

Synthese und Cycloadditionen neuer Dimerer aus mesoionischen 1,3-Dithiolonen¹⁾

Hans Gotthardt*, Otmar M. Huss und C. Michael Weisshuhn

FB9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Gesamthochschule Wuppertal,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 20. September 1978

Die Synthese der ersten kristallinen Dimeren vom Typ 3 und 6 aus den Phenylsigsäure-Derivaten 1 bzw. 4 wird beschrieben. Während das Dimere 3 in Lösung stabil ist, liegen die analogen alkylthio-substituierten Dimeren 6a–c in einem temperatur- und lösungsmittel-abhängigen reversiblen Gleichgewicht mit den monomeren 1,3-Dithiolium-4-olaten 5a–c vor. Die über diese Gleichgewichtsreaktion aus 6b, c erhaltenen Monomeren 5b, c zeigen die gleiche Fähigkeit zur [3+2]-Cycloaddition wie die *in situ* aus den Vorstufen 4b, c erzeugten mesoionischen Dithiolone. So reagiert Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit 6c oder mit *in situ* aus 4c gebildetem 5c unter COS-Freisetzung zum gleichen Thiophendicarbonester 7. Weiterhin werden Cycloadditionen an Dibenzoylacetylen, Propiolsäure-methylester, N-Phenylmaleimid und Maleinsäureanhydrid beschrieben.

Synthesis and Cycloaddition Reactions of New Dimers Derived from Mesoionic 1,3-Dithiolones¹⁾

Crystalline dimers of type 3 and 6 have been synthesized for the first time from phenylacetic acid derivatives 1 or 4, respectively. The dimer 3 is stable in solution, whereas the analogous alkylthio-substituted dimers 6a–c are in a temperature- and solvent-dependent equilibrium with the monomeric 1,3-dithiolium-4-olates 5a–c. The monomers 5b, c, generated from the dimers 6b, c, show the same ability to [3+2] cycloaddition as do the mesoionic dithiolones which are generated *in situ* from the precursors 4b, c. Thus, dimethyl acetylenedicarboxylate reacts with 6c or with 5c, prepared *in situ* from 4c, with evolution of COS to give the same thiophene diester 7. Furthermore, cycloaddition reactions with dibenzoylacetylene, methyl propionate, N-phenylmaleimide, and maleic anhydride are described.

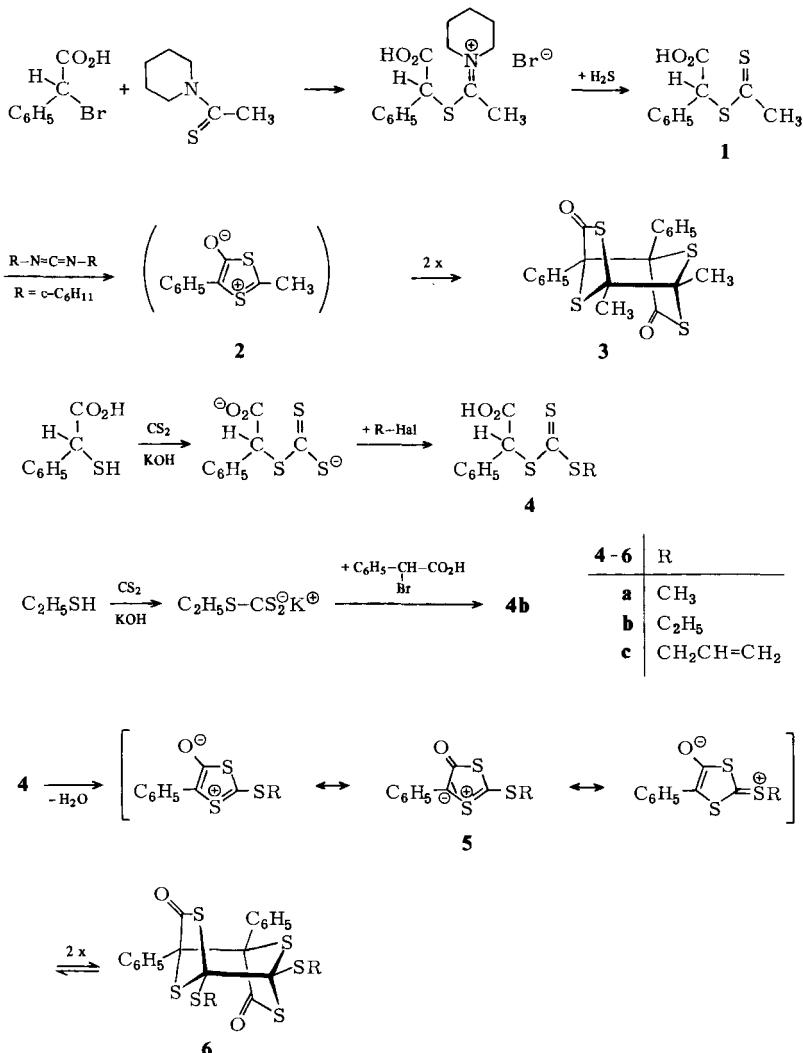
Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen über die Synthese der präparativ interessanten 1,3-Dithiolium-4-olate^{2,3)}, die sich mit Alkinen zu substituierten Thiophen-Abkömmlingen umsetzen^{3–5)}, beobachteten wir in einigen Fällen erstmals die Bildung dimerer 1,3-Dithiolone. Über die Darstellung solcher Dimerer sowie über ihre Reaktionen mit Alkinen und Alkenen wird in der vorliegenden Mitteilung ausführlich berichtet.

