

durchzuführen und ergibt beide Enantiomere in hoher chemischer und optischer Ausbeute.

Eingegangen am 20. November 1985,
veränderte Fassung am 19. Februar 1986 [Z 1544]

CAS-Registry-Nummern:

1b: 101165-82-6 / 2b: 101165-83-7 / 2c: 101165-84-8 / 3: 101165-85-9 / 4a: 101165-86-0 / 4b: 101165-87-1 / 4c: 101165-88-2 / 4d: 81997-33-3 / (ClCH₂COOEt: 105-39-5 / (E)-ClCH₂CH=CClCH₃: 7415-31-8 / (Z)-ClCH₂CH=CClCH₃: 10075-38-4 / N-(p-Trifluormethylbenzyl)cinchoniniumbromid: 95088-20-3 / N-(p-Trifluormethylbenzyl)cinchonidiniumbromid: 101311-12-0.

- [1] a) M. E. Jung, *Tetrahedron* 32 (1976) 3; b) R. E. Gawley, *Synthesis* 1976, 777.
[2] M. Pfau, G. Revial, A. Guigant, J. d'Angelo, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 273, zit. Lit.
[3] K. Hermann, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 2238.
[4] D. J. Cram, G. D. Y. Sogah, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 625.
[5] E. J. Cragoe, Jr., G. E. Stokker, N. P. Gould, *U. S. Pat.* 4316043 (1982).
[6] U.-H. Dolling, P. Davis, E. J. J. Grabowski, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 446.
[7] P. Wichterle, J. Prochazka, J. Hofman, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 13 (1948) 300.
[8] 1,3-Dichlor-2-buten von du Pont als Isomerenmischung (Z:E=4:1).
[9] Die Katalysatoren sind bei Chemical Dynamics Corporation, South Plainfield, NJ, USA, erhältlich.
[10] a) Der Enantiomerenüberschuß wurde NMR-spektroskopisch (CDCl₃, Tris(3-(heptafluorpropylhydroxymethyl)-d-camphorato)europium(III)) und/oder durch HPLC-Trennung der diastereomeren Ketale von 3 (mit (2R,3R)-(-)-2,3-Butandiol) an einer ionischen L-Phenylglycin-Pirkle-Säule bestimmt; b) die absolute Konfiguration der Produkte wurde durch Überführen des (R)-(-)-Indanons 2c in die (R)-(+)-Carbonsäure 4d bestimmt, von der eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt wurde.
[11] **Arbeitsvorschriften:** a) 2b: 1.64 g (6.03 mmol) 1b, 4.5 g (36 mmol) 1,3-Dichlor-2-buten und 0.32 g (0.60 mmol) N-(p-Trifluormethylbenzyl)cinchoniniumbromid wurden unter N₂ in Toluol/50% wäßriger NaOH (75 mL:15 mL) in einem 300 mL-Autoklaven bei 20°C 18 h mit 1100 Umdrehungen/min gerührt. b) 2b: 9.9 g (36.4 mmol) 1b, 15 g (120 mmol) 1,3-Dichlor-2-buten und 5.4 g (10.1 mmol) N-(p-Trifluormethylbenzyl)cinchonidiniumbromid wurden unter N₂ in Toluol/50% wäßriger NaOH (300 mL:60 mL) in einem 500 mL-Autoklaven bei 20°C 24 h mit 1800 Umdrehungen/min gerührt.
[12] Die hohe Ausbeute (97%) von Hydrolyse und Cyclisierung 2c → 4a ist entscheidend für den Erfolg der Gesamtsynthese.
[13] Zu nichtbindenden, anziehenden Wechselwirkungen siehe E. R. Carter, B. Nilsson, K. Olsson, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6155; E. R. Carter, P. Stilbs, *ibid.* 98 (1976) 7515.
[14] T. H. Lowry, K. S. Richardson: *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*. Harper and Row, New York 1976, S. 60.
[15] Röntgen-Strukturanalysen von N-(p-Trifluormethylbenzyl)cinchonidiniumbromid und N-Benzylcinchoniniumchlorid zeigen deutlich die Pseudospiegelbildbeziehung, wobei die Spiegelebene durch den Chinolinring, die C—O-Bindung und die N-Benzylgruppe definiert ist (persönliche Mitteilung, J. Springer, Merck, Sharp & Dohme).
[16] K. B. Sharpless, S. S. Woodward, M. G. Finn in W. Bartmann, B. M. Trost (Hrsg.): *Selectivity – A Goal for Synthetic Efficiency*. Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 377.

