

Thiirene als Zwischenstufen der Thermolyse von 1,2,3-Thiadiazolen

Ernst Schaumann^{*)}*, Jörn Ehlers^{*)}, Wolf-Rüdiger Förster^{*)} und
Gunadi Adiwidjaja^{**)*)}

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13^{*)}, und
Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg,
Grindelallee 48, D-2000 Hamburg 13^{**)*)}

Eingegangen am 3. August 1978

Bei der Thermolyse der stellungsisomeren Thiadiazole **1a** oder **1b** in feuchtem 2,2'-Oxydiethanol (**3**) entstehen das Keton **6**, das Thiophen **7**, das Alkin **8** und das durch eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig aufgeklärte dimere Disulfid **11**. In Gegenwart von Diphenylacetylen (**15**) bilden sich aus **1a** und **1b** die Thiophene **16a** und **16b** im selben Verhältnis. Die bei der Thermolyse zunächst entstehenden 1,3-Diradikale **13** können demnach durch Alkine abgefangen werden. Die Bildung identischer Thiophene aus isomeren Thiadiazolen **1** läßt sich durch ein Gleichgewicht der Primärfragmente **13** verstehen, das sich über das Thiiren **14** einstellt. Auch das Keton **6** scheint nicht aus **8**, sondern aus **14** zu entstehen.

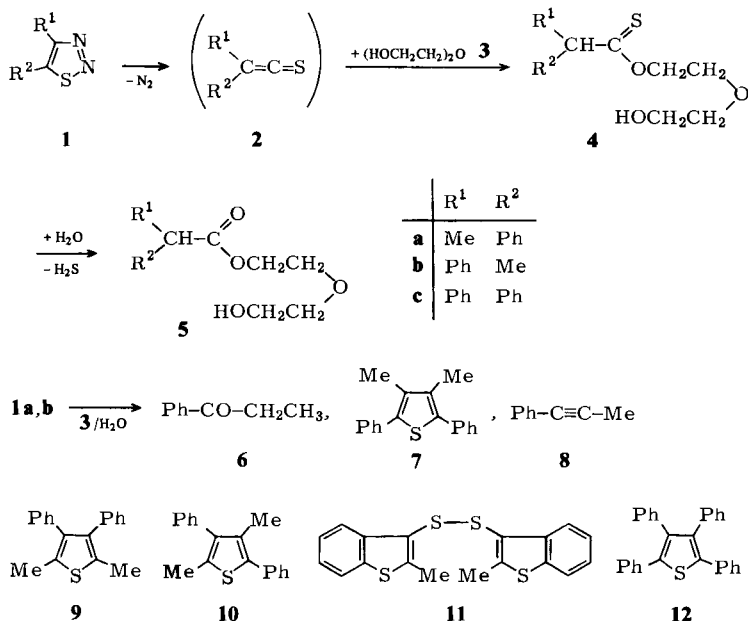
Thiirenes as Intermediates in the Thermolysis of 1,2,3-Thiadiazoles

Thermolysis of the isomeric thiadiazoles **1a** or **1b** in moist 2,2'-oxydiethanol (**3**) yields the ketone **6**, the thiophene **7**, the alkyne **8**, and the disulfide **11**, the structure of which was determined by an X-ray analysis. In the presence of diphenylacetylene (**15**) **1a** and **1b** react to give the thiophenes **16a** and **16b** in the same ratio. This implies that the primary products of thermolysis, the 1,3-diradicals **13**, can be trapped by alkynes. The formation of identical thiophenes from isomeric thiadiazoles **1** can be understood in terms of an equilibrium between the primary fragments **13** via the thiirene **14**. Similarly, the ketone **6** seems not to result from **8** but from **14**.

Cyclisch-konjugierte 4 π -Elektronensysteme beanspruchen als potentiell antiaromatische Verbindungen besonderes Interesse¹⁾. Von den heterocyclischen Vertretern haben sich Oxirene als Zwischenstufen der photochemischen – nicht aber der thermischen – Wolff-Umlagerung²⁾ und der [1,2]-Wasserstoffverschiebung in α -Ketocarbenen³⁾ nachweisen lassen. Geeignete Quellen für Thiirene sollten die 1,2,3-Thiadiazole **1** sein, die leicht Stickstoff eliminieren⁴⁾. Tatsächlich ließen sich kürzlich einfach substituierte Thiirene als Produkte der Matrix-Photolyse von 1,2,3-Thiadiazolen IR-spektroskopisch identifizieren⁵⁾. Auch bei der katalytisch induzierten Stickstoff-Eliminierung aus **1** wurden Hinweise auf eine Thiiren-Zwischenstufe gefunden⁶⁾. Indizien für die Bildung eines Benzothiirens wurden beim Erhitzen eines Benzo[d]thiadiazols erhalten⁷⁾, während über das Auftreten von Thiirenen bei der Thermolyse nichtkondensierter Thiadiazole **1** noch nicht berichtet worden ist. In Zusammenhang mit der Darstellung von Thioketenen **2** durch Blitzthermolyse der Thiadiazole **1**⁸⁾ beobachteten wir Unregelmäßigkeiten in der Wanderungstendenz von Alkyl-Resten, die uns veranlaßten, der Frage der Bildung von Thiirenen bei der Thermolyse von **1** nachzugehen.