A. Synthese und physikalische Eigenschaften mesoionischer 1,3-Dithiolon-Dimerer

Als Vorstufe für das Dimere 3 diente der Dithioessigsäureester 1. Seine Synthese erfolgte analog Lit.⁶⁾ durch Umsetzung von DL-Bromphenylsigsäure mit 1-(Thioacetyl)-piperidin und anschließende Behandlung mit Schwefelwasserstoff.

Die weiteren Ausgangsmaterialien 4a, c bereitete man in Anlehnung an Lit.⁷⁾ durch Überführung von DL-Mercaptophenylessigsäure mit Kohlenstoffdisulfid/Kaliumhydroxid

oder Natriumcarbonat in ein Trithiokohlensäure-Derivat, das mit Methyljodid bzw. Allylbromid zu **4a** (53 %) bzw. **4c** (49 %) alkyliert wurde. Durch Hydrochinon-Zusatz erzielte man höhere Ausbeuten infolge Unterdrückung radikalischer Nebenreaktionen. Die Ethylverbindung **4b** war dagegen analog Lit.⁸⁾ aus Kalium-ethyl-trithiocarbonat und DL-Bromphenylessigsäure in 94proz. Ausbeute zugänglich.



Bekanntlich führt die Anhydrocyclisierung von Dithiobenzoësäure-(1-carboxyethyl-ester) mit Acetanhydrid/Triethylamin zu den dunkelroten Nadeln des 5-Methyl-2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olats²⁾. Nimmt man dagegen eine Vertauschung der beiden Substituenten vor, unterwirft man die Carbonsäure **1** einer Anhydrocyclisierung, dann beob-

achtet man einen andersartigen Reaktionsabschluß. So trat zwar beim Versetzen einer eiskühlten Lösung aus **1** in absolut. Ether mit 1.04 Moläquivv. Dicyclohexylcarbodiimid als Anhydrocyclisierungsreagens die erwartete orangefarbene Farbe der mesoionischen Verbindung **2** auf, die Aufarbeitung erbrachte jedoch überraschend farblose Nadeln von **3** (34 %) mit Zers.-P. 162–163.5°C. Daß es sich bei der isolierten Verbindung nicht um den erwarteten mesoionischen Aromaten **2** handelte, dafür sprachen bereits das Fehlen der Farbe sowie die relativ hohe Lage der infraroten Carbonylstreckschwingung bei 1699 cm^{-1} . Diese Bande erscheint beispielsweise im 5-Methyl-2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat²⁾ bei 1576 cm^{-1} . Im ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) bot **3** neben den Signalen der Phenylprotonen noch zwei Methylgruppen an gesättigten Zentren als scharfes Singulett bei $\tau = 8.17$, und im Massenspektrum war der Molekülpeak bei $m/e = 416$ in Einklang mit der dimeren Natur von **3**. Von den vier Möglichkeiten einer Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Dimerisierung der intermediär entstandenen mesoionischen Verbindung **2** wurde nur ein Reaktionsweg realisiert. Wie das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse lehrt^{1,9)}, entspricht die tatsächliche Konstitution des isolierten Dimeren der Formel **3**. Da diese überraschend leicht ablaufende Dimerisierung von **2** als [_x4_s + _x4_s]-Synchronprozeß nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie¹⁰⁾ thermisch nicht erlaubt ist, nehmen wir an, daß die Dimerenbildung über einen Zweistufenmechanismus abläuft. Nach unserer Kenntnis handelt es sich bei **3** um das erste stabile Dimere eines mesoionischen Fünfringaromaten.

Bei der analogen Cyclisierung von **4a** mit Dicyclohexylcarbodiimid wechselte die Farbe der Lösung von Gelb nach Rotviolett, und die Kristallisation lieferte farbloses **6a**, das im IR-Spektrum eine Carbonylstreckschwingung bei 1697 cm^{-1} aufwies. Als Besonderheit zeigten die farblosen Kristalle des Dimeren **6a** beim Lösen in Acetonitril eine Rotvioletfärbung, die sich bei Temperaturerhöhung zunehmend vertieft; beim Abkühlen kristallisierte farbloses **6a** wieder aus. Offensichtlich befindet sich in Lösung das Dimere **6a** mit dem Monomeren **5a** in einem temperatur- und lösungsmittelabhängigen reversiblen Gleichgewicht, das bei Raumtemperatur stärker auf der Seite des Dimeren liegt und sich bei Temperaturerhöhung zugunsten des mesoionischen Dithiolons **5a** verlagert. Tatsächlich zeigte das ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz) einer CDCl_3 -Lösung von **6a** bei Raumtemperatur neben dem Methylthio-Singulett des Dimeren **6a** bei $\tau = 7.52$ noch ein zweites Singulett bei 7.25, das wir dem Monomeren **5a** zuordnen; nach dem Ergebnis der Flächenintegration waren **5a** und **6a** im 12:88-Verhältnis anwesend. In Nitrobenzol betrug bei 30°C das **5a**:**6a**-Verhältnis 4:96, entsprechend einem ΔG° -Wert von +16.6 kJ/mol. Beim Erwärmern der Probe im NMR-Spektrometer änderte sich dieses Verhältnis dann von 6:94 (50°C) über 20:80 (60°C) nach 31:69 (70°C).

