

Heterocyclische 8π -Systeme, 11¹⁾

5H-1,4-Dithiepine und Derivate

Richard R. Schmidt^{*)} und Rainer Berrer²⁾

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 19. Januar 1976

Die Synthese von 6,7-Dihydro-5H-1,4-dithiepinen **6** auf zwei Wegen wird beschrieben. Der Versuch, diese Verbindungen in 5H-1,4-Dithiepin (**1a**) bzw. in Derivate umzuwandeln, führte zu überraschenden Ausweichreaktionen. Lediglich bei der Acylierung des Dithiepinons **10** konnten die 5H-1,4-Dithiepine **13** und **14** erhalten werden.

Heterocyclic 8π -Systems, 11¹⁾

5H-1,4-Dithiepines and Derivatives

The synthesis of 6,7-dihydro-5H-1,4-dithiepines **6** was achieved by two different routes. Attempts to transform these compounds into 5H-1,4-dithiepine (**1a**) or their derivatives led to interesting side reactions. Only acylation of the dithiepinone **10** resulted in the formation of the 5H-1,4-dithiepines **13** and **14**.

Unsere Untersuchungen an sechsgliedrigen heterocyclischen 8π -Systemen^{3–5)} führten zur Erkenntnis, daß 2H- und 4H-Thiopyrane überraschend leicht in die entsprechenden Anionen übergeführt werden können^{4, 5)}. Ursache dürfte eine Elektronenkonfiguration sein, die eher dem Thiabenzol-Anion (Elektronendezett und negative Ladung am S-Atom) als dem Thiopyran-Anion (cyclisches 8π -System mit partiell negativen Ladungen an den C-Atomen 2, 4 und 6) entspricht³⁾.

Diese Beobachtung war Ausgangspunkt, das um ein S-Atom als Ringglied größere Anion **1b** des 1,4-Dithiepins zu erzeugen, für das Zahradník und Parkanyi⁶⁾ aufgrund von HMO-Berechnungen Instabilität und schwierige Herstellung vorhersagten. Eine kürzlich erfolgte Mitteilung von Murata und Nakasui⁷⁾ ist Anlaß, bereits zu diesem Zeitpunkt über einen Teil unserer Ergebnisse²⁾ zu berichten.

^{*)} Korrespondenzanschrift: Fachbereich Chemie, Universität Konstanz, Postfach 7733, D-7750 Konstanz.

¹⁾ 10. Mitteil. s. I. c.⁵⁾.

²⁾ Aus der Dissertation R. Berrer, Univ. Stuttgart 1975.

³⁾ R. R. Schmidt, Angew. Chem. **87**, 603 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 581 (1975), und dort zit. Lit.

⁴⁾ R. R. Schmidt und U. Burkert, Tetrahedron Lett. **1973**, 4355.

⁵⁾ R. R. Schmidt, U. Burkert und R. Prewo, Tetrahedron Lett. **1975**, 3477.

⁶⁾ R. Zahradník und C. Parkanyi, Collect. Czech. Chem. Commun. **30**, 3016 (1965).

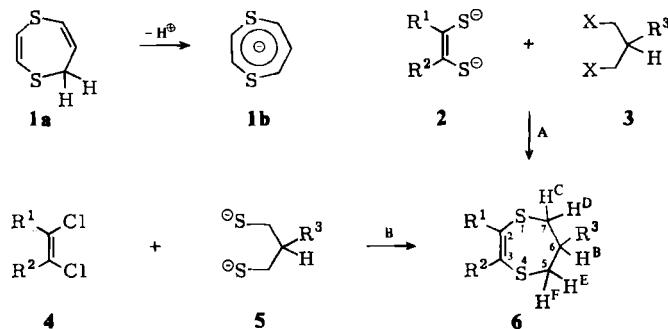
⁷⁾ I. Murata und K. Nakasui, Tetrahedron Lett. **1975**, 1895.

