

[3 + 2]-Cycloadditionen mesoionischer 1,3-Dithiolone an Ethylendicarbonsäure-Derivate und 1,2-Dibenzoylthylen¹⁾

Hans Gotthardt* und Brigitte Christl

FB 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Gesamthochschule Wuppertal,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 9. Dezember 1977

Als cyclisches Thiocarbonyl-ylid vereinigt sich das 1,3-Dithiolylium-4-olat **1a** in 2,5-Stellung mit *N*-Phenylmaleinimid unter Bildung der *endo/exo*-isomeren 2,7-Dithiabicyclo[2.2.1]heptan-3-one-Derivate **2**, **3** in 98proz. Ausbeute. Mit Maleinsäureanhydrid reagiert **1a** zu **6**. Die analogen Umsetzungen der mesoionischen Dithiolone **1a–d** mit Maleinsäure-dimethylester führen zu den *endo*-Addukten **10a–d**. Weiterhin reagiert **1a** mit Fumarsäure-dimethylester bzw. *cis*- oder *trans*-Dibenzoylthylen zu **11a**, **12a** bzw. **11b**, **12b**. Spektroskopische Daten und die Ergebnisse chemischer Abbaureaktionen sind in Übereinstimmung mit den Addukt-Konstitutionen.

[3 + 2]Cycloaddition Reactions of Mesoionic 1,3-Dithiolones to Ethylenedicarboxylic Acid Derivatives and 1,2-Dibenzoylthylene¹⁾

As cyclic thiocarbonyl ylid the 1,3-dithiolylium-4-olate **1a** combines across the 2,5-position with *N*-phenyl maleoylimide with formation of the *endo/exo* isomeric 2,7-dithiabicyclo[2.2.1]heptan-3-one derivatives **2**, **3** in 98% yield. **1a** reacts with maleic anhydride to produce **6**. The analogous reactions of the mesoionic dithiolones **1a–d** with dimethyl maleate proceed with formation of the *endo*-adducts **10a–d**. Furthermore, **1a** reacts with dimethyl fumarate or *cis*- or *trans*-dibenzoylthylene to produce **11a**, **12a** or **11b**, **12b**, respectively. The adduct structures are consistent with spectroscopic data and the results of chemical reactions.

Wie frühere Befunde lehren, reagieren die mesoionischen 1,3-Dithiolone vom Typ **1**^{2,3)} mit Alkenen nach dem Schema der [3 + 2]-Cycloaddition zu nicht-isolierbaren, bicyclischen Primäraddukten, die unter rascher COS-Abspaltung in Thiophen-Derivate fragmentieren^{3–7)}. Da andererseits die bekannten Reaktionen der Azlactone⁸⁾ und Münchnone⁹⁾ mit Alkenen unter Kohlendioxid-Freisetzung und Wasserstoffverschiebung zu Pyrrolinen führen, war von **1** ein ähnliches Reaktivitätsverhalten gegenüber der olefinischen Doppelbindung zu erwarten.

Überraschenderweise beobachtet man in diesem Fall keine COS-Eliminierung, vielmehr erweisen sich die neuen bicyclischen Primäraddukte unter den Reaktionsbedingungen als thermisch stabil.

¹⁾ Teilweise vorveröffentlicht: H. Gotthardt und B. Christl, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4751.

²⁾ H. Gotthardt, M. C. Weissshuhn und B. Christl, *Chem. Ber.* **109**, 740 (1976).

³⁾ H. Gotthardt und C. M. Weissshuhn, *Chem. Ber.* **111**, 2021, 2028 (1978).

⁴⁾ H. Gotthardt und B. Christl, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4747.