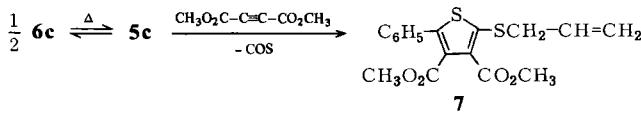
Weiterhin führte die Anhydrocyclisierung von **4b** mit Trifluoracetanhydrid in 57proz. Ausbeute zum weniger stabilen, schwach rosafarbenen Dimeren **6b** mit Zers.-P. 130–131°C. Weniger ergiebig verlief dagegen die **6b**-Bildung bei Verwendung von Acetanhydrid/Triethylamin (43 % **6b**) bzw. Dicyclohexylcarbodiimid (32 % **6b**) als Anhydrocyclisierungsreagenzien. Auch bei **6b** beobachtete man in Lösung das Phänomen der temperatur- und lösungsmittelabhängigen partiellen Rückspaltung zum Monomeren **5b**. So zeigte die dampfdruckosmotrische Molmasse-Bestimmung in Aceton bei 37°C einen Erstwert von 475 (für **6b** berechnet 508), der beim Aufbewahren der Lösung fallende Tendenz aufwies. Im IR-Spektrum bot die farblose Methylenchloridlösung von **6b** die

intensive Thioesterschwingung des Dimeren bei 1700 cm^{-1} . Nach kurzem Erwärmen zeigte die jetzt rotviolette Lösung ein deutliches Anwachsen einer Bande bei 1600 cm^{-1} , die wir der Carbonylstreckschwingung des Monomeren **5b** zuordnen. Auch bei der Aufnahme des Elektronenspektrums einer Methylenchloridlösung von **6b** nahm die Extinktion der längstwelligen Absorption des im Gleichgewicht befindlichen Monomeren **5b** bei 516 nm in 30 min um den Faktor 1.73 zu. Im Massenspektrum von **6b** fehlte bei 110°C allerdings der Molekülpeak; als größte Massenzahl erschien vielmehr das Molekül-Ion des Monomeren **5b** bei $m/e = 254$ (90 %).

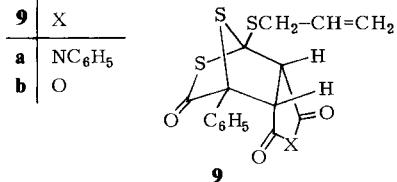
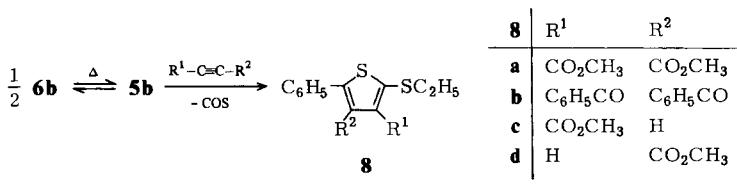
Beim Versuch, die Allylthio-Verbindung **4c** mit Dicyclohexylcarbodiimid einer Anhydrocyclisierung zu unterwerfen, gelangte man ebenfalls zu einem Dimeren (38 %), für das wir aus Analogiegründen Konstitution **6c** vorschlagen. Die Reversibilität des **6c/5c**-Gleichgewichts ließ sich auch in kristallinem Zustand beobachten. Erwärmte man die fast farblosen Kristalle von **6c** auf 90°C , so trat ab 70°C zunehmende Vertiefung der roten Farbe auf, die nach dem Abkühlen auf Raumtemp. allmählich wieder verblaßte. In Acetonitril als Lösungsmittel war laut UV-Messungen bei Raumtemp. der Anteil des Monomeren **5c** im **5c/6c**-Gleichgewicht erwartungsgemäß größer als im weniger polaren Kohlenstofftetrachlorid. Nach kurzem Erwärmen stieg die Dissoziation um die Faktoren 21 bzw. 25 an. Auch die beim Wechsel vom wenig polaren Lösungsmittel Kohlenstofftetrachlorid zum polareren Acetonitril beobachtete hypsochrome Verschiebung des längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenüberganges in **5c** von $\lambda_{\max} = 522$ nach 509 nm entsprach der Erwartung. Ein solches negatives Solvatochromieverhalten ist für mesoionische Aromaten typisch^{2,11,12)}.

B. [3 + 2]-Cycloadditionen von **5** bzw. **6** an Alkine

Gelingt es, die im Gleichgewicht neben den Dimeren **6** in relativ kleiner Konzentration vorhandenen mesoionischen Dithiolone vom Typ **5** der [3 + 2]-Cycloaddition zuzuführen?



Nach 3stdg. Erwärmen (80°C) einer benzolischen Lösung aus dem Dimeren **6c** in Gegenwart von 4.0 Moläquiv. Acetylendicarbonsäure-dimethylester bildete sich unter COS-Freisetzung in 43proz. Ausbeute der Thiophendicarbonester **7**, dessen Konstitution mit spektroskopischen Daten übereinstimmte. So bot **7** im IR-Spektrum zwei Carbonylstreckschwingungen bei 1726 und 1696 cm^{-1} , und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte unter anderem zwei Methoxygruppen als scharfe Singulets bei $\tau = 6.25$ und 6.14 . Im Massenspektrum war das Molekül-Ion bei $m/e = 348$ gleichzeitig der Basispeak. Zum gleichen Produkt führte in 37proz. Ausbeute auch die Umsetzung des Acetylendicarbonsäure-dimethylesters mit **5c**, das man aus der Vorstufe **4c** mit Dicyclohexylcarbodiimid *in situ* erzeugte. Offensichtlich wurde bei Einsatz des Dimeren **6c** das im Gleichgewicht gebildete mesoionische Dithiolon **5c** durch den Acetylendicarbonester nach dem bekannten Schema der [3 + 2]-Cycloaddition zu einem nicht-isolierbaren Primäraddukt abgesangen, das rasche COS-Eliminierung zum isolierten Thiophen-Derivat erlitt.