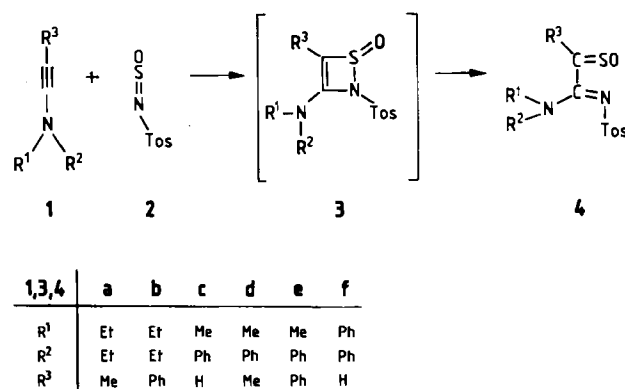
Thioketon-S-oxide durch [2 + 2]-Cycloaddition von Inaminen mit N-Sulfinyl-tosylamid

Von Steffen Kosack, Gerhard Himbert* und Gerhard Maas

Inamine reagieren unter [2 + 2]-Cycloaddition mit Verbindungen, die elektrophile CC-Doppelbindungen, Carbonyl-, Thiocarbonyl- oder Iminogruppen enthalten^[1]. Während die dabei entstehenden Cyclobutene in der Regel stabil sind^[1,2] (Ausnahme^[3]), isomerisieren die primär gebildeten 1,2-Dihydrooxet-, -thiet- und -azet-Derivate durch elektrocyclische Ringöffnung zu α,β-ungesättigten Amiden, Thioamiden bzw. Amidinen^[1,4].

[*] Prof. Dr. G. Himbert, Dipl.-Chem. S. Kosack, Prof. Dr. G. Maas
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Bei unseren Untersuchungen über Cycloadditionen von Inaminen haben wir 1a–f mit N-Sulfinyl-tosylamid 2 umgesetzt^[5]. Wir isolierten in guten Ausbeuten (66–90%) die α-Amidino-thioketonoxide 4 (Tabelle 1)^[6], deren Bildung sich durch spontane Ringöffnung der primär entstehenden 1,2-Thiazet-Derivate 3 erklären läßt (Schema 1).



Schema 1.

Die Konstitution der offenkettigen Produkte 4 wird vor allem durch ihre IR-Spektren belegt: Für den N-Sulfonyl-amidin-Teil sprechen intensive Banden in den Bereichen 1510–1560 cm⁻¹ (C=N) sowie 1270–1305 und 1139–1152 cm⁻¹ (SO₂), wobei besonders der Bereich der asymmetrischen SO₂-Valenzschwingung ($\tilde{\nu} \approx 1300$ cm⁻¹) charakteristisch ist^[7]. Der Sulfinylgruppe ordnen wir eine der intensiven Absorptionen zwischen 1075 und 1139 cm⁻¹ zu^[8]. Strukturbestätigend ist in den ¹H-NMR-Spektren von 4c und 4f die chemische Verschiebung des Thioaldehyd-H-Atoms ($\delta > 9$; siehe Tabelle 1). Auch die Lage des Signals und die Größe der Kopplungskonstanten für das Thiocarbonyl-C-Atom in den ¹³C-NMR-Spektren von 4a ($\delta = 183.77$; q, ²J = 8.2 Hz), 4b (175.28; s) und 4f (163.86; d, ¹J = 179 Hz) stimmen mit Struktur 4 überein. Die Addukte 4 haben die aufgrund ihrer Sulfinylgruppe erwartete Reaktivität^[8]: Desulfurierung bei Photolyse von 4a und 4b, Diels-Alder-Reaktivität der CS-Doppelbindung von 4c und 4f gegenüber 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Hydrolyse von 4f zum Acetamidin-Derivat.

Tabelle 1. Schmelzpunkte, Konfigurationszuordnung und ausgewählte ¹H-NMR-Daten von 4.

4	Fp [°C]	Konfiguration	¹ H-NMR (CDCl ₃), δ-Werte NR ¹ R ² (Alkyl)	R ³
a	110–111	E	1.19 (t; 6 H) 3.43 (4 H) [a]	2.54 (s; 3 H)
b	127–128	E	1.13 (t; 3 H) 1.26 (t; 3 H) 3.20–3.90 (m; 4 H)	7.40 (m; 3 H) 7.95 (m; 2 H)
c [b]	91–92 155–156	E Z	3.40 (s; 3 H) 3.40 (s; 3 H)	9.39 (s; 1 H) 9.09 (s; 1 H)
d [c]	133–134	Z	3.39 (s; 3 H)	2.21 (s; 3 H)
e	140–141	Z [d]	3.51 (s; 3 H)	[d]
f [e]	160–161	Z	—	9.34 (s; 1 H)

[a] Unstrukturiertes breites Signal. [b] Das E-Isomer erhält man bei Zugabe von 1c zu 2 und rascher Isolierung; in Lösung wandelt es sich in das Z-Isomer um (z. B. in CDCl₃ bei Raumtemperatur in ca. 1 h). [c] Im ¹H-NMR-Spektrum treten innerhalb von 5 h neue Signale auf ($\delta = 2.27$ und 3.43, <40%), die wir der E-Form zuordnen. [d] Wegen Überlagerung der Arylprotonen-Signale keine sichere Konfigurationszuordnung möglich. [e] Die ¹H-NMR-Spektren einiger Kristallfraktionen zeigen ein zweites, weniger intensives Singulett bei $\delta = 9.50$, das wir der E-Form zuordnen.