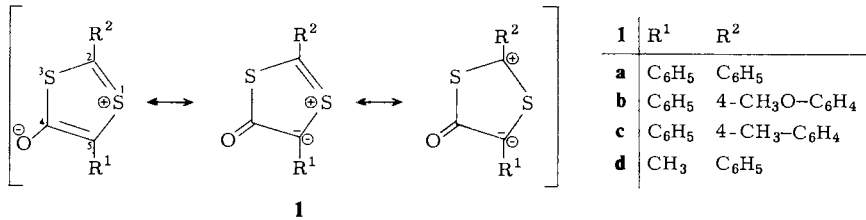
⁵⁾ K. T. Potts und U. P. Singh, *Chem. Commun.* **1969**, 569.

⁶⁾ H. Gotthardt, M. C. Weissshuhn und B. Christl, *Chem. Ber.* **109**, 753 (1976).

⁷⁾ K. T. Potts, D. R. Choudhury, A. J. Elliott und U. P. Singh, *J. Org. Chem.* **41**, 1724 (1976).

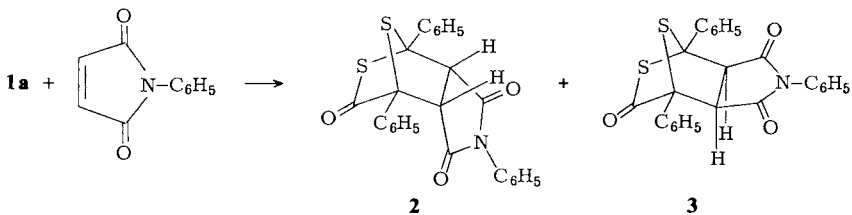
⁸⁾ R. Huisgen, H. Gotthardt und H. O. Bayer, *Chem. Ber.* **103**, 2368 (1970).

⁹⁾ H. Gotthardt und R. Huisgen, *Chem. Ber.* **103**, 2625 (1970).



A. Cycloadditionen von 1 an *N*-Phenylmaleinimid und Maleinsäureanhydrid

Wie bei den Reaktionen von 1 mit Alkinen gestattet auch hier das Verschwinden der tiefen Eigenfarbe der mesoionischen Aromaten 1 im Zuge der Cycloaddition eine einfache präparative Durchführung dieser Umsetzungen.



Erhitzte man 2,5-Diphenyl-1,3-dithiolium-4-olat (**1a**) mit 1.04 Moläquiv. *N*-Phenylmaleinimid in Xylol auf 150–160°C, so verschwand nach 30 min die tiefviolette Farbe von **1a** unter Bildung zweier isomerer Primäraddukte in 98proz. Gesamtausbeute. PDC-Trennung lieferte die farblosen, kristallinen 2,7-Dithiabicyclo[2.2.1]heptanon-Derivate mit Zers.-P. 201–202°C (35%) und 190–191.5°C (49%), deren Konstitutionen mit spektroskopischen Daten und den Ergebnissen chemischer Überführungsreaktionen übereinstimmten. So bietet das Isomere mit Zers.-P. 201–202°C im ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) die beiden tertiären Wasserstoffe als AB-System bei τ = 5.44 und 5.36 mit einer *cis*-Kopplungskonstante von *J* = 9.60 Hz. Die tiefer schmelzende Komponente zeigt dagegen die zwei Dubletts der tertiären Protonen bei τ = 5.95 und 5.60 mit *J* = 6.80 Hz. Da *exo*-ständige Wasserstoffe durch den abschirmenden Effekt der Epithiogruppe^{10, 11)} sowie durch die Anisotropie der Phenyle in 1- und 4-Stellung eine Verschiebung der Resonanzen nach tieferem Feld erfahren, ordnen wir dem höher schmelzenden Isomeren die *endo*-Konfiguration **2** zu. Das bei 190–191.5°C schmelzende Addukt beinhaltet dann die *exo*-Anordnung der Konstitution **3**. Durch die Ketogruppe in 3-Stellung erleiden Wasserstoffe in 5-Position, insbesondere das 5-*endo*-H, eine zusätzliche Tieffeldverschiebung. Aus dem Zusammenspiel dieser Effekte resultiert schließlich für das 1,4-Diphenyl-2,7-dithiabicyclo[2.2.1]heptan-3-on-System folgende, nach abnehmender Feldstärke geordnete Reihenfolge der H-Resonanzen: 6-*endo*, 5-*endo*, 6-*exo*, 5-*exo*. Den ¹H-NMR-Daten der Tab. 1 liegt diese Zuordnung zugrunde.

