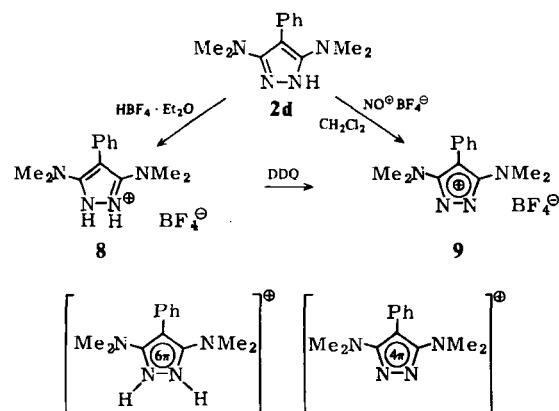


(Ausbeute 82%, $F_p = 101\text{--}102^\circ\text{C}$) oder zu 3,5-Bis(dimethylamino)-4,4-bis(methylthio)-4*H*-pyrazol **6** (Ausbeute 70%, $F_p = 151^\circ\text{C}$).

Versetzt man eine heißgesättigte Lösung von Tetracyanochinodimethan (TCNQ) in Acetonitril mit **2b** bzw. **2d**, so tritt augenblicklich die für das TCNQ-Radikal anion typische tiefgrüne Farbe auf, und beim Abkühlen kristallisieren schwarzblaue Nadeln von **7b** bzw. **7d** aus (**7b**: $F_p = 234^\circ\text{C}$ (Zers.); **7d**: $F_p = 216\text{--}218^\circ\text{C}$ (Zers.)). Die elektrischen Leitfähigkeiten (Zwei-Elektrodenmessung, $P = 1800 \text{ kp/cm}^2$) von Preßlingen dieser Salze betragen bei Raumtemperatur $\sigma = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ bzw. $6.1 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$.



Die Abspaltung einer Methylthiogruppe aus **6** zu einem Pyrazolyl-Kation gelang nicht. Oxidiert man jedoch **2d** mit Nitrosyl-tetrafluoroborat, so erhält man 3,5-Bis(dimethylamino)-4-phenyl-pyrazolylum-tetrafluoroborat **9** in 72% Ausbeute als dunkelblaue Kristalle^[12]. Präparativ noch günstiger ist es, **2d** zunächst mit Tetrafluoroborsäure zu protonieren und dann das Pyrazoliumsalz **8**, das ebenfalls isoliert werden kann, mit Dichlordincyan-*p*-benzochinon (DDQ) zu oxidieren.

Das Elektronenspektrum von **9**^[12] hat tatsächlich die vorausgesagte Ähnlichkeit mit dem eines strukturverwandten Cyclopentadienylumsalzes (6-Dimethylamino-1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-cyclopentapyrazin-6-ylum-tetrafluoroborat: $\lambda_{\max} = 624 \text{ nm}$ ^[3]). Aufschlußreich hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften des 4*π*-Systems **9** ist auch der Vergleich mit dem 6*π*-System **8**: Im ¹H-NMR-Spektrum von **9** finden sich zwei Signale bei $\delta = 3.91$ und 2.90 , die den Protonen der Dimethylamino-Gruppen zuzuordnen sind. Bei Temperaturerhöhung verbreitern sich die Signale; die Koaleszenztemperatur beträgt 121°C . Daraus errechnet sich eine Energiebarriere für die Rotation um die Ring-NMe₂-Bindung von $\Delta G^* = 19.45 \text{ kcal/mol}$. Das ¹H-NMR-Spektrum von **8** zeigt dagegen nur ein einziges Signal für diese Protonen, woraus auf eine schnelle Rotation der Dimethylamino-Gruppen zu schließen ist. Offensichtlich – und erwartungsgemäß – ist das 4*π*-Ringsystem von **9** ein sehr viel stärkerer Elektronenacceptor als das 6*π*-Ringsystem von **8**.