Zur Synthese von 1,4-Dithiepinen und Derivaten wurde die Herstellung von 6,7-Dihydro-5*H*-1,4-dithiepinen **6** mit funktionellen Gruppen am C-Atom 5 oder 6 als Zwischenverbindungen verfolgt. Das Ringgerüst **6** wurde nach zwei Methoden aufgebaut:

1. Umsetzung der *cis*-1,2-Dimercaptoäthylen-Dianionen **2** mit 1,3-Dihalogenpropanen **3** (Methode A)

2. Umsetzung der 1,3-Dimercaptopropan-Dianionen **5** mit *cis*-1,2-Dihalogenäthylenen **4** (Methode B).

Einige der auf diese Weise hergestellten 6,7-Dihydro-5*H*-1,4-dithiepine **6** sind in Tab. 1 aufgeführt.



Tab. 1. Hergestellte 6,7-Dihydro-5*H*-1,4-dithiepine **6**

	R ¹	R ²	R ³	Methode	Ausb. (%)	Physikal. Daten
6a	C ₆ H ₅	H ^A	H ^B	A	36	Sdp. 106 – 109 °C/10 ⁻³ Torr
b	CN	CN	OH	A	23	Schmp. 65 °C
c	H ^A	H ^A	OH	A B	36 62 ^{a)}	Schmp. 54 – 55 °C

^{a)} I. c.⁷⁾; 40%.

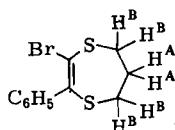
Das Phenyllderivat **6a** wurde zur Einführung eines funktionellen Substituenten am C-Atom 5 mit *N*-Bromsuccinimid umgesetzt. Die beobachtete Reaktion zum 2-Brom-Derivat **7** zeigte bereits die bevorzugte Substitution der Vinyl-H-Atome in diesen Systemen, die auch bei anderen Untersuchungen festgestellt wurde⁷⁻⁹⁾.

Beim Versuch, die Hydroxygruppe von **6c** mit Tosylchlorid in Pyridin zu tosylieren bzw. die Hydroxygruppe mit Thionylchlorid durch Halogen zu substituieren, wurde unter Ringverengung das Dithiin **8** erhalten, dessen Struktur durch das NMR-Spektrum gesichert ist (s. Tab. 2). Eine analoge Ringverengung wurde auch beim 6-Hydroxydithiepan beobachtet¹⁰⁾. Bequem konnte aus **6c** der Ester **9a** unter Schotten-Baumann-Bedingungen und der Ester **9b** mit Trifluoracetanhydrid in Pyridin erhalten werden. Mit äquimolekularen Mengen Lithium-diisopropylamid bzw. Kalium-*tert*-butylat wurden aus **9a** und **b** tieffarbige Anionen erzeugt, eine Eliminierung zum erwarteten 5*H*-1,4-Dithiepin (**1a**) wurde jedoch nicht beobachtet.

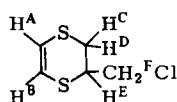
⁸⁾ R. R. Schmidt und G. Berger, Veröffentlichung in Vorbereitung.

⁹⁾ R. R. Schmidt und J. Talbiersky, unveröffentlichte Untersuchungen.

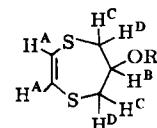
¹⁰⁾ R. C. Fuson und A. J. Speziale, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1582 (1949).