Thermolyse der stellungsisomeren Thiadiazole 1a, b⁴

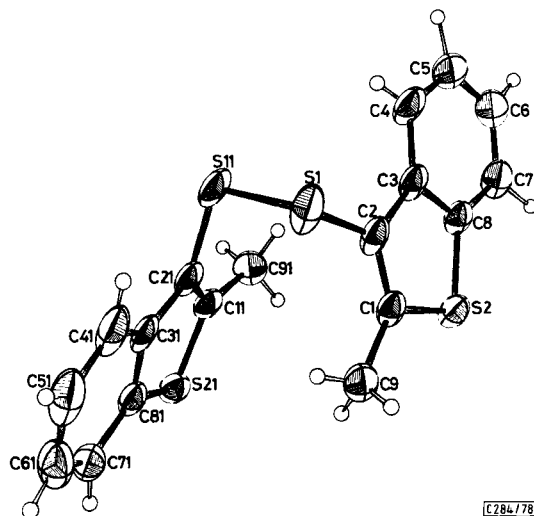
Zum Studium der Wanderungstendenz der Substituenten R² bei der *Wolff*-analogen Umlagerung der Thiadiazole 1 zu den Thioketenen 2 sollte die Thermolyse von 1 in einem hochsiedenden Alkohol geeignet sein. Nach *Meier* et al. ist hier 2,2'-Oxydiethanol (3) besonders günstig, da sein Siedepunkt über der Zersetzungstemperatur von 1 liegt⁹⁾ Aus aryl-substituierten oder Cycloalka[d]thiadiazolen entstehen so die Thioester 4 oder in Gegenwart von Wasser die Ester 5⁹⁾.



Beim Erhitzen der methyl-phenyl-substituierten Thiadiazole 1a, b im feuchten Alkohol 3 konnten wir im Gegensatz zu den früher untersuchten Thiadiazolen 1⁹⁾ die Ester 5 nicht nachweisen. Die chromatographische Aufarbeitung lieferte ausgehend von 1a oder b als Hauptprodukt Propiophenon (6), das mit einer authentischen Probe übereinstimmte. Weiterhin entstand aus beiden Thiadiazolen 1a, b dasselbe Produkt C₁₈H₁₆S mit einem Molekülpeak bei *m/e* = 264. Dieser Verbindung ordnen wir aufgrund der spektroskopischen Daten die Thiophen-Struktur 7 zu.

Das unsymmetrisch substituierte Thiophen 10 kann ausgeschlossen werden, weil im ¹H-NMR-Spektrum nur ein Methyl-Signal beobachtet wird; gegen das Isomere 9 spricht, daß im Massenspektrum die für 9 zu erwartende¹⁰⁾ Abspaltung eines Fragments mit der Massenzahl 59 (Thioacetyl-Kation) nicht beobachtet wird, wohl aber Bruchstücke mit der Massenzahl 143 (M - PhCS) und 121 (PhCS) auftreten. Dagegen ist nach dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohansatzes nicht auszuschließen, daß die Thiophene 9, 10 in untergeordnetem Maße gebildet werden.

Schließlich wurde in geringer Ausbeute eine gelbe Verbindung C₁₈H₁₄S₄ isoliert, die erst durch eine Röntgenstrukturanalyse zweifelsfrei als das Benzothiophen-Derivat 11 erkannt wurde (Abb.).

Abb.: Räumliche Anordnung der Schwingungsellipsoiden von **11** mit Numerierung der AtomeTab. 1. Atomabstände (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) in **11** (ohne Wasserstoffatome)

S1-S11	207.5(1)	C4-C5	137.9(4)	C11-C91	148.9(4)	<u>Winkel an C</u>			
S1-C2	175.8(2)	C5-C6	138.9(5)	C21-C31	144.0(3)	S2-C1-C2	111.5(2)	S21-C11-C21	111.8(2)
S2-C1	173.6(2)	C6-C7	137.1(4)	C31-C41	140.0(4)	S2-C1-C9	119.1(2)	S21-C11-C91	119.8(2)
S2-C8	174.3(3)	C7-C8	139.3(4)	C31-C81	140.3(4)	C2-C1-C9	129.3(3)	C21-C11-C91	128.4(2)
C1-C2	136.1(4)	S11-C21	175.1(2)	C41-C51	137.5(5)	S1-C2-C1	123.0(2)	S11-C21-C11	122.0(2)
C1-C9	149.3(4)	S21-C11	173.6(2)	C51-C61	140.2(6)	S1-C2-C3	123.1(2)	S11-C21-C31	124.7(2)
C2-C3	143.9(3)	S21-C81	173.1(2)	C61-C71	136.9(4)	C1-C2-C3	113.9(2)	C11-C21-C31	113.2(2)
C3-C4	140.0(4)	C11-C21	136.6(3)	C71-C81	139.7(4)	C2-C3-C4	130.1(2)	C21-C31-C41	129.6(3)
C3-C8	140.4(3)					C2-C3-C8	111.6(2)	C21-C31-C81	111.6(2)
						C4-C3-C8	118.3(2)	C41-C31-C81	118.8(3)
						C3-C4-C5	119.8(3)	C31-C41-C51	119.7(3)
<u>Winkel an S</u>						C4-C5-C6	120.8(3)	C41-C51-C61	120.5(3)
S11-S1-C2	101.9(1)	C2-S2-C6	92.2(1)			C5-C6-C7	120.9(3)	C51-C61-C71	121.0(3)
S1-S11-C21	102.3(1)	C21-S21-C81	92.1(1)			C6-C7-C8	118.6(3)	C61-C71-C81	118.4(3)
						S2-C8-C3	110.8(2)	S21-C81-C31	111.3(2)
						S2-C8-C7	127.6(2)	S21-C81-C71	127.3(2)
						C3-C8-C7	121.6(2)	C31-C81-C71	121.5(2)

