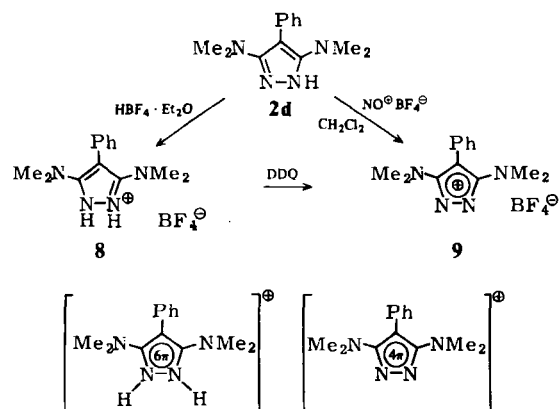


(Ausbeute 82%, Fp = 101–102°C) oder zu 3,5-Bis(dimethylamino)-4,4-bis(methylthio)-4H-pyrazol 6 (Ausbeute 70%, Fp = 151°C).

Versetzt man eine heißgesättigte Lösung von Tetracyanquinodimethan (TCNQ) in Acetonitril mit **2b** bzw. **2d**, so tritt augenblicklich die für das TCNQ-Radikalanion typische tiefgrüne Farbe auf, und beim Abkühlen kristallisieren schwarzblaue Nadeln von **7b** bzw. **7d** aus (**7b**: Fp = 234°C (Zers.); **7d**: Fp = 216–218°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-pyrazolylium-tetrafluoroborat **9** in 72% Ausbeute als dunkelblaue Kristalle<sup>[12]</sup>. Präparativ noch günstiger ist es, **2d** zunächst mit Tetrafluoroborsäure zu protonieren und dann das Pyrazoliumsals **8**, das ebenfalls isoliert werden kann, mit Dichlordicyan-*p*-benzoquinon (DDQ) zu oxidieren.

Das Elektronenspektrum von **9**<sup>[12]</sup> hat tatsächlich die vorausgesagte Ähnlichkeit mit dem eines strukturverwandten Cyclopentadienyliumsals (6-Dimethylamino-1,4-dimethyl-5,7-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydro-cyclopentapyrazin-6-yl-ium-tetrafluoroborat:  $\lambda_{\text{max}} = 624 \text{ nm}$ <sup>[13]</sup>). Aufschlußreich hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften des  $4\pi$ -Systems **9** ist auch der Vergleich mit dem  $6\pi$ -System **8**: Im <sup>1</sup>H-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–NMe<sub>2</sub>-Bindung von  $\Delta G^\ddagger = 19.45 \text{ kcal/mol}$ . Das <sup>1</sup>H-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  $4\pi$ -Ringsystem von **9** ein sehr viel stärkerer Elektronenacceptor als das  $6\pi$ -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.

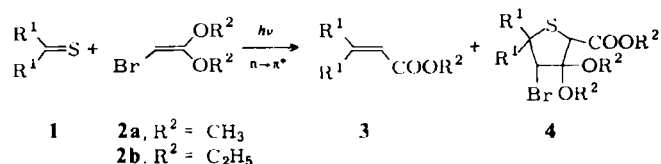
- [5] E. L. Anderson, J. E. Casey, Jr., L. C. Greene, J. J. Lafferty, H. Reiff, *J. Med. Chem.* 7 (1964) 259.  
[6] H. J. Gais, K. Hafner, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2641.  
[7] H. Beyer, *Z. Chem.* 9 (1969) 361; H. Beyer, H. Honeck, L. Reichelt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 741 (1970) 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%, Fp = 122–123°C; **2c**: Ausbeute 47%, Fp = 149.5–150°C; **2d**: Ausbeute 46%, Fp = 162–162.5°C.  
[10] **3/4** [Fp, UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\text{max}}$  (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. Zenger, R. Gipp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 688 (1965) 67; S. H. Smallcombe, M. C. Caserio, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5826.  
[12] **9**: Fp = 160–161°C; UV/VIS (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 209 (3.67), 229 (3.52), 267 (3.73), 337 (sh, 3.06), 583 nm (3.71); <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 2.90 (s; 6 H, NCH<sub>3</sub>), 3.91 (s; 6 H, NCH<sub>3</sub>), 7.36 (mc; 5 H, Phenyl-H); <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 41.89 (q; NCH<sub>3</sub>), 44.07 (q; NCH<sub>3</sub>), 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  $n, \pi^*$ -Anregung mit Ketenacetalen zu 2,2- oder 3,3-Dialkoxythietanen<sup>[1]</sup>. Wir haben nun die Photoreaktionen der Thione **1**<sup>[2]</sup> mit den Bromketenacetalen **2**<sup>[3]</sup> 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  $-70^\circ\text{C}$  aus, so lassen sich neben **3** in geringen Ausbeuten die stereoisomeren Tetrahydrothiophencarbonsäureester **4** isolieren<sup>[4]</sup>.