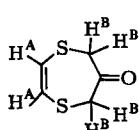
7



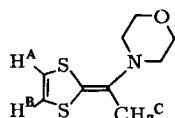
8



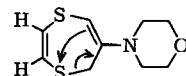
9a: R = COC₆H₅
b: R = COCF₃



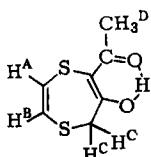
10



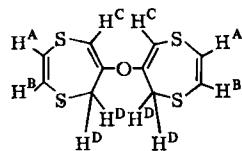
11



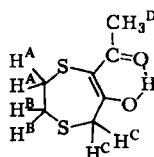
12



13



14



15

Zur Synthese 6-substituierter 5*H*-1,4-Dithiepine wurde **6c** mit Dimethylsulfoxid/Dicyclohexylcarbodiimid und mit Dimethylsulfoxid/Acetanhydrid zum Keton **10** oxidiert (31 bzw. 64% Ausb.). Die Enaminbildung mit Morpholin führte nicht zum erwarteten Dithiepin **12**, sondern unter Ringverengung und Wasserstoffverschiebung (s. Formel **12**) wurde 2-(1-Morpholinoäthylliden)-1,3-dithiol (**11**) in 72 proz. Ausbeute erhalten; zur Struktursicherung s. Tab. 2. Erst die Acylierung des Anions aus **10** lieferte zwei Derivate des Dithiepins **1a**: 7-Acetyl-6-hydroxy-5*H*-1,4-dithiepin (**13**) wurde als Hauptprodukt (33 % Ausb.) erhalten; die Struktur wird durch das NMR-Spektrum (s. Tab. 2) und durch die Tatsache gestützt, daß 1,4-Dithiepan-6-on unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen die analoge Reaktion zu **15** eingeht. Neben **13** wurde der Bis(1,4-dithiepin-6-yl)-äther **14** (spektroskopische Daten s. Tab. 2) vermutlich unter Addition des **10**-Anions an intermediär gebildetes 6-Acetoxy-5*H*-1,4-dithiepin und Eliminierung der Acetoxygruppe in geringer Ausbeute (8 %) erhalten.

Die beobachteten Ausweichreaktionen beim Versuch, das 1,4-Dithiepin **1a** und Derivate herzustellen, stützen den vorhergesagten hohen Energieinhalt dieses Ringgerüstes; ebenso zeigt dies die versuchte Anionenbildung⁷⁾.

Tab. 2. Spektroskopische Daten der hergestellten Verbindungen

Verbindung	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm] ^{a)}	IR (KBr) ν _{C=O} [cm ⁻¹]	MS (70 eV) [m/e]
6a	5H (C ₆ H ₅) 7.75 – 7.21 (m); 1H ^A 6.20 (s); 4H ^{C-F} 3.78 – 3.45 (m); 2H ^B 2.37 – 1.96 (m)	–	–
6b	1H (OH) 4.70 (s); 1H ^B 4.46 – 4.00 (m); 4H ^{C-F} 3.89 – 3.46 (m)	–	–
6c^{b)}	2H ^A 6.05 (s); 1H (OH) 5.20 (s); 1H ^B 4.18 (m); 4H ^{C-F} 3.28 (m)	–	–
7	5H (C ₆ H ₅) 7.60; 4H ^B 3.58 (t); 2H ^A 2.4 – 1.9 (m)	–	–
8	2H ^{A,B} 6.20 (dd); 2H ^{C,D} 3.62 – 4.21 (ddd); 1H ^E 3.35 – 3.75 (m); 2H ^F 3.20 – 3.35 (d)	–	–
9a	5H (C ₆ H ₅) 8.1 – 7.2; 2H ^A 6.00 (s); 1H ^B 5.70 – 5.33 (m); 4H ^{C-D} 3.90 – 3.33 (m)	1720	–
9b	2H ^A 6.00 (s), 1H ^B 5.70 – 5.33; 4H ^{C-D} 3.93 – 3.33 (m)	1725	–
10	2H ^A 6.15 (s); 4H ^B 4.06 (s)	1720	–
11	2H ^{A,B} 6.30 – 6.05 (d, d); 8H (Morpholin) 3.77 – 2.66 (m); 3H ^C 1.66 (s)	–	215.1 (100% M ⁺); 157.0 (16.0); 130 (18.1); 116.0 (13.4); 103.0 (11.9)
13	1H (OH) 15.86 (s); 2H ^{A,B} 6.30 – 5.96 (dd); 2H ^C 4.30 (s); 3H ^D 2.45 (s)	1580	–
14	4H ^{A,B} 6.33 – 6.08 (dd); 4H ^D 4.60 (s); 2H ^C 4.18 (s)	–	274.1 (67.3 %); 241.1 (48.8); 151.0 (20.3); 146.0 (59.2); 145.0 (32.6); 103.0 (100)
15	1H (OH) 16.20 (s); 2H ^C 3.80 (s); 4H ^{A,B} 3.20 – 2.70 (m); 3H ^D 2.46 (s)	1580	–

