

ordinarily large bathochromic shift of the rotatory dispersion extrema (+ 39 m μ), which must be attributed to a very strong axial character¹¹ of the acetoxy group, not anticipated by inspection of DREIDING models¹². Even more surprising is the inversion of the sign of the Cotton effect of V, an observation for which we can offer no ready explanation other than to propose a substantial conformational deformation; rotatory contributions of free-rotational rotomers of the acetoxy group may also need to be considered. The 16 α -acetoxy-17-ketone (VI) still possesses a positive Cotton effect and the bathochromic shift of its rotatory dispersion extremum (as compared to that of IV) suggests a slightly more axial orientation than in a 17 β -acetoxy-16-ketone (II).

In conclusion, we can state that the optical rotatory dispersion data collected in the Table indicate the present difficulties in analyzing complex fused hydrindanones in terms of the octant rule and they also suggest some conformational distortion accompanying introduction of adjacent acetoxy substituents¹³.

Zusammenfassung. Die optische Rotationsdispersion sowie die UV- und IR-Spektren der Epimeren von 17-Acetoxy-16-keto- bzw. 16-Acetoxy-17-keto-14 β -steroiden wurden gemessen. Mögliche Beziehungen zwischen Rotationsdispersion und Stereochemie der untersuchten Verbindungen werden diskutiert.

C. DJERASSI, J. FISHMAN, and T. NAMBARA

Department of Chemistry, Stanford University, Stanford (California), and Sloan Kettering Institute for Cancer Research, New York, August 23, 1961.

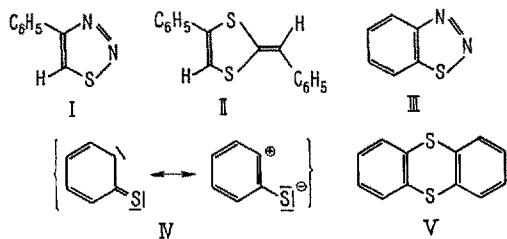
¹¹ The work of J. FISHMAN and T. NAMBARA, Chem. and Ind., 79 (1961), on 16-halogenated 14 β -17-ketosteroids supports the attribution of axial character to a 16 β -substituent in this series.

¹² A. DREIDING, Helv. chim. Acta 42, 1339 (1959).

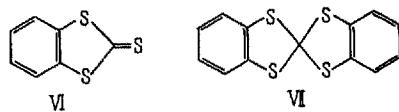
¹³ Acknowledgment. We are indebted to Mrs. RUTH RECORDS for the optical rotatory dispersion measurements and to the National Cancer Institute of the National Institutes of Health for financial support (grants No. CRY-5061 and CY-3207).

1,3-Dipolare Additionen der Thioketocarbene

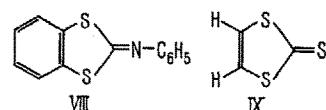
Die erfolgreiche Verwendung von Ketocarbenen als 1,3-Dipole¹ legte nahe, auch die Fähigkeit der geschweifelten Abkömmlinge zur 1,3-Dipolaren Addition² zu prüfen. Die von KIRMSE und HORNER³ beobachtete Bildung des Dithiafulven-Derivats II bei der Photolyse von I wies bereits auf eine 1,3-Addition des Phenyl-thioketocarbens an Phenyl-thioketen, das Produkt der Wolff-Umlagerung. Aus 1,2,3-Benzo-thiadiazol (III) erhielt JACOBSON⁴ beim Erhitzen auf 200–220° das Thianthren (V), was auf eine Dimerisation des intermedialen aromatischen Thioketocarbens IV deutet.



Unsere Versuche sprechen für eine erstaunliche Reaktionsträgheit von IV, verglichen mit dem Sauerstoffanalogen¹. Beim Zerfall von III in Fumarsäurediäthylester oder α -Naphtylisocyanat bei 220° oder in siedendem Benzonitril liess sich die Bildung des Thianthrens nicht zugunsten einer Wechselwirkung von IV mit dem Lösungsmittel unterdrücken. Die für die Stickstoffabspaltung aus III nötige hohe Temperatur – wir fanden keine geeigneten Katalysatoren – begrenzt die Auswahl der Dipolarophilen. Einzig Verbindungen mit CS-Doppelbindung nehmen das Thioketocarben IV relativ glatt auf. Der Zerfall von III in Schwefelkohlenstoff im Autoklaven bei 220° lieferte 84% 1,3-Benzodithiol-2-thion (VI)⁵, das auf diesem Wege, ebenso wie das aus VI mit Lithium-aluminiumhydrid erhaltenen Dithiobrenzcatechin, bequem zugänglich ist.



Beim erneuten Zerfall von III in VI bei 200° vermag die CS-Doppelbindung eine weitere Molekel des Thioketocarbens IV aufzunehmen. Das zu 69% Ausbeute entstandene Produkt ist vermutlich das noch nicht beschriebene Spirobi-[1,3-benzodithiol] (VII). Mit Phenylsenföl vereinigte sich zerfallendes III zu 38% 2-Phenylimino-1,3-benzodithiol (VIII), dessen Struktur durch unabhängige Synthese aus Dithiobrenzcatechin und Phenylisocyanidchlorid in Gegenwart von Triäthylamin gesichert wurde.



Auch bei der Thermolyse oder Photolyse des 4-Phenyl-1,2,3-thiadiazols (I) trat das Thioketocarben nicht mit Alkenen, Alkinen oder Nitrilen zusammen. Der Zerfall des unsubstituierten 1,2,3-Thiadiazols in Schwefelkohlenstoff bei 200° lieferte zu nur 0,2% das bekannte 1,3-Dithiol-2-thion (IX)⁶.

Summary. The aromatic thioketocarbene IV, generated by thermolysis of 1,2,3-benzothiadiazole at 200°, undergoes 1,3-dipolar additions with the CS-double bond of carbon disulfide, 1,3-benzodithiole-2-thione and phenyl isothiocyanate.

R. HUISGEN und V. WEBERNDÖRFER

Institut für Organische Chemie der Universität München (Deutschland), 20. September 1961.

¹ R. HUISGEN, H. KÖNIG, G. BINSCH und H. J. STURM, Angew. Chem. 73, 368 (1961).

² Übersicht: R. HUISGEN, Naturwiss. Rundschau 14, 43 (1961); Proc. Chem. Soc. 1961, 357.

³ W. KIRMSE und L. HORNER, Liebigs Ann. Chem. 614, 4 (1958).

⁴ P. JACOBSON und H. JANSSEN, Liebigs Ann. Chem. 277, 209, 218 (1893).

⁵ W. R. H. HURSTLE und S. SMILES, J. chem. Soc. [London] 1926, 1821, bereiteten VI aus Dithiobrenzcatechin, Schwefelkohlenstoff und Alkali.

⁶ F. CHALLENGER, E. A. MASON, E. C. HOLDSWORTH und R. EMMOTT, J. chem. Soc. [London] 1953, 292.