Die Bindungslängen und -winkel der aromatischen Systeme in **11** (Tab. 1) entsprechen weitgehend den früher für Benzo[*b*]thiophen-Derivate bestimmten Werten¹¹⁾. Im Disulfid-Teil ist der S1-S11-Abstand um 4.5 pm größer als im Diphenyldisulfid¹²⁾, während der C2-S1- und der C21-S11-Abstand um bis zu 6 pm verkürzt sind. Die Fünf- und Sechsringe in **11** sind weitgehend eben, aber in den beiden Molekülhälften um 1.3 bzw. 1.6° gegeneinander abgeknickt. Die exocyclischen Atome S1, C9 bzw. S11, C91 liegen nicht in der Fünftring-Ebene, sind jedoch coplanar mit den Fünftring-Atomen außer C3 bzw. C31. Der Torsionswinkel C21-S11-S1-C2 beträgt 73.7° gegenüber einer fast orthogonalen Anordnung im Diphenyldisulfid¹²⁾. Die Vergleichswerte der Interplanarwinkel der aromatischen Systeme sind 33.7° für **11** gegenüber 77.3° für die Benzol-Ringe des Diphenyldisulfids, das also insgesamt in der funktionellen Gruppe voluminöser angelegt ist als **11**.

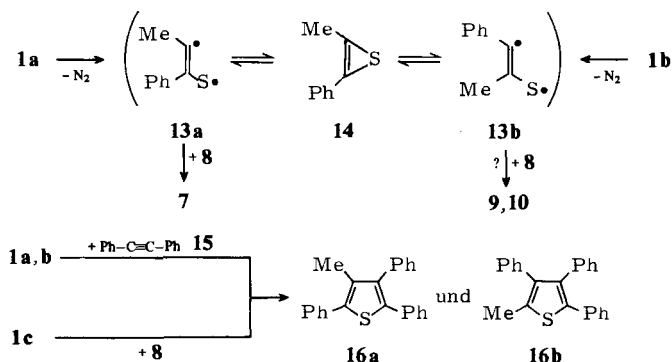
Wenn über die siedende Lösung von **1b** in **3** ein schwacher Stickstoffstrom geleitet wurde, ließ sich im Kondensat der Gasphase neben dem Alkohol **3** das Alkin **8** identifizieren. Nach Beendigung der Thermolyse ließ sich **8** dagegen im Ansatz nicht mehr eindeutig nachweisen.

Versuche zur Bildungsweise der Produkte **6**, **7**

Die Vielfalt der bei der Pyrolyse von **1a, b** erhaltenen Verbindungen läßt sich aus den früher formulierten Reaktionswegen der Thiadiazol-Thermolyse und -Photolyse^{4, 8, 13)} nicht verstehen und macht so gezielte Versuche zur Bildungsweise der Produkte erforderlich.

Für die Bildung des Ketons **6** erscheint *a priori* naheliegend, daß das im Laufe der Thermolyse gebildete Alkin **8** durch Hydrolyse zu **6** reagiert. Tatsächlich ist **6** ein bekanntes Produkt der quecksilbersalz-katalysierten Hydrolyse von **8**¹⁴⁾.

In Kontrollversuchen ließ sich jedoch zeigen, daß **8** beim Erhitzen in feuchtem 2,2'-Oxydiethanol (**3**) auch in Gegenwart von bei der Thermolyse in geringer Menge entstehendem Schwefelwasserstoff kein **6** bildet. Selbst beim Zusatz von **1a** tritt keine Erhöhung der Ausbeute an **6** ein, so daß eine Katalyse der Hydrolyse durch nicht identifizierte Zersetzungsprodukte von **1** ausgeschlossen werden kann.



Alternativ zur Hydrolyse ist die Umsetzung des Alkins **8** mit dem Primärfragment **13**^{4, 13)} der Stickstoffeliminierung aus **1** zu einem Thiophen zu diskutieren, wie sie in einigen Beispielen bereits verifiziert werden konnte¹⁵⁾. Diese Reaktionsmöglichkeit sollte auch für andere Alkine gegeben sein: geprüft wurde sie durch Erhitzen von **1a, b** mit einem zehnfachen Überschuß von Diphenylacetylen (**15**). Dabei entstehen neben Tetraphenylthiophen (**12**) die stellungsisomeren, chromatographisch weitgehend trennbaren Thiophene **16a, b**, deren Konstitutionen, wie oben für **7** angegeben, aufgrund der im Massenspektrum beobachteten Fragmentierung festgelegt wurden. Zudem tritt im ¹H-NMR-Spektrum von **16a** das Methyl-Signal erwartungsgemäß bei etwas höherem Feld auf als bei **16b** (in $CDCl_3$: **16a**: $\delta_{CH_3} = 2.13$; **16b**: $\delta_{CH_3} = 2.46$). Hieraus kann auch ein weiterer Beleg für die Konstitution **7** des bei der Thermolyse von **1a, b** entstehenden Thiophens abgeleitet werden, da dort das Methyl-Signal ähnlich wie für **16a** bei $\delta = 2.20$ gefunden wird.

Auffallend ist, daß sowohl ausgehend von **1a** als auch von **1b** das Thiophen **16a** in deutlich größerer Menge gebildet wird (89.7 bzw. 85.0%). Danach ist wie bei der $[3 + 2]$ -

Cycloaddition von **1a**, **b** und **8** zu **7** das Thiophen mit der 3-Methyl-Gruppe bevorzugt. Auch als das Diphenylthiadiazol **1c** mit **8** erhitzt wurde, überwog im Produkt **16a** mit 83% wiederum deutlich gegenüber **16b**.