Die analoge Cycloaddition von *in situ* aus **4b** und Dicyclohexylcarbodiimid erzeugtem **5b** mit Acetylendicarbonester erbrachte 88 % kristallines **8a**, während das Dimere **6b** mit Dibenzoylacetylen zum Thiophen-Abkömmling **8b** (42 %) reagierte. Weiterhin vereinigte sich *in situ* gebildetes **5b** mit dem bindungsunsymmetrischen Propiolsäuremethylester zu den stellungsisomeren Thiophencarbonestern **8c** und **d** im 67:33-Verhältnis (¹H-NMR-Analyse). Durch schichtchromatographische Vortrennung und fraktionierende Kristallisation gelang die Reinisolierung der Hauptkomponente **8c**. Die 3-Stellung der Carbonesterfunktion in **8c** erschlossen wir unter anderem aus der relativ niedrigen Lage der infraroten Carbonylstreckschwingung bei 1696 cm⁻¹, die auf das Konto der nachbarständigen Ethylthiogruppe geht.

Das Dimere **3** entfaltete gegenüber Acetylendicarbonester allerdings keine 1,3-dipolare Reaktivität mehr.

C. Cycloadditionen an Maleinsäure-Derivate

Wie bei früheren Versuchen mit anderen mesoionischen 1,3-Dithiolonen^{13–16)} kam es bei Einsatz olefinischer Cycloadditionspartner erwartungsgemäß nicht zur COS-Eliminierung; vielmehr erwiesen sich auch hier die Primäraddukte unter den Reaktionsbedingungen als thermisch stabil. So setzte sich das Dimere **6c** mit *N*-Phenylmaleinimid bei 80°C in 49proz. Ausbeute zum kristallinen Tricyclus **9a** um, und die analoge Reaktion mit *in situ* aus **4c** und Dicyclohexylcarbodiimid bereittem **5c** erbrachte bei 100°C 38 % des gleichen Primäraddukts **9a**. Die im Formelbild für **9a** skizzierte *endo*-Konfiguration leiteten wir aus der relativen Tieffeldlage des AB-Systems der 5-*exo*- und 6-*exo*-Wasserstoffe bei $\tau = 5.25$ und 5.41 im ¹H-NMR-Spektrum ab. Vergleichsweise liegen die entsprechenden Resonanzen der *exo*-Protonen im *endo*-Addukt aus *N*-Phenylmaleinimid und 2,5-Diphenyl-1,3-dithiolylium-4-olat bei $\tau = 5.36$ und 5.44 , während die *endo*-Wasserstoffe im analogen *exo*-Addukt bei $\tau = 5.60$ und 5.95 , also bei höherem Feld absorbieren¹⁴⁾.

Schließlich reagierte das Dimere **6c** mit Maleinsäureanhydrid bei 80°C zum *endo*-Addukt **9b** (29 %), das im ¹H-NMR-Spektrum die *exo*-Wasserstoffe als AB-System bei $\tau = 4.91$ und 5.14 mit $J_{AB} = 6.7$ Hz bot.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Förderung dieser Arbeit aufrichtig gedankt. Für die Aufnahmen der IR-, UV- und Massenspektren sowie für die Ausführung der Elementaranalysen danken wir den Herren *H. Huber, R. Seidl, H. Schulz* und Frau *M. Schwarz*, Universität München.

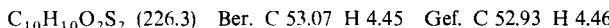
Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrograph 125. – UV-Spektren: Zeiss-Spektrophotometer RPQ 20 A. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A-60 bzw. EM-390 (Tetramethylsilan als innerer Standard), – Massenspektren (70 eV): AEI MS 902-Gerät. – Präp. DC-Platten: 2 mm Kieselgel $\text{PF}_{254+366}$, Merck. – Schmp.: unkorrigiert.

Dithiocarbonäure- und Trithiokohlensäureester

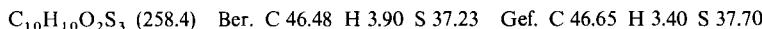
Dithioessigsäure-(α -carboxybenzylester) (1): 9.30 g (65.0 mmol) 1-(Thioacetyl)piperidin (in guten Ausbeuten aus 1-Acetyl und Phosphor(V)-sulfid zugänglich) und 15.7 g (73.0 mmol) *D,L*-Bromphenylessigsäure²⁾ erbrachten nach Lit.⁶⁾ 73 % gelbe Prismen mit Zers.-P. 131–133°C (aus Cyclohexan).

IR (KBr): 3600–2040 (OH), 1700 (C=O), 1593, 1580 (C=C), 754, 718, 688 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – UV (Dioxan): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 303 (4.11), 455 nm (1.66).



Trithiokohlensäure-(α -carboxybenzylester)-methylester (4a): In Anlehnung an Lit.⁷⁾ rührte man die Mischung aus 5.00 g (29.8 mmol) *D,L*-Mercaptophenylessigsäure¹⁷⁾, 15.2 g (200 mmol) Kohlenstoffdisulfid, 3.18 g (30.0 mmol) Natriumcarbonat, 0.1 g Hydrochinon und 10.0 ml Wasser 48 h bei Raumtemp., engte i. Vak. ein und nahm in 10 ml Wasser auf. Unter Eiskühlung und kräftigem Rühren tropfte man 7.10 g (50 mmol) Methyliodid zu, rührte noch 5 h bei Raumtemp., zog im Rotavapor überschüssiges Methyliodid ab und erhielt nach einer Säure-Neutralstoff-Trennung über die Etherphase 4.10 g (53 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 114–115°C (aus Benzol/Petrolether).

IR (KBr): 3300–2200 (OH), 1713, 1703 sh (C=O), 1598, 1582 (C=C), 757, 726, 697 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): τ = 7.31 (s, SCH_3), 4.23 (s, CH), 2.68 (mc, C_6H_5), 1.18 (s, breit, CO_2H).