Eingegangen am 21. Juni,
veränderte Fassung am 6. August 1985 [Z 1360]

- [1] R. Gompper, K. Bichlmayer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 156.
- [2] R. Gompper, M. Junius, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2883.
- [3] R. Gompper, H. Glöckner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 53.
- [4] L. C. Behr, R. Fusco, C. H. Jarboe in A. Weissberger (Hrsg.): *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 22, Wiley, New York 1976, S. 3; A. N. Kost, I. I. Grandberg, *Adv. Heterocycl. Chem.* 6 (1966) 347.

[5] E. L. Anderson, J. E. Casey, Jr., L. C. Greene, J. J. Lafferty, H. Reiff, *J. Med. Chem.* 7 (1964) 259.

[6] H. J. Gais, K. Hafner, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2641.

[7] H. Beyer, *Z. Chem.* 9 (1969) 361; H. Beyer, H. Honeck, L. Reichelt, *J. Justus Liebigs Ann. Chem.* 741 (1970) 45; R. R. Schmidt, H. Huth, *Tetrahedron Lett.* 1975, 33; W.-D. Pfeiffer, E. Bulka, *Synthesis* 1977, 196, 485; S. M. S. Chauhan, H. Junjappa, *ibid.* 1975, 798; J. Liebscher, *J. Prakt. Chem.* 325 (1983) 689; H. Schäfer, K. Gewald, *ibid.* 323 (1981) 332.

[8] H. G. Viehe, Z. Janousek, *Angew. Chem.* 85 (1973) 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 806; G. J. Voghel, T. L. Eggerichs, Z. Janousek, H. G. Viehe, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1233.

[9] **2a**: Ausbeute 81%, farbloses Öl, $K_p = 104^\circ\text{C}/10^{-3} \text{ Torr}$ (Lit. [6]: $K_p = 85^\circ\text{C}/10^{-4} \text{ Torr}$); **2b**: Ausbeute 87%, $F_p = 122\text{--}123^\circ\text{C}$; **2c**: Ausbeute 47%, $F_p = 149.5\text{--}150^\circ\text{C}$; **2d**: Ausbeute 46%, $F_p = 162\text{--}162.5^\circ\text{C}$.

[10] 3/4 [Fp, UV/VIS (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\log \epsilon)$]: **3a**: 194°C, 468 nm (4.42); **4a**: 208°C, 423 nm (sh, 4.17); **3b**: 254°C, 443 nm (4.46); **4b**: 269°C, 467 nm (4.35); **3c**: 166°C, 435 nm (4.32); **4c**: 178–179°C, 420 nm (sh, 4.06); **3d**: 404 nm (4.25); **4d**: 206–206.5°C, 448 nm (4.36).

[11] H. Meerwein, K. F. Zinner, R. Gipp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 688 (1965) 67; S. H. Smallcombe, M. C. Caserio, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5826.

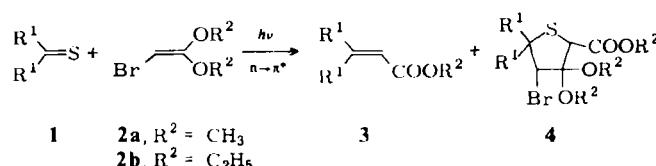
[12] **9**: $F_p = 160\text{--}161^\circ\text{C}$; UV/VIS (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 209$ (3.67), 229 (3.52), 267 (3.73), 337 (sh, 3.06), 583 nm (3.71); ¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 2.90$ (s; 6 H, NCH₃), 3.91 (s; 6 H, NCH₃), 7.36 (mc; 5 H, Phenyl-H); ¹³C-NMR (CD₃CN): $\delta = 41.89$ (q; NCH₃), 44.07 (q; NCH₃), 87.02 (s; C-4), 129.24 (s; Ph-C-i), 129.79 (d; Ph-C-m), 130.09 (d; Ph-C-p), 133.27 (d; Ph-C-o), 168.35 (s; C-3, C-5).