¹⁰⁾ M. P. Cava und N. M. Pollack, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4112 (1966).

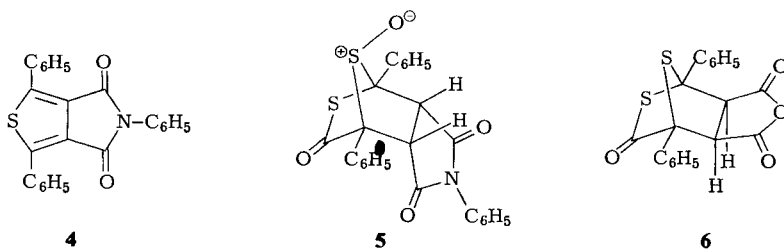
¹¹⁾ K. T. Potts, J. Baum und E. Houghton, J. Org. Chem. **39**, 3631 (1974).

Tab. 1. Konfigurative Zuordnungen der 2,7-Dithiacyclo[2.2.1]heptan-3-on-Derivate mittels $^1\text{H-NMR}$ -Daten

	$^1\text{H-NMR } \tau (J) [\text{Hz}], -\text{H}^a), -\text{CO}_2\text{CH}_3^b)$			6- <i>endo</i>
	5- <i>exo</i>	5- <i>endo</i>	6- <i>exo</i>	
2	5.36		5.44 (9.60)	
3		5.60		5.95 (6.80)
5^{c)}	4.77		5.01 (9.00)	
6		5.31		5.64 (7.40)
10a^{d)}	5.33	6.63	5.57 (9.10)	6.73
10b	5.39	6.58	5.61 (9.20)	6.72
10c	5.36	6.59	5.58 (9.05)	6.72
10d	6.15	6.28	5.53 (8.94)	6.59
11a	6.30	5.61	5.49 (4.66)	6.73
12a	5.31	6.76	6.45	5.77 (5.74)
11b		4.52 ^{e)}	4.52 ^{e)} (6.30)	
12b	4.46			4.82 (5.15)

^{a)} d von AB-System. – ^{b)} OCH_3 -Singulets kursiv. – ^{c)} 90 MHz. – ^{d)} In Methylenchlorid. – ^{e)} Pseudo-t.

Beweisend für die im Zuge der [3+2]-Cycloaddition neu gebildeten C–C-Verknüpfungen war die unter COS-Freisetzung zum Thiophen-Derivat **4** führende Palladium-Dehydrierung des 2/3-Adduktgemisches.



Zur experimentellen Sicherung der getroffenen *exo/endo*-Zuordnung unterwarf man das *endo*-Addukt **2** bei Raumtemp. einer Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure zum Sulfoxid **5** (95%). Der eingeführte Sauerstoff bewirkte jetzt eine Dublett-Verschiebung der beiden tertiären Protonen nach $\tau = 5.01$ und 4.77 ($J = 9.00$ Hz). Diese Tieffeldverschiebung um $\Delta\tau = -0.59$ bzw. -0.43 ppm spricht nicht nur für die *exo*-Stellung der 5- und 6-Wasserstoffe, sondern ist gleichzeitig beweisend für die *syn*-Anordnung des Sulfoxid-Sauerstoffs in **5**.

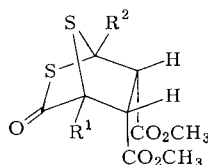
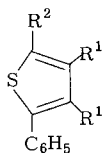
Nach Erscheinen unserer vorläufigen Mitteilung¹⁾ berichteten jüngst auch Potts und Mitarbeiter⁷⁾ über Cycloadditionen von **1** ($\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$, $4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$, $4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$) an *N*-Phenylmaleinimid bzw. von **1** ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$) an Acrylnitril und Acrylsäure-ethylester. Im Gegensatz zu unseren Befunden erhielten die Autoren bei $80\text{--}100^\circ\text{C}$ allerdings nur die *endo*-Addukte (53–60%).