Trithiokohlensäure-(α -carboxybenzylester)-ethylester (4b): In Analogie zu Lit.⁸⁾ setzte man Ethyltrithiocarbonat mit *D,L*-Bromphenylessigsäure²⁾ in 94proz. Ausb. zu **4b** um; gelbe, derbe Prismen mit Schmp. 105–107°C (aus Methanol Wasser).

IR (KBr): 3650–2300 (OH), 1718, 1700 sh (C=O), 1598, 1584 (C=C), 758, 725, 698 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – UV (CH_2Cl_2): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 305 (4.19), 428 nm (1.77). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 8.67 (t, J = 8.0 Hz, CH_3), 6.62 (q, J = 8.0 Hz, SCH_2), 4.10 (s, CH), 2.62 (s, C_6H_5), –1.50 (s, CO_2H).



Trithiokohlensäure-allylester-(α -carboxybenzylester) (4c): Analog **4a** erhielt man aus 10.0 g (60 mmol) *D,L*-Mercaptophenylessigsäure¹⁷⁾, 15.2 g (200 mmol) Kohlenstoffdisulfid, 7.39 g (132 mmol) Kaliumhydroxid, 40 ml Wasser, 0.1 g Hydrochinon und 20.0 g (165 mmol) Allylbromid über die Etherphase 8.30 g (49 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 90–91°C (aus Petrolether).

IR (KBr): 3600–2100 (OH), 1715 (C=O), 1630, 1595, 1580 (C=C), 1282 (CO), 980, 917 ($\text{CH}_2=\text{CH}$ -Wagging), 725, 695 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): τ = 5.99 (d mit Feinstruktur, J = 6.5 Hz, SCH_2), 4.19 (s, CH), 5.0–3.8 (m, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.64 (s, C_6H_5), –1.85

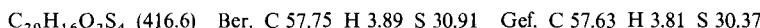
(s, CO₂H). — MS: *m/e* = 284 (10 %, M⁺), 240 (4, M⁺ - CO₂), 149 (42), 122 (73), 121 (100, C₇H₅S⁺), 118 (69).



Dimere 1,3-Dithiolone

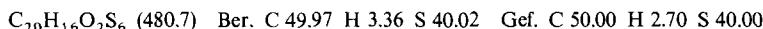
1,2-Dimethyl-5,6-diphenyl-3,8,9,10-endo-tetrathiatricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan-4,7-dion (3): Zu einer eisgekühlten Lösung aus 0.900 g (3.98 mmol) **1** in 15 ml absol. Ether tropfte man langsam 10.0 ml einer etherischen Lösung aus 0.850 g (4.13 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid, saugte vom abgeschiedenen Dicyclohexylharnstoff ab und bewahrte die orangefarbene Lösung 1 h im Kühlschrank auf. Der Eindampfrückstand lieferte aus Methanol/Chloroform 0.285 g (34 %) feine, farblose Nadeln mit Zers.-P. 162 – 163.5°C.

IR (KBr): 3080, 3060, 3020, 2975, 2920 (CH), 1699 (C=O), 1595, 1577 (C=C), 747, 735, 695 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (CDCl₃): *τ* = 8.17 (s, 2CH₃), 3.02 – 2.59 (m, 2C₆H₅). — MS (85°C): *m/e* = 416 (5 %, M⁺), 296 (5), 209 (100), 208 (86, 2⁺), 207 (24), 178 (13), 121 (37), 85 (9).



1,2-Bis(methylthio)-5,6-diphenyl-3,8,9,10-endo-tetrathiatricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan-4,7-dion (6a): Nach Vereinigung der eisgekühlten Lösungen aus 1.30 g (5.04 mmol) **4a** in 10.0 ml absol. Essigester und 1.04 g (5.05 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 10.0 ml absol. Essigester stellte man die rotviolette Suspension 1 h in den Kühlschrank, saugte den abgeschiedenen Dicyclohexylharnstoff ab und engte das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand lieferte aus Acetonitril 0.456 g (38 %) farblose Kristalle mit Zers.-P. 138 – 139.5°C (rote Schmelze). An feuchter Luft zersetzen sich die Kristalle unter Gelbfärbung.

IR (KBr): 3060, 2920 (CH), 1697 (C=O), 1600, 1580 (C=C), 749, 733, 693 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃; nach 20 h vermesssen): *τ* = 7.52 (s, SCH₃ von **6a**), 7.25 (s, SCH₃ von **5a**), 2.96 – 2.68, 2.38 – 2.25 (2 m, 2C₆H₅); **5a**:**6a**-Verhältnis 12:88; (Nitrobenzol, 30°C): *τ* = 7.53 (s, SCH₃ von **6a**), 7.23 (s, SCH₃ von **5a**); **5a**:**6a**-Verhältnisse 4:96 (30°C), 6:94 (50°C), 20:80 (60°C), 31:69 (70°C).

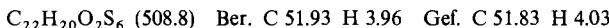


1,2-Bis(ethylthio)-5,6-diphenyl-3,8,9,10-endo-tetrathiatricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan-4,7-dion (6b): Die eisgekühlte Lösung aus 0.50 g (1.84 mmol) **4b** in 5.0 ml absol. Ether versetzte man in einem Guß mit 1.0 ml kaltem Trifluoracetanhydrid, ließ die rotviolette Lösung 30 min im Eisbad stehen und engte i. Hochvak. (Bad bis 50°C) ein. Der ölige Rückstand wurde in wenig absol. Acetonitril aufgenommen und die Lösung zur Kristallisation 10 h im Kühlschrank aufbewahrt. Erneutes Umkristallisieren lieferte 0.250 g (57 %) schwach rosafarbene, feine Kristalle mit Zers.-P. 130 – 131°C (tiefe Schmelze unter Gasentwicklung).