Photoreaktion von Thionen mit Bromketenacetalen

Von Pieter H. J. Ooms* und Willy Hartmann

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Thiocarbonylverbindungen wie **1** vereinigen sich bei n,π^* -Anregung mit Ketenacetalen zu 2,2- oder 3,3-Dialkoxymethianen^[1]. Wir haben nun die Photoreaktionen der Thione **1**^[2] mit den Bromketenacetalen **2**^[3] untersucht und einen überraschenden Reaktionsverlauf gefunden.



Belichtet man eine Lösung von Xanthion und Bromketendimethylacetal **2a** oder -diethylacetal **2b** in Benzol bei Raumtemperatur, so erhält man in hoher Ausbeute den entsprechenden Acrylsäureester **3**. Ähnlich setzen sich Thioxanthion und 4,4'-Dimethoxythiobenzophenon um (Tabelle 1). Führt man die Belichtung von Xanthion und **2a** in Toluol bei -70°C aus, so lassen sich neben **3** in geringen Ausbeuten die stereoisomeren Tetrahydrothiophencarbonsäureester **4** isolieren^[4].

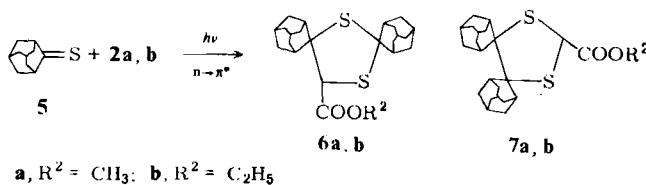
Bei der Photoreaktion von Adamantanethion **5** mit **2a** oder **2b** unterbleibt die Bildung von Acrylsäureestern **3**. Vielmehr erhält man zu 60–65% einen 1,3-Dithiolancarbonsäureester. Reduktive Entschwefelung des Ethylesters mit Raney-Nickel in Methanol ergibt Adamantan und (2-Adamantyl)essigsäure-ethylester^[7]; damit ist sichergestellt, daß als Reaktionsprodukt **6b**^[8] und nicht sein Isomer **7b** vorliegt. **6b** wird auch auf unabhängigem Weg durch Umsetzung von **5** mit Diazoessigester (Ether, 50°C , 1 h, 60%) erhalten.

[*] Dr. P. H. J. Ooms, Dr. W. Hartmann
Zentralbereich Zentrale Forschung und Entwicklung
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG
D-4150 Krefeld 11

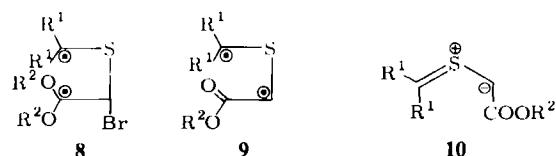
Tabelle 1. Einige Daten der Acrylsäureester 3 [a].

R ¹ –	R ²	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [cm ⁻¹] ν(C=O)	¹ H-NMR (δ-Werte, in CDCl ₃)
1/2	CH ₃	91	85–86 (85–85.5 [5])	1703 [b]	8.08 (br. d, 1H, J=8.0 Hz), 7.70 (br. d, 1H, J=8.0 Hz), 7.58–7.00 (m, 6H arom. H), 6.19 (s, 1H, =CH), 3.76 (s, 3H, OCH ₃)
1/2	C ₂ H ₅	82	54.5–55.5 (54–54.5 [6])	1718 [b]	8.09 (br. d, 1H, J=8.0 Hz), 7.71 (br. d, 1H, J=8.0 Hz), 7.58–7.00 (m, 6H, arom. H), 6.18 (s, 1H, =CH), 4.23 (q, 2H, J=7.2 Hz, OCH ₂), 1.30 (t, 3H, CH ₃)
1/2	C ₂ H ₅	87	44–45.5	1718 [b]	7.75–7.05 (m, 8H, arom. H); 6.12 (s, 1H, =CH), 4.13 (q, 2H, J=7.2 Hz, OCH ₂), 1.80 (t, 3H, CH ₃)
H ₃ CO–	C ₂ H ₅	33	Öl	1718 [c]	7.26 (d, 2H), 7.15 (d, 2H), 6.90 (d, 2H), 6.80 (d, 2H, J=8.3 Hz, arom. H), 6.22 (s, 1H, =CH), 4.05 (q, 2H, J=7.2 Hz, OCH ₂), 3.82 (s, 3H, OCH ₃), 3.79 (s, 3H, OCH ₃), 1.14 (t, 3H, CH ₃)
H ₃ CO–	CH ₃	23	Öl	1721 [c]	7.24 (d, 2H), 7.16 (d, 2H), 6.90 (d, 2H), 6.83 (d, 2H, J=8.8 Hz, arom. H), 6.22 (s, 1H, =CH), 3.83 (s, 3H, OCH ₃), 3.79 (s, 3H, OCH ₃), 3.61 (s, 3H, OCH ₃)