^{a)} Tetramethylsilan als innerer Standard.^{b)} ¹H-NMR in [D₆]DMSO.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

2-Phenyl-6,7-dihydro-5H-1,4-dithiepin (6a): Bei Raumtemp. wurden zu einer Lösung von 4.6 g (0.2 mol) Natrium in 310 ml absol. Äthanol unter Stickstoff 19.4 g (0.1 mol) 4-Phenyl-1,3-dithiol-2-on¹¹⁾ gegeben. Man ließ die Lösung 4 Tage bei Raumtemp. stehen. Dann wurden unter kräftigem Rühren langsam 20.1 g (0.1 mol) 1,3-Dibrompropan in 50 ml absol. Äthanol zugetropft. Es wurde über Nacht gerührt, dann vom Lösungsmittel befreit, mit Chloroform/Wasser versetzt, mit Chloroform erschöpfend extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels über eine kurze Kolonne destilliert. Gelbes Öl, Sdp. 106 – 109 °C/10⁻³ Torr. Ausb. 7.5 g (36%).

C₁₁H₁₂S₂ (208.3) Ber. C 63.45 H 5.81 S 30.74 Gef. C 63.66 H 5.57 S 30.91

¹¹⁾ A. K. Bhattacharya und A. G. Hortmann, J. Org. Chem. 39, 95 (1974).

6-Hydroxy-6,7-dihydro-5H-1,4-dithiepin-2,3-dicarbonitril (6b): 4.65 g (25 mmol) Dinatriumsalz des *cis*-1,2-Dicyan-1,2-dimercaptoäthylens¹²⁾ wurden in 60 ml wasserfreiem 1,2-Dimethoxyäthan unter N₂ aufgeschlämmt. Unter kräftigem Rühren ließ man eine Lösung von 5.43 g (25 mmol) 1,3-Dibrom-2-propanol in 30 ml wasserfreiem Dimethoxyäthan zutropfen. Nach beendeter Zugabe wurde über Nacht weitergerührt, dann mit Eiswasser und Äther versetzt, die währ. Phase mehrmals mit Äther extrahiert und der Extrakt über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb ein gelbes, viskoses Öl, das über eine Kieselgelsäule gereinigt wurde (Benzol/Aceton 70 : 30, v/v): 1.14 g (23 %) gelber Feststoff vom Schmp. 65 °C. – IR (KBr): 3280 (OH), 2225 (CN), 2215 cm⁻¹ (CN).

C₇H₆N₂OS₂ (198.3) Ber. C 42.40 H 3.05 N 14.13 S 32.34
Gef. C 42.32 H 3.01 N 14.03 S 32.51

6-Hydroxy-6,7-dihydro-5H-1,4-dithiepin (6c)

a) Aus *Dinatrium-cis-1,2-äthylendithiolat*¹³⁾ (Methode A): Aus 19.17 g (0.141 mol) des Dinatriumsalzes und 30.68 g (0.141 mol) 1,3-Dibrom-2-propanol wurden je 150 ml einer Lösung in absol. Methanol hergestellt. Die Lösungen wurden aus zwei Tropftrichtern innerhalb von 4 h bei Raumtemp. simultan in 300 ml absol. Methanol getropft. Dabei wurde heftig gerührt und durch die Reaktionslösung ein schwacher Strom von trockenem Stickstoff gepert. Anschließend wurde, wie unter c) beschrieben, aufgearbeitet. Nach der Destillation i. Vak. erhielt man 7.4 g (36 %) 6c. Bestätigung durch das NMR- und IR-Spektrum.