Bei der Konfigurationszuordnung hilft der Anisotropieeffekt der Sulfinylgruppe^[8]: Daß die Methylprotonen von **4a** ($\delta=2.51$, s) und die *ortho*-Arylprotonen von **4b** ($\delta=7.93$, m) bei relativ tiefem Feld absorbieren, zeigt, daß der Sauerstoff der SO-Gruppe diesen Substituenten nahe ist, d.h. die C=S-Bindung ist *E*-konfiguriert. Dagegen scheint bei den Anilinderivaten **4c** die *Z*-Form zu dominieren (siehe Tabelle 1).

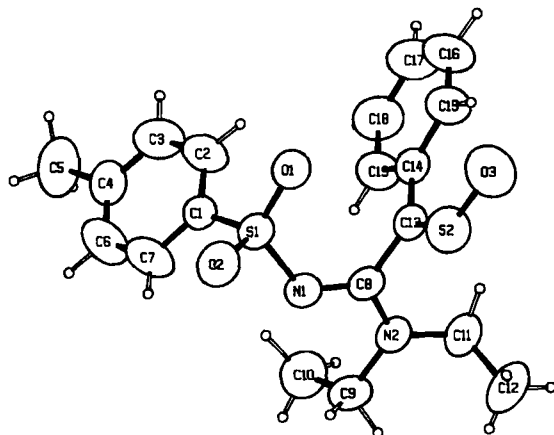


Abb. 1. ORTEP-Plot der Struktur von **4b** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50proz. Wahrscheinlichkeit. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S2-C13 1.629(3), S2-O3 1.470(4); C13-S2-O3 115.7(2) [9].

Von **4b** wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Im Kristall gibt es keine Konjugation zwischen den π -Systemen des Amidinteils und der C=S(O)-Bindung, denn die Ebenen N1-C8-N2 und C14-C13-S2 stehen fast senkrecht (92.8°) zueinander.

Eingegangen am 30. Dezember 1985,
ergänzt am 4. Februar 1986 [Z 1602]