[a] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. [b] KBr-Preßling. [c] Kapillar-Film.



Für die Reaktion von n,π*-angeregten Thionen **1** und **5** mit Bromketenacetalen **2** formulieren wir als ersten Schritt die Bildung des Diradikals **8**^[1]. Durch heterolytische Dissoziation^[9] der C–Br-Bindung und Entalkylierung entsteht das 1,3-Diradikal **9**, eine Grenzstruktur des Thiocarbonylylids **10**^[10].



Bei den aromatischen Thionen **1** ist die Hauptreaktion des Thiocarbonylylids **10** die Cyclisierung und Schwefelextrusion zu den ungesättigten Estern **3**^[11]. Daneben reagiert **10** mit **2** unter Bildung des Tetrahydrothiophens **4**. Bei der Umsetzung des cycloaliphatischen Thions **5** mit **2** dominiert die 1,3-dipolare Cycloaddition. Das Ylid **10** wird von **5** zum 1,3-Dithiolan **6** abgefangen. Eine wesentliche Stütze für den formulierten Mechanismus sehen wir in der unabhängigen Synthese von **6** aus **5** und Diazoessigester. Für diese Reaktion ist die intermediäre Bildung eines Thiocarbonylylids gesichert^[11].

Arbeitsvorschrift

3: Eine Lösung von 0.01 mol **1** und 0.05 mol **2** in 100 mL Benzol wird 4 bis 6 h bei Raumtemperatur unter N₂ bestrahlt. Als Strahlungsquelle verwendet man den Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W in einem wassergekühlten Schacht aus FW 161-Glas, durchlässig für Licht der Wellenlänge $\lambda > 500$ nm, Glashütte Wertheim. Nach vollständiger Entfärbung wird eingetragen; die Acrylsäureester **3** werden durch Säulenchromatographie (Merck Kieselgel 60 F254, Laufmittel Petrolether/Ethylacetat 15:1) isoliert.

6: Bei den Umsetzungen mit **5** belichtet man 0.01 mol **5** und 0.20 mol **2** in 100 mL Pentan 14 h durch ein GWV-Glasfilter, durchlässig für Licht der Wellenlänge $\lambda > 400$ nm, Glashütte Wertheim. Nach Einengen erhält man die 1,3-Dithiolane **6** durch Umkristallisieren aus Ether.

Eingegangen am 3. Juni,
veränderte Fassung am 19. August 1985 [Z 1330]

[1] P. H. J. Ooms, W. Hartmann, noch unveröffentlicht.

[2] J. W. Scheeren, P. H. J. Ooms, R. J. F. Nivard, *Synthesis* 1973, 149; J. W. Greidanus, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 3530.

[3] S. M. McElvain, M. J. Curry, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 3781; F. Beyersdorff, S. M. McElvain, *ibid.* 59 (1937) 2266.