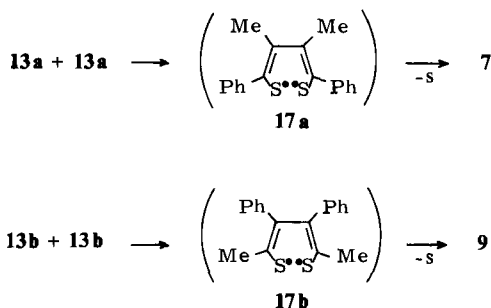
Der Verdacht, daß unter den erforderlichen Thermolysebedingungen Skelettisomerisierungen des Thiophen-Systems möglich sind und so das beobachtete Verhältnis von **16a** und **b** einem Gleichgewichtszustand entspricht, ließ sich experimentell nicht bestätigen: **16a** erwies sich bei längerem Erhitzen (4 h, ca. 235°C) als strukturell stabil.

Die Entstehung des Thiophens **12** bei der Pyrolyse von **1a**, **b** in Gegenwart von Diphenylacetylen (**15**) dürfte auf die Reaktion des Alkins mit Schwefel zurückzuführen sein, der z. B. bei der oben berichteten Bildung von **8** aus **1a**, **b** frei wird. In gleicher Weise könnten sich formal auch **16a**, **b** aus Schwefel, **8** und **15** bilden. Dies kann jedoch nur in untergeordnetem Maße zutreffen, da der große stöchiometrische Überschuß an **15**, der im Reaktionsgeschehen zusätzlich durch die langsame und nicht vollständige Reaktion von **1a**, **b** zu **8** erhöht wird, praktisch ausschließlich **12** ergeben sollte und nicht auch die isolierten größeren Mengen an **16a**, **b**. In einem Kontrollversuch wurde zudem festgestellt, daß beim Erhitzen von je einem Äquivalent **8** und Schwefel mit zehn Äquivalenten **15** die Thiophene **16** in weitaus geringerer Menge gebildet werden als bei der Thiadiazol-Thermolyse.

Folgerungen für den Mechanismus der 1,2,3-Thiadiazol-Pyrolyse

Mit dem Beweis, daß die Diradikale **13** sich an Alkine zu Thiophenen addieren können, ist ein weiterer Mechanismus der Thiophen-Bildung aus 1,2,3-Thiadiazolen aufgezeigt.

Früher war dieser Mechanismus im Rahmen von Untersuchungen an acyl-substituierten Thiadiazolen ausgeschlossen worden und statt dessen angenommen worden, daß sich die Thiophene durch Kopf-Kopf-Dimerisation der 1,3-Diradikale **13** zu **17** und anschließende Schwefelabspaltung bilden¹³⁾.



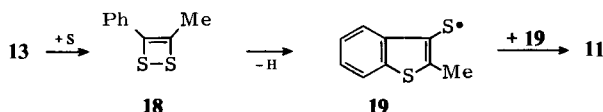
Dieser Mechanismus führt ausgehend von **13a** zum tatsächlich erhaltenen Produkt **7**. Dagegen ließ sich das aus **13b** zu erwartende Thiophen **9** nicht nachweisen, sondern es resultierte ebenfalls zumindest stark überwiegend **7**, was dieser Mechanismus nicht erklären kann.

Eine weitere Möglichkeit der Thiophen-Bildung – die Kopf-Schwanz-Dimerisation von **13** zu 1,4-Dithiinen, die dann Schwefel eliminieren¹³⁾ – kann ausgehend von **1a**, **b** allenfalls eine untergeordnete Rolle spielen, da hier das unsymmetrisch substituierte Thiophen **10** entstehen sollte, das aber nicht isoliert wurde.

Die Bildung identischer Thiophene aus den isomeren Thiadiazolen **1a**, **b** wird dagegen verständlich, wenn ein Gleichgewicht zwischen den Primärfragmenten **13a** und **13b** besteht. Aus **1a** oder **1b** gebildetes **13a** reagiert dann mit **8** oder über **17a** zum Thiophen **7** und mit **15** zu **16a**. Der reversible Übergang von **13b** in **13a** wird durch eine cyclische Zwischenstufe möglich, für die das Thiiren **14** eine plausible Formulierung bietet.

Mit der Annahme der Beteiligung des Thiirens **14** an der Thermolyse von **1a**, **b** läßt sich auch die Bildung des Ketons **6** verstehen. Wenn sich analog zur bekannten Reaktion von Methanol mit dem (Phthalimido)oxiren^{2a)} Wasser an **14** addiert, so resultiert nach Schwefel-Extrusion direkt die Enolform von **6**. Diese Formulierung der Hydrolyse von **14** zu **6** impliziert, daß das Thiiren **14** keinen Übergangszustand, sondern eine Zwischenstufe darstellt, die langlebig genug ist, um Reaktionen 2. Ordnung einzugehen.

Im Gegensatz zur Reaktion **14** → **6** ist die Hydrolyse der Diradikale **13** zu **6** unwahrscheinlich; denn hier sollten die Substituenten eine regioselektive Addition bewirken, die bei vergleichbarer Reaktivität der Diradikale ausgehend von **13a**, **b** neben **6** auch das – nicht gefundene – isomere Phenylpropanon ergeben sollte. Zudem fand Meier in seinen Untersuchungen an Thiadiazolen **1**, die offenbar keine äquilibrierenden Diradikale **13** ergeben, in keinem Fall Produkte, die sich aus einer Hydrolyse der Diradikale ableiten ließen⁹⁾.