Weniger ergiebig waren die Anhydrocyclisierungen von **4b** mit Acetanhydrid/Triethylamin (43 % **6b**) bzw. mit Dicyclohexylcarbodiimid (32 % **6b**).

IR (KBr): Der fast farblose Preßling wurde während der Aufnahme kräftig rot, um nach einwöchigem Aufbewahren im Exsikkator wieder zu verblassen; 3065, 2970, 2930, 2870, 2850 (CH), 1700 (C=O), 1600, 1580 (C=C), 748, 737, 692 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); Bande mit sehr kleiner Intensität bei 1625 cm⁻¹. In Methylenchlorid erscheint diese Bande bei 1600 cm⁻¹. Beim Erwärmen der Methylenchlorid-Lösung beobachtete man Rotfärbung der Lösung und deutliche Zunahme der Intensität bei 1600 cm⁻¹ (C=O des Monomeren **5b**). — UV (CH₂Cl₂; unmittelbar nach dem Lösevorgang war die Lösung farblos; *c* = 2.18 · 10⁻⁴ mol/Liter, *d* = 1.0 cm, 20°C); nach 30 min: *λ*_{max} (*E*) = 275 (sh, 0.627), 288 (sh, 0.562), 516 nm (0.260); nach 60 min: *λ*_{max} (*E*) = 275 (sh, 0.778), 288 (sh, 0.780), 516 nm (0.450). — ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): *τ* = 8.64 (t, *J* = 7.5 Hz,

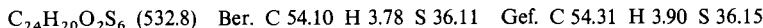
2CH_3), 6.96, 6.97 (2 q, $J = 7.5$ Hz, 2SCH_2), 2.91–2.62 (m, $2\text{C}_6\text{H}_5$). – MS (110°C): $m/e = 254$ (90 %, **5b**†), 178 (21), 122 (10), 121 (61, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}^+$), 107 (11), 105 (100), 99 (23), 89 (10), 76 (50).



Molmasse 475 (Erstwert; spätere Meßwerte zeigten fallende Tendenz; dampfdruckosmometr. in Aceton.)

1,2-Bis(allylthio)-5,6-diphenyl-3,8,9,10-endo-tetrathiatricyclo[4.2.1.1^{2,5}]decan-4,7-dion (**6c**): 0.852 g (3.00 mmol) **4c** in 10.0 ml absol. Benzol versetzte man unter Eiskühlung in einem Guß mit einer Lösung aus 0.618 g (3.00 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 10.0 ml absol. Benzol, saugte vom Dicyclohexylharnstoff ab, engte i. Vak. ein und kristallisierte das rotviolette Öl aus Acetonitril um: 0.306 g (38 %) fast farblose Kristalle mit Schmp. 102–103°C (ab 70°C Rotfärbung).

IR (KBr): 3075, 3060, 2920 (CH), 1700 (C=O), 1635, 1578 (C=C), 1445 (=CH₂-Deformation), 990, 924 (CH₂=CH-Wagging), 745, 690 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); (CCl₄; Lösung blaßrosa, 20°C): 1710 cm⁻¹ (C=O); Lösung zum Sieden erwärmt und anschließend bei Raumtemp. vermessen (Lösung dunkelrot): 1710 cm⁻¹ (C=O). – UV (CH₂Cl₂; Lösung blaßrosa, $c = 1.67 \cdot 10^{-4}$ mol/Liter, $d = 1.0$ cm, 20°C): $\lambda_{\max}(E) = 275$ (sh, 0.560), 285 (sh, 0.490), 510 nm (0.220); (CCl₄; $c = 2.12 \cdot 10^{-4}$ mol/Liter, $d = 1.0$ cm, 20°C): $\lambda_{\max}(E) = 325$ (0.095), 518 nm (0.019); (Lösung zum Sieden erwärmt und bei 20°C erneut vermessen): $\lambda_{\max}(E) = 522$ nm (0.480); (Acetonitril; $c = 1.97 \cdot 10^{-4}$ mol/Liter, $d = 1.0$ cm, 20°C): $\lambda_{\max}(E) = 274$ (sh, 0.460), 285 (sh, 0.300), 503 nm (0.054); (Lösung erwärmt und anschließend bei 20°C vermessen): $\lambda_{\max}(E) = 277$ (1.50), 509 nm (1.12). – MS: $m/e = 428$ (1 %), 324 (10), 268 (10), 267 (10), 266 (66, **5c**†), 226 (30), 225 (13), 220 (16), 178 (13), 176 (23), 162 (26), 161 (20), 140 (23), 159 (13), 158 (76), 148 (10), 147 (16), 130 (46), 129 (63), 128 (13), 122 (33), 121 (66, $\text{C}_7\text{H}_5\text{S}^+$), 119 (20), 118 (100), 116 (13), 115 (33), 102 (16), 76 (13), 60 (16).



Molmasse 520 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

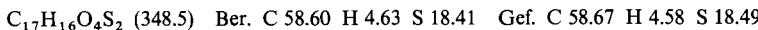
2-(Alkylthio)thiophen-Abkömmlinge

2-Allylthio-5-phenyl-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester

a) 2stdg. Erwärmen einer Mischung aus 0.426 g (1.50 mmol) **4c**, 0.426 g (3.00 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester, 0.329 g (1.60 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 5.0 ml Benzol auf 80°C (Bad) ergab eine orangefarbene Suspension, die nach Abfiltrieren des Dicyclohexylharnstoffs i. Hochvak. eingeengt wurde. Aus Methanol erhielt man 0.195 g (37 %) farblose, faserige Kristalle mit Schmp. 113–114°C.

b) Aus 0.266 g (0.50 mmol) **6c**, 0.284 g (2.00 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 5.0 ml Benzol isolierte man nach 3 h Rückflußkochen 0.150 g (43 %) **7** mit Schmp. 113–114°C (aus Methanol), identisch mit obigem Produkt (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