b) Durch Spaltung von *cis*-1,2-Äthylendithiol-dibenzyläther¹³⁾ (Methode A): Man suspendierte bei –33 °C in etwa 600 ml flüssigem Ammoniak 40.86 g (0.15 mol) des Dibenzyläthers und gab unter Rühren 13.80 g (0.6 mol) Natrium hinzu. Das überschüssige Natrium wurde durch vorsichtige Zugabe von Ammoniumchlorid zerstört. Unter kräftigem Rühren gab man anschließend bei –70 °C 32.69 g (0.15 mol) 1,3-Dibrom-2-propanol hinzu. Nach weiteren 14 h Röhren bei –70 °C wurde das Ammoniak abgedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser und Äther versetzt. Die währ. Phase wurde nochmals mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel abgezogen und das verbleibende Öl i. Vak. destilliert. Bei 68–70 °C/5 · 10⁻³ Torr gingen 5.1 g (23 %) einer farblosen, viskosen Flüssigkeit über, die durch Zugabe eines Impfkristalles unter starker Wärmetönung erstarrte. IR- und NMR-identisch mit 6c.

c) Aus 1,3-Dimercapto-2-propanol (Methode B): Zu ungefähr 600 ml trockenem Ammoniak wurden unter Röhren langsam 50 g (0.403 mol) 1,3-Dimercapto-2-propanol getropft (Stickstoffatmosphäre). Anschließend wurden 18.52 g (0.805 mol) Natrium in kleinen Stücken zugegeben. Es setzte eine heftige Wasserstoffentwicklung ein. Nachdem eine klare, leicht gelbstichige Lösung entstanden war, wurden 39.02 g (0.403 mol) *cis*-1,2-Dichloräthylen zugetropft. Man rührte über Nacht weiter und ließ das Ammoniak abdampfen. Der verbleibende Feststoff wurde mit Äther und Wasser versetzt. Die währ. Phase wurde zweimal mit Äther extrahiert. Nach Trocknen der org. Phase über MgSO₄ und Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand (40.4 g) i. Vak. destilliert, wobei 36.8 g (62 %) einer farblosen, viskosen Flüssigkeit bei 60–65 °C/10⁻³ Torr übergingen. Durch anschließendes Stehenlassen im Kühlschrank konnte das Öl zur Kristallisation gebracht werden. Aus Petroläther (tiefsiedend) lange, farblose Nadeln, Schmp. 54–55 °C.

C₅H₈OS₂ (148.2) Ber. C 40.50 H 5.44 S 43.28 Gef. C 40.50 H 5.26 S 43.09

2-Brom-3-phenyl-6,7-dihydro-5H-1,4-dithiepin (7): Unter Röhren ließ man auf 930 mg (4.46 mmol) 6a in 30 ml reinem Tetrachlorkohlenstoff 900 mg (5.00 mmol) *N*-Bromsuccinimid einwirken und

¹²⁾ G. Bähr und G. Schleitzer, Chem. Ber. **90**, 438 (1957).

¹³⁾ W. Schroth und I. Peschel, Chimica **18**, 171 (1964).

erhitzte unter Zugabe einiger Tropfen Essigsäure zum Sieden. Nach 2 h war die Reaktion beendet. Nach Erkalten wurde mit weiterem CCl_4 versetzt, das an der Oberfläche angesammelte Succinimid abgetrennt und die Lösung in Eiswasser gestellt. Nach nochmaligem Filtrieren wurde das Lösungsmittel abgetrennt und der Rückstand an Kieselgel mit Tetrachlorkohlenstoff chromatographiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der erhaltene Feststoff, 600 mg (47%), aus Petroläther (tiefsiedend), umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 89–90°C. Das Produkt zersetzte sich langsam bei Raumtemp. wahrscheinlich unter Bromwasserstoffabspaltung. – IR (KBr): 2940 (CH_2), 710, 700 cm^{-1} (C–Br).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrS}_2$ (287.3) Ber. C 45.99 H 3.86 Br 27.82 S 22.32
Gef. C 46.18 H 3.74 Br 29.58 S 21.29