Alternativ zur Gleichgewichtseinstellung zwischen **13a** und **13b** über **14** kann auch das Dithiet **18**¹⁶⁾ als Zwischenstufe diskutiert werden. Tatsächlich scheint **18** am Reaktionsgeschehen beteiligt zu sein; denn es bietet sich als Intermediat der Bildung des Disulfids **11** an: über homolytische Spaltung der S–S-Bindung und oxidative Cyclisierung führt es zu **19**, das dann zu **11** dimerisiert. Für die Entstehung von **18** kommt die Reaktion von **13** mit Schwefel in Betracht, da sich die ebenfalls denkbare Schwefeladdition an **8** nur für aktivierte Alkine realisieren läßt¹⁷⁾. Gegen **18** als Zwischenstufe der Gleichgewichtseinstellung von **13a** und **13b** spricht, daß sich das Folgeprodukt **11** nur bei der Thermolyse von **1a**, **b** – nicht aber bei den Umsetzungen von **1a**, **b** mit **15** – nachweisen ließ. Zudem erfordert der wechselseitige Übergang von **13a** und **13b** über **18** eine wenig wahrscheinliche Folge von Schwefel-Einbau und -Extrusion.

Nicht entschieden werden kann aufgrund des vorliegenden Materials, ob in der Thermolyse von **1a**, **b** mit der Hydrolyse von **14** und der Thiophen-Bildung aus **13** nicht auch die Umlagerung von **13** zu Thioketenen **2** konkurriert. Zwar ließen sich die Ester **4** oder **5** nicht nachweisen; nach Untersuchungen an authentischen Alkylarylthioketenen **2** ist aber die Bereitschaft dieser Verbindungen zur Reaktion mit dem Alkohol **3** nicht ausgeprägt^{8b)}, so daß als Ausweichreaktion Polymerisation^{8a)} von **2** wahrscheinlich ist. Auf jeden Fall ist die Tendenz von **13a**, **b** zur Wolff-analogen Umlagerung zu **2** geringer als ausgehend von den durch Meier⁹⁾ untersuchten aryl-substituierten und Cycloalka-thiadiazolen **1**. Die durch die Verknüpfung der Reste R¹ und R² zu einem Cyclus in **13** bewirkte Ringspannung und die Möglichkeit der Wasserstoffwanderung scheinen demnach die Umlagerung zu **2** zu fördern.

Herrn Professor W. A. König danken wir für die Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchungen. J. E. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Leitz-Heizmikroskop oder Electrothermal-Schmelzpunktbestimmungsgerät. — IR-Spektren: AccuLab 4 der Firma Beckman oder Spektrophotometer 257 der Firma Perkin-Elmer. — ^1H -NMR-Spektren: Varian-Gerät T 60 und Bruker WH 270 (TMS innerer Standard). — Massenspektren: Varian MAT CH 7 und 311 A. — Schichtchromatographie an Kieselgel 60 PF 254 (Merck).

Das Thiadiazol **1a** wurde nach Literaturangaben erhalten, Ausb. 87%, Sdp. 92–94°C/0.001 Torr (Lit.^{8a}) Ausb. 90%, Sdp. 101°C/0.001 Torr. Zur Darstellung von **1b** wurde zunächst analog zur Literaturvorschrift¹⁸⁾ das *Propiophenon-tosylhydrazon* synthetisiert: Ausb. 76%, Schmp. 116 °C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (302.4) Ber. C 63.55 H 6.00 N 9.26 S 10.60
Gef. C 63.64 H 5.92 N 9.29 S 10.47

Beim Einwirken von Thionylchlorid auf das Hydrazon¹⁸⁾ entstand das *5-Methyl-4-phenyl-1,2,3-thiadiazol* (**1b**): Ausb. 30%, Sdp. 94°C/0.001 Torr, Schmp. 41.5°C. — ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.63 (s; 3H, CH_3), 7.5 (m; 5H, C_6H_5).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ (176.2) Ber. C 61.34 H 4.58 N 15.89 S 18.19
Gef. C 61.38 H 4.58 N 15.94 S 18.43

Lösungspyrolyse der Thiadiazole 1a, b: 3 mmol **1** in 40 ml **3** (Wassergehalt 0.1–0.3 Vol.-%) wurden 3 h unter einer Inertgasatmosphäre bei ca. 240°C Badtemp. gehalten. Die Stickstoffentwicklung war dann beendet. Der abgekühlte Ansatz wurde mit 100 ml gesättigter NaCl-Lösung verdünnt und mit Toluol extrahiert. Nach dem Waschen der organischen Phase mit gesättigter NaCl-Lösung und Einengen im Rotationsverdampfer wurde durch SC oder Schichtchromatographie getrennt (Laufmittel Essigester/Petrolether 9:1). Aus **1a** wurden 118 mg (29%) **6**, das in allen spektroskopischen Daten mit einer authent. Probe übereinstimmte, und 60 mg (15%) *3,4-Dimethyl-2,5-diphenylthiophen* (**7**) erhalten; Schmp. 161–162°C (Lit.¹⁹⁾ Schmp. 160°C). — ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 2.20 (s; 6H, CH_3), 7.32 (m; 10H, C_6H_5). — MS (70 eV): m/e = 264 (100%, M^+), 249 (26, $\text{M} - \text{CH}_3$), 187 (14, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5$), 143 (3, $\text{M} - \text{PhCS}$), 121 (13, PhCS).