[4] **4**, R² = CH₃, Isomer A: Ausbeute 5%; instabiles Öl; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.52 (br. d, 1H), 8.04 (br. d, 1H), 7.50–6.93 (m, 6H, arom. H), 4.67 (s, 1H, CHS), 4.42 (s, 1H, CHBr), 3.89 (s, 3H, OCH₃), 3.43 (s, 3H, OCH₃), 3.31 (s, 3H, OCH₃); IR (Kapillar-Film [cm⁻¹]): ν = 1748 (C=O), 760 (C–Br); MS (70 eV): m/z 420/418 (M⁺ – ch₃OH, 6%), 387/385 (3%), 339 (100%). – **4**, R² = C₂H₅, Isomer B: Ausbeute 5%; Fp = 182–183.5°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.46 (br. d, 1H), 8.07 (br. d, 1H), 7.50–6.90 (m, 6H, arom. H), 4.95 (s, 1H, CHS), 4.49 (s, 1H, CHBr), 3.85 (s, 3H, OCH₃), 3.42 (s, 3H, OCH₃), 3.38 (s, 3H, OCH₃); IR (KBr [cm⁻¹]): ν = 1738 (C=O), 743 (C–Br); MS (70 eV): m/z 452/450 (M⁺, 4%), 421/419 (M⁺ – ch₃O, 2%), 339 (15%), 267 (100%).

[5] H. Gotthardt, *Chem. Ber.* 107 (1974) 1856.

[6] H. J. T. Bos, H. T. van der Bend, J. S. M. Boley, C. J. A. Everaars, H. Polman, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 91 (1972) 65.

[7] (2-Adamantyl)essigsäure-ethylester: Ausbeute 92%; Kp = 150°C/0.045 Torr (Kugelrohrdestillation); n_D²⁰ = 1.4930; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.14 (q, 2H, J=7.2 Hz, OCH₂), 2.60–1.40 (m, 15H, Adamantan-H), 1.26 (t, 3H, J=7.2 Hz, CH₃); IR (Kapillar-Film): ν(C=O) = 1736 cm⁻¹.

[8] **6a**, Ausbeute 65%; Fp = 147.5–148.5°C; IR (KBr): ν(C=O) = 1736 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.45 (s, 1H), 3.70 (s, 3H, OCH₃), 2.93–1.43 (m, 28H, Adamantan-H); MS (70 eV): m/z 404 (M⁺, 5%), 345 (M⁺ – COOCH₃, 2%), 238 (M⁺ – ad=S, 8%), 198 (M⁺ – ad=CHCOOCH₃, 100%). – **6b**, Ausbeute 60%; Fp = 151–153°C; IR (KBr): ν(C=O) = 1736 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.42 (s, 1H), 4.19/4.16 (dq, 2H, J=7.0 Hz, OCH₂), 2.95–1.40 (m, 28H, Adamantan-H), 1.26 (t, 3H, J=7.0 Hz, CH₃); MS (70 eV): m/z 418 (M⁺, 6%), 345 (M⁺ – cooc₂H₅, 2%), 252 (M⁺ – ad=S, 8%), 198 (M⁺ – ad=CHCOOC₂H₅, 100%). – Ad = 2,2-Adamantylid.

[9] G. Behrens, E. Bothe, G. Koltzenburg, D. Schulte-Frohlinde, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1980, 883.

[10] R. M. Kellogg, *Tetrahedron* 32 (1976) 2165.

[11] R. Huisgen, G. Mloston, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1049; I. Kalwinski, R. Huisgen, *ibid.* 22 (1981) 3941.

Synthese von doppelt penta- oder hexamethylenverbrückten Porphyrin-p-Benzochinon-Verbindungen**

Von Brian Morgan und David Dolphin*

Ein Schlüsselschritt der bakteriellen und pflanzlichen Photosynthese ist der Elektronentransfer von einem angeregten (Bakterio)Chlorophyll über eine Reihe von Verbindungen ((Bakterio)Phäophytin, Fe-S-Cluster) zu einem Chinon (Ubichinon, Plastochinon)^[11]. Um die lichtinduzierte Ladungstrennung zu simulieren, wurden Modellver-

[*] Prof. Dr. D. Dolphin, B. Morgan

Department of Chemistry, University of British Columbia
Vancouver, B.C., V6T 1Y6 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (USA) und vom National Sciences and Engineering Research Council (Kanada) unterstützt.