2-Chlormethyl-2,3-dihydro-1,4-dithiin (8)

a) Zu einer Lösung von 5.00 g (33.7 mmol) **6c** in 100 ml wasserfreiem Pyridin gab man unter Rühren 9.60 g (50.5 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid. Anschließend wurde 2 h bei 0°C gerührt und danach 48 h im Kühlschrank aufbewahrt. Die so erhaltene bordeaux-rote Lösung wurde im Rotationsverdampfer bei Raumtemp. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand mit Eiswasser behandelt, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren. Man extrahierte mit Chloroform, wusch mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung neutral, trocknete über Na_2SO_4 mit etwas K_2CO_3 , zog das Lösungsmittel ab und fraktionierte den Rückstand in einer Mikrodestillationsapparatur i. Vak.: 2.24 g (40%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 124–125°C/12 Torr.

$\text{C}_5\text{H}_7\text{ClS}_2$ (166.7) Ber. C 36.03 H 4.23 S 38.42 Gef. C 35.72 H 4.19 S 38.94

b) Zu 500 mg (3.37 mmol) **6c** in 30 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Rühren 0.246 ml (3.37 mmol) Thionylchlorid in 10 ml trockenem CCl_4 getropft, wobei sofort eine Gelbfärbung eintrat. Es wurde nun 2 Tage bei Raumtemp. gerührt, danach auf Eiswasser gekippt und die wäßr. Phase mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei 130–140°C Ofentemp./12 Torr ging eine farblose Flüssigkeit über (NMR-identisch mit **8**), Ausb. 0.34 g (60%).

6-Benzoyloxy-6,7-dihydro-5*H*-1,4-dithiepin (9a): Zur Suspension von 10.00 g (7.4 mmol) **6c** in 100 ml dest. Wasser wurden einige Tropfen Methylrot in Aceton und unter Rühren 20 ml frisch dest. Benzoylchlorid gegeben. Nun wurde unter starkem Rühren solange 5 N KOH zugetropft, bis die Lösung gelb blieb und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Der erhaltene Ester wurde in Äther aufgenommen und die Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet. Das daraus isolierte Öl wurde an einer Kieselgelsäule gereinigt (Benzol). Das Produkt ist für weitere Umsetzungen ausreichend sauber. Zur Analyse erhielt man aus Äthanol farblose, derbe Kristalle vom Schmp. 59–60.5°C. Rohausb. 5.6 g (33%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$ (252.35) Ber. C 57.11 H 4.79 S 25.41 Gef. C 57.35 H 5.07 S 25.61

Reaktion von 9a mit Lithium-diisopropylamid: Zu 1.68 ml (12 mmol) Diisopropylamin in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gab man bei –20°C unter Stickstoff 1.9 ml einer 1.52 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan (12 mmol) und rührte ungefähr 15 min. Dann tropfte man unter Rühren 2.52 g (10 mmol) **9a** in 20 ml wasserfreiem THF zu. Die tiefrote Lösung wurde noch 15 h bei –20°C gerührt und dann auf Wasser geschüttet. Hierbei trat eine starke Farbaufhellung nach Gelb ein. Nach Extraktion mit Chloroform und Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Nach Dünnschichtchromatographie, Misch-Schmp. und NMR-Spektrum mit Ausgangsprodukt identisch.

6-Trifluoracetoxy-6,7-dihydro-5*H*-1,4-dithiepin (9b): 1.50 g (10.1 mmol) **6c** und 0.98 ml (12 mmol) wasserfreies Pyridin in 30 ml wasserfreiem Benzol versetzte man unter Rühren und Eiskühlung mit 1.40 ml (10.1 mmol) Trifluoracetanhydrid, rührte weitere 3 h bei Raumtemp. und entfernte das

Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Das zurückbleibende Öl wurde mit Chloroform und Wasser – dem einige Tropfen Salzsäure beigegeben waren – versetzt. Man extrahierte mit Chloroform, wusch die organische Phase mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und trocknete über Na₂SO₄. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein leicht bewegliches, wasserklares Öl, das im Kugelrohr destilliert wurde. Bei 10⁻³ Torr (Osentemp. 60°C) erhielt man 1.8 g (73 %) einer farblosen Flüssigkeit. Die Struktur ist aufgrund des NMR-Spektrums gesichert.