Aus **1b** entstanden 164 mg (40%) **6** und 95 mg (24%) **7**, die in jeder Hinsicht mit dem aus **1a** erhaltenen Thiophen identisch waren.

Weiterhin wurden ausgehend von **1a** 12 mg (2%) und ausgehend von **1b** 31.5 mg (6%) *Bis(2-methylbenzo[b]thien-3-yl)disulfid* (**11**) mit dem Schmp. 158–159°C erhalten. — ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.95 (s; 3H, CH_3), 7.18 und 7.60 (mc, mc; 4H, Ar-H). — MS (70 eV): m/e = 358 (28%, M^+), 179 (100, $\text{M}/2$ oder M^{2+}).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{S}_4$ (358.6) Ber. C 60.30 H 3.94 S 35.77 Gef. C 60.21 H 3.86 S 35.37

Als ein schwacher Stickstoffstrom über die siedende Lösung von **1b** in **3** geleitet wurde, ließ sich im Kondensat neben **3** ^1H -NMR- und IR-spektroskopisch das Alkin **8** durch Vergleich mit einer authent. Probe²⁰⁾ identifizieren.

Versuche zur Hydrolyse des Alkins 8: 1.00 g (8.6 mmol) **8** in 80 ml feuchtem **3** wurden, wie für die Thermolyse von **1** beschrieben, erhitzt und wie oben aufgearbeitet. Die spektroskopische Untersuchung zeigte, daß **8** noch weitgehend unzersetzt vorhanden war. Das Keton **6** ließ sich weder dünnschichtchromatographisch noch ^1H -NMR- oder IR-spektroskopisch nachweisen. Wenn **8** in feuchtem **3** erhitzt wurde, in das vorher 5 min H_2S eingeleitet worden war, wurde nach 3 h Erhitzen kein **8** mehr gefunden, aber **6** hatte sich ebenfalls nicht gebildet.

Schließlich wurden in zwei Parallelversuchen je 352 mg (2.0 mmol) **1a** in 25 ml **3** und 0.90 g (50 mmol) Wasser einmal ohne und einmal mit einem Zusatz von 232 mg (2.0 mmol) **8** 4 h bei 240–245°C gehalten. Die oben beschriebene Aufarbeitung ergab 130 bzw. 140 mg Produkt-

gemisch. Durch quantitative GC-Analyse (25 m Glaskapillare SE 30, Standard Acetophenon) wurde für den Ansatz ohne Zusatz von **8** ein Gehalt von 8% **6** und maximal 0.1% **8**, für den in Gegenwart von **8** durchgeführten Parallelversuch ein Gehalt von 4% **6** und 2.5% noch vorhandenem **8** bestimmt.

Thermolyse von 1a, b in Gegenwart des Alkins 15: 176 mg (1.0 mmol) **1a** wurden mit 1782 mg (10.0 mmol) **15** ohne Lösungsmittel 4 h auf 240–245°C erhitzt. Der abgekühlte Ansatz wurde durch präparative Schichtchromatographie (4faches Entwickeln mit Petrolether 60–70°C) aufgetrennt und so neben 120 mg (31%) **12** mit dem Schmp. 183–184°C (Lit.¹³) Schmp. 183 bis 184°C) 86 mg (26%) **16a, b** erhalten. Durch Integration der Methyl-Signale im ¹H-NMR-Spektrum wurde der Gehalt an **16a** zu 89.7% bestimmt. Die entsprechende Reaktion von 176 mg (1.0 mmol) **1b** in 1782 mg (10.0 mmol) **15** führte zu 143 mg (37%) **12** und 115 mg (35%) **16a, b** im Verhältnis 85:15. Die massenspektrometrische Untersuchung der Gemische von **16a, b** ergab keinen Hinweis auf Beimengungen mit einer Massenzahl oberhalb 326. Durch GC/MS-Kopplung (25 m Glaskapillare SE 30) konnten die Massenspektren der Komponenten **16a, b** getrennt erhalten werden. Hauptbestandteil **16a** MS (70 eV): $m/e = 326$ (100%, M⁺), 249 (7, M – Ph), 205 (3, M – PhCS), 121 (11, PhCS). – Nebenbestandteil **16b** MS (70 eV): $m/e = 326$ (100%, M⁺), 267 (2, M – MeCS), 249 (7, M – Ph), 205 (1, M – PhCS), 121 (5, PhCS), 59 (2, MeCS).

Aus mehreren Ansätzen erhaltene Mischungen von **16a, b** wurden durch präparative Schichtchromatographie (Laufmittel Petrolether 60–70°C, 13faches Entwickeln) aufgetrennt. Als Hauptfraktion wurde nach ¹H-NMR-spektroskopischem Befund praktisch reines 3-Methyl-2,4,5-triphenylthiophen (**16a**) erhalten. Umkristallisieren aus Ether ergab Kristalle mit dem Schmp. 149–150°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.13$ (s; 3 H, CH₃), 7.23 (mc; 15 H, C₆H₅). – MS identisch mit den obigen durch GC/MS-Kopplung erhaltenen Werten.

C₂₃H₁₈S (326.5) Ber. C 84.62 H 5.56 S 9.82 Gef. C 84.69 H 5.46 S 9.39

Die chromatographisch isolierte Nebenfraktion enthielt **16b** zu ca. 80% angereichert. Umkristallisieren aus Ether führte zu Kristallen mit dem Schmp. 166–169°C und einem ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten Gehalt an 2-Methyl-3,4,5-triphenylthiophen (**16b**) von 61%. – ¹H-NMR (CDCl₃) des Hauptbestandteils: $\delta = 2.46$ (s; 3 H, CH₃), 7.23 (mc; 15 H, C₆H₅). – Untersuchung durch GC/MS-Kopplung ergab für den Hauptbestandteil ein Massenspektrum, das mit den oben für das ursprüngliche Nebenprodukt angegebenen Daten übereinstimmt.