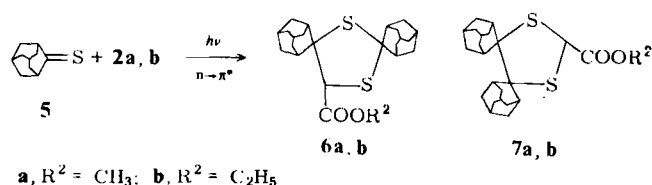
Bei der Photoreaktion von Adamantanthion **5** mit **2a** oder **2b** unterbleibt die Bildung von Acrylsäureestern **3**. Vielmehr erhält man zu 60–65% einen 1,3-Dithiolancarbonsäureester. Reduktive Entschwefelung des Ethylesters mit Raney-Nickel in Methanol ergibt Adamantan und (2-Adamantyl)essigsäure-ethylester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

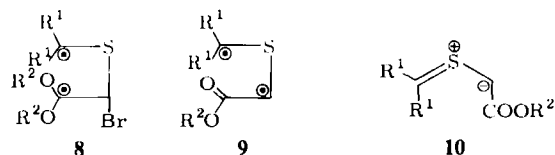
Tabelle 1. Einige Daten der Acrylsäureester 3 [a].

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

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



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



Bei den aromatischen Thionen 1 ist die Hauptreaktion des Thiocarbonylylids 10 die Cyclisierung und Schwefelextrusion zu den ungesättigten Estern 3<sup>[11]</sup>. 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<sup>[11]</sup>.

### 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 N<sub>2</sub> 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 eingengt; 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. Bey-erstedt, S. M. McElvain, *ibid.* 59 (1937) 2266.[4] 4, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, Isomer A: Ausbeute 5%; instabiles Öl; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.52 (br. d, 1 H), 8.04 (br. d, 1 H), 7.50–6.93 (m, 6 H, arom. H), 4.67 (s, 1 H, CHS), 4.42 (s, 1 H, CHBr), 3.89 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.43 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.31 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>); IR (Kapillar-Film [cm<sup>-1</sup>]): ν = 1748 (C=O), 760 (C–Br); MS (70 eV): m/z 420/418 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH, 6%), 387/385 (3%), 339 (100%). – 4, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, Isomer B: Ausbeute 5%; Fp = 182–183.5°C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.46 (br. d, 1 H), 8.07 (br. d, 1 H), 7.50–6.90 (m, 6 H, arom. H), 4.95 (s, 1 H, CHS), 4.49 (s, 1 H, CHBr), 3.85 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.42 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.38 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>); IR (KBr [cm<sup>-1</sup>]): ν = 1738 (C=O), 743 (C–Br); MS (70 eV): m/z 452/450 (M<sup>+</sup>, 4%), 421/419 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>O, 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 (Kugelfrohrdestillation); n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4930; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.14 (q, 2 H, J = 7.2 Hz, OCH<sub>2</sub>), 2.60–1.40 (m, 15 H, Adamantan-H), 1.26 (t, 3 H, J = 7.2 Hz, CH<sub>3</sub>); IR (Kapillar-Film): ν(C=O) = 1736 cm<sup>-1</sup>.[8] 6a, Ausbeute 65%; Fp = 147.5–148.5°C; IR (KBr): ν(C=O) = 1736 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.45 (s, 1 H), 3.70 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 2.93–1.43 (m, 28 H, Adamantan-H); MS (70 eV): m/z 404 (M<sup>+</sup>, 5%), 345 (M<sup>+</sup> – COOCH<sub>3</sub>, 2%), 238 (M<sup>+</sup> – ad=S, 8%), 198 (M<sup>+</sup> – ad=CHCOOCH<sub>3</sub>, 100%). – 6b, Ausbeute 60%; Fp = 151–153°C; IR (KBr): ν(C=O) = 1736 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.42 (s, 1 H), 4.19/4.16 (dq, 2 H, J = 7.0 Hz, OCH<sub>2</sub>), 2.95–1.40 (m, 28 H, Adamantan-H), 1.26 (t, 3 H, J = 7.0 Hz, CH<sub>3</sub>); MS (70 eV): m/z 418 (M<sup>+</sup>, 6%), 345 (M<sup>+</sup> – COOCH<sub>3</sub>, 2%), 252 (M<sup>+</sup> – ad=S, 8%), 198 (M<sup>+</sup> – ad=CHCOOCH<sub>3</sub>, 100%). – Ad = 2,2-Adamantyliden.[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. Kalwisch, 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)<sup>[1]</sup>. 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.