Umsetzung von 9b mit Kalium-tert-butylat: Zu einer Lösung von 1.50 g (6.14 mmol) 9b in 20 ml wasserfreiem THF gab man unter Stickstoff bei +5°C 830 mg (7.36 mmol) frisch sublimiertes Kalium-tert-butylat. Die Lösung verfärbte sich sofort tiefgelb. Nach 16 h gab man Wasser zu und extrahierte mit Chloroform. Hierbei trat eine starke Farbaufhellung ein. Die organische Phase wurde mit Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Kugelrohr bei 10⁻³ Torr destilliert. Bei einer Osentemp. von 70–75°C gingen 700 mg einer farblosen Flüssigkeit über, die nach dem chromatographischen Verhalten und NMR-Spektrum mit 9b identisch war.

5H-1,4-Dithiepin-6(7H)-on (10)

a) Die Lösungen von 5.92 g (40 mmol) 6c in 40 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid und von 24.8 g (120 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 20 ml wasserfreiem Benzol wurden vereinigt und nach Versetzen mit 0.8 ml 5 M H₃PO₄ in DMSO unter strengem Feuchtigkeitsausschluß 2 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Essigester wurde mit einer Lösung von 10 g Oxalsäure in 20 ml Methanol versetzt, der erhaltene Feststoff abgetrennt, mit Essigester gewaschen, die organische Phase nach Zugabe von gesättigter wäßr. NaHCO₃-Lösung abgetrennt und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde im Kugelrohr bei 12 Torr destilliert. Bei einer Osentemp. von 110–125°C erhielt man 1.77 g (31 %) einer gelblichen Flüssigkeit.

C₅H₆OS₂ (146.2) Ber. C 41.06 H 4.14 S 43.85 Gef. C 40.94 H 4.39 S 43.74

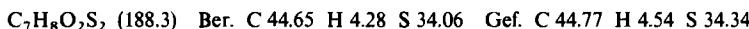
b) Zu 10.00 g (0.067 mol) 6c in 100 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid wurden unter Röhren 34.43 g (0.335 mol) frisch dest. Acetanhydrid gegeben. Es wurde nun 3 d bei Raumtemp. gerührt, danach auf 1 kg Eis geschüttet, mit CHCl₃ und Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt und die wäßr. Phase mit CHCl₃ extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ und Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand i. Vak. destilliert, wobei 6.26 g (64 %) einer gelben Flüssigkeit bei 60–62°C/10⁻³ Torr übergingen, NMR- und IR-identisch mit 10.

2-(1-Morpholinoäthylliden)-1,3-dithiol (11): Zu einer Lösung von 1.46 g (10 mmol) 10 und 1 ml (12 mmol) Morpholin in 30 ml wasserfreiem Benzol gab man 8 g frisch regeneriertes Molekularsieb (5 Å) und rührte 4 d bei Raumtemperatur. Das Dünnenschichtchromatogramm zeigte einen neuen Fleck, doch war der Anteil an Ausgangsverbindung noch sehr hoch. Die Lösung wurde deshalb mit einer Spatelspitze p-Toluolsulfinsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach 17 h wurde das Molekularsieb abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Die vereinigten benzolischen Lösungen wurden mit gesättigter, wäßr. NaHCO₃-Lösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Danach wurde vom Lösungsmittel befreit und der so erhaltene Feststoff in einem Kugelrohr bei 4 · 10⁻² Torr destilliert. Bei einer Osentemp. von 120°C erhielt man 1.50 g (72 %) einer viskosen Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit im Kugelrohr erstarrte. Das so erhaltene Festprodukt gab aus n-Hexan farblose Nadeln, Schmp. 64–65°C.