Umsetzung von 8 und 15 mit Schwefel: 116 mg (1.0 mmol) **8**, 1.78 g (10.0 mmol) **15** und 32 mg (1.0 mmol) Schwefel wurden 3.5 h auf 235°C erhitzt. Der abgekühlte Ansatz wurde schichtchromatographisch durch fünffaches Entwickeln mit Petrolether aufgetrennt und so 20 mg noch durch **12** verunreinigtes **16a, b** (Ausb. also unterhalb 6%) im ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis 80:20 sowie 345 mg (89%) **12** erhalten.

Umsetzung von 1c mit dem Alkin 8: Erhitzen von 480 mg (2.0 mmol) **1c**¹⁸) mit 1.60 g (13.7 mmol) **8** unter den für die Reaktion von **1a, b** mit **15** angegebenen Bedingungen führte nach chromatographischer Aufarbeitung zu 27 mg (2%) **16a, b** im NMR-spektroskopisch bestimmten Verhältnis von 83:17.

Versuch zur Skelettisomerisierung von 16a: 18 mg **16a**, die nach dem ¹H-NMR-Spektrum 3% **16b** enthielten, wurden ohne Lösungsmittel 4 h auf 230–235°C erhitzt. Der nun bräunlich gefärbte Ansatz gab im NMR-Spektrum keinen Hinweis auf eine Reaktion von **16a** oder auf eine Veränderung des Verhältnisses von **16a** und **16b** ($\pm 1\%$).

Röntgenstrukturanalyse von 11: Aus Schwenk-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen eines aus Chloroform erhaltenen Kristalls mit den Abmessungen 0.24 × 0.30 × 0.50 mm ergaben sich die vorläufigen Gitterkonstanten und die triklone Raumgruppe P $\bar{1}$. Die Gitterkonstanten wurden mit Hilfe des von Eck verfaßten Rechenprogramms²¹⁾ anhand der an einem Einkristalldiffrakto-

Tab. 2. Atomparameter der Kristallstruktur von 11. Die Parameter sind bis auf die Koeffizienten U der Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome mit 10^4 multipliziert. Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzten Stellen des zugehörigen Parameter-Wertes. Die U -Werte sind auf den folgenden Ausdruck bezogen:

$$T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$$

ATOM	X	Y	Z	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S1	7393(1)	8617(1)	8716(1)	416(4)	593(4)	526(5)	550(4)	-18(3)	21(3)
S2	10623(1)	8360(1)	11289(1)	462(4)	527(4)	524(4)	252(3)	-46(3)	50(3)
C1	9193(2)	8735(2)	11168(4)	411(12)	341(11)	557(13)	203(10)	12(10)	3(9)
C2	8802(2)	8363(2)	9333(4)	392(11)	363(11)	621(14)	306(10)	-27(10)	-20(9)
C3	9641(2)	7727(2)	7941(4)	466(12)	339(11)	543(13)	273(10)	-6(10)	-40(9)
C4	9540(3)	7177(3)	5942(4)	584(15)	542(13)	573(15)	318(12)	-50(12)	-84(12)
C5	10473(3)	6606(3)	4890(4)	793(20)	578(17)	535(15)	253(13)	101(14)	-18(14)
C6	11314(3)	6564(3)	5788(5)	699(18)	514(16)	708(18)	266(13)	226(14)	61(13)
C7	11643(3)	7093(3)	7743(5)	509(14)	522(15)	748(18)	327(13)	86(13)	73(12)
C8	10701(2)	7665(2)	8813(4)	481(13)	365(12)	536(13)	259(10)	21(10)	12(9)
C9	8574(3)	9391(3)	12973(5)	606(17)	470(15)	649(17)	166(13)	117(13)	39(13)
S11	6417(1)	6633(1)	7865(1)	549(4)	702(5)	550(4)	411(3)	-130(3)	-163(3)
S21	6450(1)	5907(1)	12836(1)	516(4)	494(4)	563(4)	272(3)	-9(2)	69(3)
C11	6871(2)	5824(2)	10651(3)	482(13)	374(11)	420(11)	191(9)	-39(9)	-30(9)
C21	6216(2)	6564(2)	10052(3)	420(11)	420(12)	583(12)	266(10)	-70(9)	-84(9)
C31	5374(2)	7265(3)	11396(4)	368(11)	428(12)	584(13)	273(10)	-111(10)	-93(9)
C41	4596(2)	8160(3)	11323(5)	413(13)	589(17)	556(22)	470(16)	-137(14)	-47(12)
C51	3871(3)	8732(4)	12797(6)	436(15)	615(19)	1187(29)	436(19)	-37(16)	75(13)
C61	3902(3)	8428(4)	14373(6)	493(16)	641(19)	550(24)	236(17)	126(15)	94(14)
C71	4653(3)	7558(3)	14485(4)	482(14)	640(17)	619(16)	246(13)	67(12)	51(12)
C81	5403(2)	6991(3)	13001(4)	384(11)	425(12)	705(13)	199(10)	-52(9)	-11(9)
C91	7849(3)	5023(3)	7689(5)	665(17)	483(15)	621(16)	265(13)	118(13)	124(13)

