gruppe in 2-Position substituierbar sein sollte^[8], zeichnen sich neue Möglichkeiten zur Synthese hochsubstituierter Thiophenderivate ab^[9, 10].

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

- [1] a) H.-U. Reißig, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2981; b) E. L. Grimm, H.-U. Reißig, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 242; c) C. Brückner, H. Lorey, H.-U. Reißig, unveröffentlicht.
[2] I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Synthesis* 1984, 786.
[3] D. Seebach, *Angew. Chem.* 91 (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 239.
[4] I. Reichelt, H.-U. Reißig, *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 SCH₃-Gruppen: E. Wenkert, J. M. Hanna, Jr., M. H. Leftin, 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; ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 5.00 (s, 1H, 5-H), 3.71 (s, 3H, CO₂CH₃), 2.86 (s, 1H, OH), 2.41 (s, 3H, SCH₃), 1.38, 1.22 (2s, je 3H, 2CH₃); IR (CCl₄): ν = 3580 (OH), 1705 cm⁻¹ (CO₂CH₃). **4**: Fp = 68–69°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.78 (s, 3H, CO₂CH₃), 2.50 (s, 3H, SCH₃), 1.45 (s, 6H, 2CH₃). **5**: Fp = 66–67°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.72 (s, 3H, CO₂CH₃), 2.39 (s, 3H, SCH₃), 2.13, 2.19 (2s, je 3H, 2CH₃). IR (CCl₄): ν = 1710 cm⁻¹ (CO₂CH₃). **12**: Kp = 150°C/0.02 Torr; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.30 (m, 5H, C₆H₅), 5.26, 5.08 (2s, je 1H, =CH₂), 4.29 (t, J = 7.0 Hz, 1H, CH), 3.61 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.42, 3.19 (2dd, J = 7.0, 14.5 Hz, je 1H, CH₂), 2.56 (s, 3H, CS₂CH₃); IR (CCl₄): ν = 1745 (C=O), 1630 cm⁻¹ (C=C).

1,5-Diazocine**

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

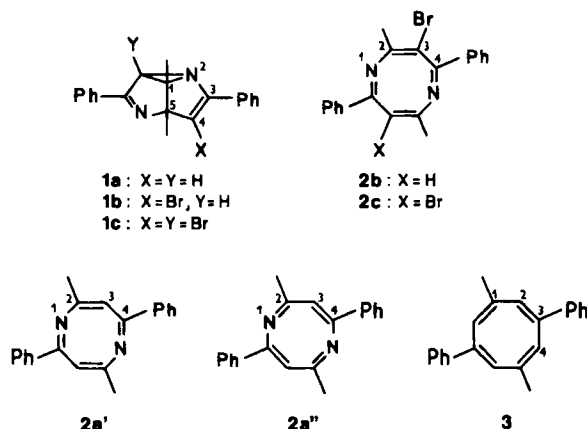
Diazocine, Diaza-Abkömmlinge von Cyclooctatetraen, sind wenig bekannt^[1]. Die von Paquette et al. durchgeführte Thermolyse von Semibullvalenen macht spezifisch

[*] 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.

substituierte Cyclooctatetraene zugänglich^[2]. Mit den von uns beschriebenen 2,6-Diazasemibullvalenen **1**^[3] 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 $\Delta G^\ddagger = 27 \pm 0.5$ kcal/mol (25°C) und $\Delta S^\ddagger = 2 \pm 2$ cal K⁻¹ mol⁻¹ (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^[4]. Verbindung **2c**, gelbe, quaderförmige Kristalle, schmilzt bei 105°C unter Zersetzung.



Das 1,5-Diazocin **2a** bildet zwei Doppelbindungs-isomere^[5], **2a'** und **2a''**, die bei der Thermolyse (unabhängig von der Temperatur) im Verhältnis 3:2 entstehen^[6]. Die Zuordnung beruht auf dem Befund, daß nur in **2a'** eine ausgeprägte Allylkopplung ⁴J_{HH} = 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**²⁺/2K⁺ 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 Doppelbindungs-isomer vor. Die Röntgen-Strukturanalyse^[7] von **2c** führt zum gleichen Schluß und zeigt darüber hinaus, daß der Ring wannenförmig 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^[8].

Das Kohlenstoff-Analogon von **2a**, 1,4-Dimethyl-3,7-diphenylcyclooctatetraen **3**^[9], konnten wir durch Kurzzeitthermolyse aus dem **1a** entsprechenden Semibullvalen^[10] 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^[11] als bindungsdelokalisierte, diatropie 10π-Systeme^[12] beschrieben werden können^[13].