IR (KBr): 3075, 3050, 3010, 2990, 2970, 2948, 2900, 2840 (CH), 1726, 1696 (C=O), 1630, 1595, 1540 (C=C), 1285, 1234, 1196 (CO), 985, 933 (CH₂=CH-Wagging), 760, 692 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton/DMSO): $\tau = 6.25$ (s, 4-CO₂CH₃), 6.21 (d mit Feinstruktur, $J = 6.5$ Hz, SCH₂), 6.14 (s, 3-CO₂CH₃), 5.10–3.80 (m, CH=CH₂), 2.52 (s, C₆H₅). – MS: $m/e = 348$ (100 %, M⁺), 318 (13), 317 (46), 316 (55, M⁺–CH₃OH), 315 (14), 309 (10), 308 (19), 307 (80, M⁺–C₃H₅), 289 (10), 288 (30), 287 (29), 284 (35), 283 (14), 277 (15), 276 (15), 274 (15), 257 (10), 247 (14), 245 (32), 232 (12), 218 (10), 190 (10), 145 (26), 129 (12), 121 (59, C₇H₅S⁺).



2-Ethylthio-5-phenyl-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester (**8a**): Nach 6stdg. Erhitzen einer Mischung aus 1.110 g (4.08 mmol) **4b**, 1.50 g (10.6 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester, 0.840 g (4.08 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 10.0 ml Toluol saugte man vom abgeschiedenen Dicyclohexylharnstoff ab, engte i. Vak. ein und unterwarf den Rückstand einer präp. DC. Die

Hauptzone lieferte aus Methanol/Wasser 1.210 g (88 %) **8a**, farblose, verfilzte Nadeln mit Schmp. 120–121°C.

IR (KBr): 3063, 3030, 2980, 2950, 2935, 2870 (CH), 1736, 1699 (C=O), 1601, 1543 (C=C), 1235, 1206, 1175 (CO), 735, 702 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): τ = 8.60 (t, J = 7.30 Hz, SCH₂CH₃), 7.00 (q, J = 7.30 Hz, SCH₂), 6.25 (s, 4-CO₂CH₃), 6.15 (s, 3-CO₂CH₃), 2.80–2.52 (m, C₆H₅).

C₁₆H₁₆O₄S₂ (336.4) Ber. C 57.12 H 4.79 S 19.06 Gef. C 57.22 H 4.91 S 19.34

3,4-Dibenzoyl-2-ethylthio-5-phenylthiophen (8b): 1.016 g (2.00 mmol) **6b**, 1.05 g (4.50 mmol) Dibenzoylacetylen und 10.0 ml Toluol erwärmte man 2 d im 100°C-Bad, engte i. Vak. ein und erhielt nach DC-Reinigung 0.719 g (42 %) blaßgelbe, feine Kristalle mit Schmp. 115–116°C (aus Isopropylalkohol).

IR (KBr): 3050, 3020, 2970, 2920, 2870 (CH), 1665, 1642 (C=O), 1595, 1580, 1522 (C=C), 760, 733, 693 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 255 (4.55), 261 nm (4.55). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.73 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 7.08 (q, J = 7.0 Hz, SCH₂), 3.04–2.21 (m, 3 C₆H₅).

C₂₆H₂₀O₂S₂ (428.6) Ber. C 72.87 H 4.70 S 14.96 Gef. C 72.93 H 4.82 S 14.97

2-Ethylthio-5-phenyl-3-thiophencarbonsäure-methylester (8c) und 5-Ethylthio-2-phenyl-3-thiophencarbonsäure-methylester (8d): Man erwärmte 1.110 g (4.08 mmol) **4b**, 1.50 g (17.9 mmol) Propiolsäure-methylester und 0.840 g (4.08 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 10.0 ml Toluol 6 h auf 80°C (Bad), saugte vom Dicyclohexylcarbodiimid ab und reinigte den Eindampfrückstand durch DC. 0.976 g (86 %) farbloses, zähes Öl, das laut ¹H-NMR-Spektrum die Stellungsisomeren **8c** und **d** im 67:33-Verhältnis enthielt (**8c**: τ = 6.16 (s, OCH₃); **8d**: τ = 6.30 (s, OCH₃)). Nach präp. DC (15 Platten, dreimal mit Petrolether/30 % Ether entwickelt) und fraktionierende Kristallisation gelangte man zu 0.320 g (28 %) **8c**, farblose Spieße mit Schmp. 67–68°C (aus Methanol/Wasser). Die Isolierung von **8d** gelang nicht.

8c: IR (KBr): 3050, 3015, 2970, 2940, 2860 (CH), 1696 (C=O), 1601, 1577, 1537 (C=C), 1240 (CO), 752, 687 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.58 (t, J = 7.5 Hz, SCH₂CH₃), 6.94 (q, J = 7.5 Hz, SCH₂), 6.16 (s, CO₂CH₃), 2.79–2.49 (m, C₆H₅), 2.45 (s, Thiophen-4-H).