ATOM	X	Y	Z	U
H4	8967(35)	7177(39)	5499(51)	0,10(1)
H5	10315(33)	6144(38)	3523(50)	0,10(1)
H6	12112(39)	6029(45)	4868(60)	0,09(1)
H7	12467(39)	7056(46)	8407(57)	0,09(1)
H41	4628(37)	8364(44)	10236(56)	0,08(1)
H51	3406(37)	9255(42)	12703(55)	0,07(1)
H61	3511(31)	8271(36)	15437(43)	0,08(1)
H71	4770(35)	7416(40)	15551(53)	0,09(1)
H91	8749(35)	10307(44)	13551(51)	0,10(1)
H92	8496(34)	8851(43)	13709(54)	0,10(1)
H93	7758(38)	9304(44)	12708(58)	0,10(1)
H911	7584(34)	3571(42)	8948(55)	0,10(1)
H912	8521(35)	5089(39)	10639(52)	0,09(1)
H913	8137(36)	5212(42)	8651(54)	0,10(1)

meter (AED, Fa. Siemens, Cu- K_α -Strahlung) gemessenen 9-Maxima verfeinert: $a = 1136.3(1)$, $b = 1066.7(1)$, $c = 778.72(5)$ pm, $\alpha = 116.02(1)^\circ$, $\beta = 90.12(1)^\circ$, $\gamma = 97.46(1)^\circ$, $V = 8.39 \cdot 10^8$ pm 3 , $Z = 2$, $d_{\text{ber.}} = 1.43$ g/cm 3 , $\mu_{\text{Cu-}K_\alpha} = 49.13$ cm $^{-1}$.

Die Intensitätsmessungen wurden mit Graphit-monochromatisierter Cu- K_α -Strahlung ausgeführt. Nach der Auswertung $^{21)}$ der 3251 gemessenen Intensitäten, wobei außer Lorentz- und Polarisationskorrekturen auch eine Absorptionskorrektur vorgenommen wurde, standen 3020 Strukturamplituden zur Verfügung.

Die Bestimmung der Kristallstruktur erfolgte mit Hilfe der Direktmethode unter Verwendung des Rechenprogramms MULTAN²²⁾. Alle Nichtwasserstoffatome ließen sich lokalisieren. Nach der Verfeinerung dieser Lagen wurden über eine Differenz-Fourier-Synthese²³⁾ die Wasserstoffatomlagen bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte bei einem R -Wert von 0.051 ($R_w = 0.058$). Die verfeinerten Atomparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Literatur

- ¹⁾ R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **6**, 393 (1973); C. Wenstrup, *Fortschr. Chem. Forsch.* **62**, 173 (1976).
- ^{2a)} H. Meier und K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **87**, 52 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 32 (1975). — ^{2b)} K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **89**, 827 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 781 (1977).
- ³⁾ S. A. Matlin und P. G. Sammes, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 2623.
- ⁴⁾ H. Meier und K.-P. Zeller, *Angew. Chem.* **89**, 876 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 835 (1977).
- ⁵⁾ A. Krantz und J. Laureni, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4842 (1977); M. Torres, A. Clement, J. E. Bertie, H. E. Gunning und O. P. Strausz, *J. Org. Chem.* **43**, 2490 (1978).
- ⁶⁾ T. L. Gilchrist, P. G. Mente und C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 2165.
- ⁷⁾ T. Woolridge und T. D. Roberts, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2643. Vgl. aber L. Benati, P. C. Montevocchi und G. Zanardi, *J. Org. Chem.* **42**, 575 (1977).
- ^{8a)} G. Seybold und C. Heibl, *Chem. Ber.* **110**, 1225 (1977). — ^{8b)} E. Schaumann, J. Ehlers und H. Mrotzek, in *Liebigs Ann. Chem. zur Veröffentlichung eingereicht*.
- ⁹⁾ H. Bühl, B. Seitz und H. Meier, *Tetrahedron* **33**, 449 (1977).
- ¹⁰⁾ J. Seibl, *Massenspektrometrie*, S. 132, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1970.
- ¹¹⁾ R. M. Schaffrin und J. Trotter, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1561; J. H. C. Hogg und H. H. Sutherland, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 2058 (1974).
- ¹²⁾ J. D. Lee und M. W. R. Bryant, *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 2094 (1969).
- ¹³⁾ K.-P. Zeller, H. Meier und Eu. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **766**, 32 (1972).
- ¹⁴⁾ T. F. Rutledge, *Acetylenes and Allenes*, S. 128f., Reinhold Book Corp., New York, Amsterdam, London 1969.
- ¹⁵⁾ O. P. Strausz, J. Font, E. L. Dedio, P. Kebarle und H. E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4805 (1967); J. Font, M. Torres, H. E. Gunning und O. P. Strausz, *J. Org. Chem.* **43**, 2487 (1978); F. M. Benitez und J. R. Grunwell, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3413.
- ¹⁶⁾ Vgl. W. Kusters und P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4502 (1974).
- ¹⁷⁾ C. G. Krespan, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3434 (1961); H. Kimling, *Dissertation*, Univ. Heidelberg 1971.
- ¹⁸⁾ C. D. Hurd und R. J. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5359 (1955).
- ¹⁹⁾ M. Peyrot, D. Villessot und Y. Lepage, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **282**, 607 (1976).
- ²⁰⁾ T. H. Vaughn, G. F. Hennion, R. R. Vogt und J. A. Nieuwland, *J. Org. Chem.* **2**, 20 (1937).
- ²¹⁾ J. Eck, unveröffentlichte Programme, Hamburg 1970.
- ²²⁾ G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27**, 368 (1971).
- ²³⁾ G. Sheldrick, *Programs of Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.

[284/78]