C₉H₁₃NOS₂ (215.2) Ber. C 50.22 H 6.08 N 6.50 S 29.80
Gef. C 50.04 H 5.96 N 6.40 S 29.92

7-Acetyl-6-hydroxy-5H-1,4-dithiepin (13) und Bis(5H-1,4-dithiepin-6-yl)-äther (14): Zu 1.21 g (12 mmol) Diisopropylamin in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gab man bei –70°C unter Stickstoff 6.48 ml (12 mmol) 1.68 M *tert*-Butyllithium in Pentan, rührte 15 min, tropfte danach

unter Röhren 1.46 g (10 mmol) **10** in 15 ml wasserfreiem THF zu, rührte die tiefgelbe Lösung bei -70°C noch 2 h und spritzte dann 0.85 ml frisch dest. Acetylchlorid ein. Es trat kaum eine Farbänderung auf. Nach 60 min bei -70°C wurde auf Eisswasser geschüttet und mit Chloroform so lange extrahiert, bis die wäßr. Phase farblos war. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel abgezogen, wobei ein dunkles, zähes Öl zurückblieb, das nach dem Dünnschichtchromatogramm (DC) aus mehreren Substanzen bestand. Durch Säulenchromatographie (Kieselgelsäule 40 cm \times 4 cm, Benzol) erhielt man ein gelbes Öl, das laut NMR-Spektrum und DC (Sichtbarmachung in der Jodkammer) aus zwei Verbindungen bestand. Nach Kugelrohrdestillation bei 80°C Ofentemp./ 10^{-3} Torr erhielt man 610 mg (33 %) **13**: gelbe Flüssigkeit.



Bei weiterer Erhöhung der Ofentemp. auf 230°C ging eine stark viskose Flüssigkeit über. Ausb. 220 mg (8 %) **14**.

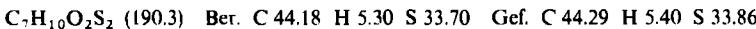


7-Acetyl-6-hydroxy-2,3-dihydro-5H-1,4-dithiepin (15)

a) *1,4-Dithiepan-6-on*: Aus 4.00 g (0.01 mmol) NaOH, gelöst in 100 ml wasserfreiem Äthanol, und 6.10 g (0.05 mmol) 1,3-Dimercaptoaceton wurde eine Lösung hergestellt. Die andere Cyclisierungskomponente wurde durch Lösen von 9.40 g (0.05 mmol) 1,2-Dibromäthan in 100 ml wasserfreiem Äthanol erhalten. Diese beiden Lösungen wurden nun unter N_2 gleichzeitig innerhalb von 4 h unter Röhren in 200 ml wasserfreies Äthanol getropft. Es wurde nun 17 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich geringe Mengen eines gelben Niederschlages bildeten. Dieser wurde abfiltriert, das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in Eisswasser gegeben. Man extrahierte mit Äther, trocknete die ätherische Phase über Na_2SO_4 , zog das Lösungsmittel ab und fraktionierte den Rückstand in einer Mikrodestillationsapparatur. 2.10 g (29 %) gelbe Flüssigkeit, Sdp. 52 bis $55^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr, identisch mit einer nach l. c.¹⁴⁾ erhaltenen Probe. – IR (Film): 1720 cm^{-1} (CO). – NMR (CDCl_3): $\delta = 3.70 \text{ ppm}$ (s, 4 H, CH_2CO), 3.15 (s, 4 H, CH_2S).



b) *Umsetzung mit Acetylchlorid*: Bei -70°C wurde aus 1.27 g (1.68 ml; 12 mmol) Diisopropylamin und 7.9 ml *tert*-Butyllithiumlösung (12 mmol) in 30 ml wasserfreiem THF Lithium-diisopropylamid erzeugt. Nach 15 min tropfte man 1.50 g (10.12 mmol) 1,4-Dithiepan-6-on in 15 ml THF hinzu. Die entstandene gelbe Lösung wurde mit 0.85 ml frisch dest. Acetylchlorid versetzt. Nach 90 min bei -70°C wurde auf Eisswasser geschüttet, mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet und das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Öl an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Aus Cyclohexan 100 mg (6 %) eines farblosen Feststoffes vom Schmp. 111–112 °C.



¹⁴⁾ A. Lüttringhaus und H. Prinzbach, Liebigs Ann. Chem. **624**, 39 (1959).