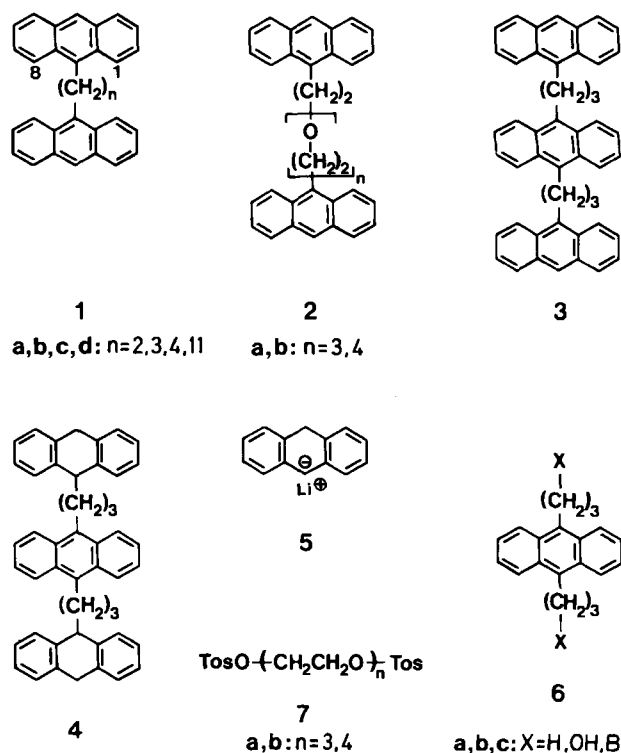
- [1] Übersicht: J. Ficini, *Tetrahedron* 32 (1976) 1448.
[2] Neuere Arbeiten hierzu: a) M. L. M. Pennings, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1816, zit. Lit.; b) J. J. Eisch, J. E. Galle, L. E. Hallenbeck, *ibid.* 47 (1982) 1608; J. Ficini, A. Guingant, J. d'Angelo, G. Stork, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 907, zit. Lit.
[3] a) J. Ficini, A. Duréault, G. Revial, A. M. Touzin, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1025; b) G. Desimoni, P. Righetti, G. Tacconi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1979, 856; c) G. Himbert, W. Brunn, *Chem. Ber.* 117 (1984) 642.
[4] Neuere Arbeiten hierzu: a) S. I. Pennanen, *Synth. Commun.* 10 (1980) 373; b) V. H. M. Elferink, H. J. T. Bos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 882; c) V. H. M. Elferink, R. G. Visser, H. J. T. Bos, *Recl.: J. R. Neth. Chem. Soc.* 100 (1981) 414; d) R. Abramovitch, B. Mavunkel, J. R. Stowers, M. Wegrzyn, C. Riche, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 845.
[5] Sulfinylamine sind bereits mit vielen Verbindungen mit „Heterodoppelbindungen“, mit Enolethern und mit einigen wenigen Acetylenen umgesetzt worden, bisher jedoch noch nicht mit Inaminen; siehe hierzu die Übersicht: R. Bussas, G. Kresze, H. Münsterer, A. Schwöbel, *Sulfur Rep.* 2 (1983) 215.
[6] *Arbeitsvorschrift*: Eine Lösung von 1.09 g (5 mmol) **2** in 10 mL Ether tropft man unter Eiskühlung zu einer Lösung von 5 mmol **1** in 10 mL Ether und rührt 30–50 min bei 0°C . Die dabei ausfallenden Thioketonoxide **4** wurden abfiltriert und mit Ausnahme von (*E*)-**4c** aus CHCl_3 /Ether umkristallisiert.
[7] Die Verschiebung der Absorption der asymmetrischen SO_2 -Schwingung zu kleineren Wellenzahlen ($\Delta\nu=50\text{ cm}^{-1}$) wird durch die Konjugation der SO_2 -Gruppe mit dem Amidinsystem verursacht; siehe hierzu: W. Logemann, P. Artini, G. Tosolini, *Chem. Ber.* 91 (1958) 2566.
[8] Übersichten: a) B. Zwanenburg, J. Strating, *Q. Rep. Sulfur Chem.* 5 (1970) 79; b) E. Block in R. K. Freidlina, A. E. Shorova (Hrsg.): *Organic Sulfur Chemistry* (IUPAC), Pergamon Press, Oxford 1981, S. 15ff; c) B. Zwanenburg, *Recl.: J. R. Neth. Chem. Soc.* 101 (1982) 1; d) B. Zwanenburg, B. G. Lenz in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Band E 11*, Thieme, Stuttgart 1985, S. 911.

[9] **4b**: Triklin, $P\bar{1}$; $a=9.859(2)$, $b=13.031(2)$, $c=8.178(3)$ Å; $\alpha=100.16(3)$, $\beta=95.32(3)$, $\gamma=73.66(2)^\circ$; $Z=2$, $\rho_{\text{calc}}=1.308\text{ g cm}^{-3}$, Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; 3098 unabhängige Reflexe mit $2.0 < \theta < 24.0^\circ$. Verfeinerung: $R_w=0.0481$, $R=(\sum \Delta^2 F / \sum F^2)^{1/2}=0.0446$ (2588 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Einheitsgewicht, Full-matrix-Verfeinerung, Schweratome anisotrop, H-Atome isotrop verfeinert, 323 Variable, maximales Shift-Error-Verhältnis am Ende 0.77). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51785, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Synthese und Redox Eigenschaften von Verbindungen mit mehreren separaten Anthracen-Elektrophoren**

Von Jürgen Fiedler, Walter Huber und Klaus Müllen*

Die Wechselwirkung zwischen separaten, partiell mit Elektronen dotierten π -Einheiten durch den Raum hat bindungstheoretische^[1] und materialwissenschaftliche^[2] Bedeutung. Die Modell-Dianthrylverbindungen **1a–c** können als effiziente Elektronenspeicher dienen^[3]; ihre Ionen weisen ähnliche Wechselwirkungen der π -Systeme wie mehrlagige Phane^[4] auf^[5]. Wir beschreiben auf dem Weg zu „polyelektrophoren“ Kohlenwasserstoffen^[6] die Synthese und Reduktion der neuen Verbindungen **1d**, **2a**, **b** und **3**. Zwei Fragen sollen beantwortet werden: Läßt sich eine elektronische Wechselwirkung zwischen den Anthraceneinheiten von **1** auch bei längeren Brücken ($n=11$) erzwingen? Gelten die Elektronentransfereigenschaften von **1a–c** auch für höhere Homologe, z.B. **3**, mit mehr als zwei Redoxgruppen?



[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. J. Fiedler
Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz 1
Dr. W. Huber
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.