C₁₄H₁₄O₂S₂ (278.4) Ber. C 60.40 H 5.07 S 23.04 Gef. C 60.80 H 5.12 S 23.14

2,7-Dithiabicyclo[2.2.1]heptan-Derivate

1-Allylthio-3-oxo-4,N-diphenyl-2,7-dithiabicyclo[2.2.1]heptan-5-endo, 6-endo-dicarboximid (9a)

a) 0.284 g (1.00 mmol) **4c**, 0.519 g (3.00 mmol) *N*-Phenylmaleimid, 0.226 g (1.10 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 10.0 ml Xylool erwärmte man 4 h auf 100°C (Bad), filtrierte und engte die orangefarbene Lösung i. Vak. ein. Das ¹H-NMR-Spektrum des ölichen Rückstands ergab keinen Hinweis auf ein Isomerengemisch. Nach präp. DC mit Methylenechlorid/10 % Methanol kristallisierten aus Methanol 0.168 g (38 %) farbloses **9a** mit Zers.-P. 207–212°C.

b) Nach 3stdg. Kochen unter Rückfluß von 0.266 g (0.50 mmol) **6c**, 0.173 g (1.00 mmol) *N*-Phenylmaleimid und 5.0 ml Benzol gelangte man analog a) zu 0.215 g (49 %) **9a** mit Zers.-P. 206–212°C (aus Methanol).

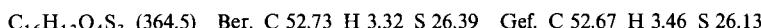
IR (KBr): 3080, 3060, 3019, 2960, 2930 (CH), 1776 w, 1708 (C=O), 1630, 1595, 1500 (C=C), 987, 918 (CH₂=CH-Wagging), 759, 692 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton/DMSO): τ = 6.12 (d mit Feinstruktur, J = 6.6 Hz, SCH₂), 5.41, 5.25 (AB, J = 6.7 Hz, 6-*exo*-H, 5-*exo*-H), 4.9–3.8 (m, CH=CH₂), 2.90–2.30 (m, C₆H₅), 2.59 (s, C₆H₅). – MS: m/e = 439 (1 %, M⁺), 411 (7 %, M⁺–CO), 380 (11), 379 (40, M⁺–COS), 340 (11), 339 (18), 338 (64), 193 (14), 192 (18), 191 (100), 179 (11), 173 (7), 158 (14), 147 (14), 121 (14), 115 (14).

C₂₂H₁₇NO₃S₃ (439.6) Ber. C 60.11 H 3.90 N 3.19 S 21.88

Gef. C 60.10 H 3.90 N 3.05 S 21.76

1-Allylthio-3-oxo-4-phenyl-2,7-dithiabicyclo[2.2.1]heptan-5-endo,6-endo-dicarbonsäureanhydrid (9d): Die Lösung aus 0.266 g (0.50 mmol) **6c**, 0.147 g (1.50 mmol) Maleinsäureanhydrid und 5.0 ml Benzol kochte man 12 h unter Rückfluß, engte i. Vak. ein und reinigte durch DC mit Methylchlorid. Aus Cyclohexan/Methylenchlorid 0.105 g (29 %) farblose Kristalle mit Zers.-P. 151–156°C.

IR (KBr): 3080, 3030, 3008, 2950, 2920, 2845 (CH), 1870 w, 1800, 1712 (C=O), 1635, 1595, 1580(C=C), 1223(CO), 998, 988, 930(CH₂=CH-Wagging), 739, 699, 690 cm⁻¹(C₆H₅-Wagging). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton/DMSO): τ = 6.13 (d mit Feinstruktur, *J* = 6.5 Hz, SCH₂), 5.14, 4.91 (AB, *J* = 6.7 Hz, 6-*exo*-H, 5-*exo*-H), 4.8–3.7 (m, CH=CH₂), 2.55 (s, C₆H₅). — MS: *m/e* = 305 (12 %), 304 (58, M⁺ – COS), 264 (16), 263 (58), 193 (14), 192 (22), 191 (100), 158 (24), 147 (22), 121 (18, C₇H₅S⁺), 115 (18).



Literatur

- ¹⁾ Teilweise vorveröffentlicht: *H. Gotthardt, C. M. Weisshuhn, O. M. Huss und D. J. Brauer, Tetrahedron Lett.* **1978**, 671.
- ²⁾ *H. Gotthardt, M. C. Weisshuhn und B. Christl, Chem. Ber.* **109**, 740 (1976).
- ³⁾ *H. Gotthardt und C. M. Weisshuhn, Chem. Ber.* **111**, 2021 (1978).
- ⁴⁾ *H. Gotthardt, M. C. Weisshuhn und B. Christl, Chem. Ber.* **109**, 753 (1976).
- ⁵⁾ *H. Gotthardt und C. M. Weisshuhn, Chem. Ber.* **111**, 2028 (1978).
- ⁶⁾ *K. A. Jensen und Ch. Pedersen, Acta Chem. Scand.* **15**, 1087 (1961).
- ⁷⁾ *M. Matell, Acta Chem. Scand.* **14**, 677 (1960).
- ⁸⁾ *B. Holmberg, J. Prakt. Chem. [2]* **75**, 173 (1907).
- ⁹⁾ *D. J. Brauer, O. M. Huss, C. M. Weisshuhn und H. Gotthardt, Acta Crystallogr., Manuskript in Vorbereitung.*
- ¹⁰⁾ *R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
- ¹¹⁾ *H. Gotthardt, Chem. Ber.* **105**, 188 (1972).
- ¹²⁾ *H. Gotthardt und F. Reiter, Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 63.
- ¹³⁾ *H. Gotthardt und B. Christl, Tetrahedron Lett.* **1968**, 4751.
- ¹⁴⁾ *H. Gotthardt und B. Christl, Chem. Ber.* **111**, 3029 (1978).
- ¹⁵⁾ *H. Gotthardt, C. M. Weisshuhn und B. Christl, Chem. Ber.* **111**, 3037 (1978).
- ¹⁶⁾ *K. T. Potts, D. R. Choudhury, A. J. Elliott und U. P. Singh, J. Org. Chem.* **41**, 1724 (1976).
- ¹⁷⁾ *M. Janczewski, J. Pytlarz und J. Poplawski, Roczn. Chem.* **37**, 1153 (1963) [Chem. Abstr. **60**, 5298 (1964)].

[349/78]