Mit Maleinsäureanhydrid vereinigte sich **1a** bei 120°C in 93proz. Ausbeute vermutlich zu einem *exo/endo*-Isomerengemisch, dessen Hauptkomponente mit Zers.-P. $219\text{--}220^\circ\text{C}$ isoliert wurde. Obwohl die chemischen Verschiebungen der tertiären Wasserstoffe bei $\tau = 5.64$ und 5.31 (Tab. 1) mit einem *endo*-Addukt vereinbar sind, sprechen folgende Befunde für die *exo*-Struktur **6**: Wie das *exo*-Addukt **3** zeigt auch **6** im Kernresonanzspektrum

zwei Phenyle als Singulets und nicht als Multipletts wie vergleichsweise im *endo*-Isomeren **2**. Weiterhin entspricht die *cis*-Kopplungskonstante in **6** mit $J = 7.40$ Hz eher *endo*- (6.80 Hz in **3**) statt *exo*-ständigen Wasserstoffen (8.94–9.60 Hz). Durch alkalische Hydrolyse und anschließende dehydrierende Decarboxylierung überführte man **6** in das bekannte 2,5-Diphenylthiophen (**7**).

B. Additionen an Maleinsäure-dimethylester

Die Umsetzung von **1a** mit 3 Moläquiv. Maleinsäure-dimethylester erbrachte bei 120°C 98% isomerenreies Primäraddukt **10a**. Die infrarote Thiolesterbande bei 1702 cm^{-1} , die Esterbande bei 1736 sowie die Palladium-Dehydrierung zum Thiophendicarbonester **8** stützen die angenommene Konstitution. Auch die Lage des AB-Systems der tertiären Protonen bei $\tau = 5.33$ und 5.57 und die *cis*-Kopplungskonstante $J = 9.10$ Hz im Kernresonanzspektrum sind mit der in Formel **10a** skizzierten *endo*-Konfiguration in sehr guter Übereinstimmung.



	R^1	R^2
7	H	C_6H_5
8	CO_2CH_3	C_6H_5
9	CO_2CH_3	4- $CH_3O-C_6H_4$

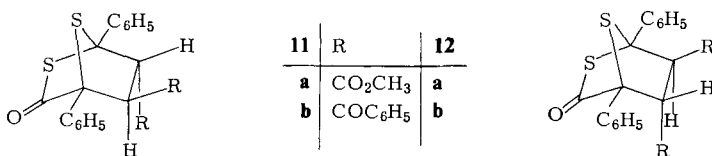
10	R^1	R^2
a	C_6H_5	C_6H_5
b	C_6H_5	4- $CH_3O-C_6H_4$
c	C_6H_5	4- $CH_3-C_6H_4$
d	CH_3	C_6H_5

Die analogen Reaktionen der mesoionischen Verbindungen **1b–d** mit Maleinsäure-dimethylester führten ebenfalls zu *endo*-Addukten **10b–d**, wie die NMR-Daten der Tab. 1 lehren. Beim thermischen Abbau am Palladium-Kontakt spaltete **10b** in das früher beschriebene Thiophen-Derivat **9**⁶⁾. Wie ein Vergleich der Resonanzlagen der 5-*exo*-H in den Addukten **10a** und **10d** zeigt, bewirkt der Ersatz von Methyl durch Phenyl in 4-Stellung eine Verschiebung nach tiefem Feld um $\Delta\tau = 0.82$ ppm. Dies bestätigt die obige Annahme, daß *exo*-Wasserstoffe durch den negativen Abschirmkegel der Phenylgruppen eine Tieffeldverschiebung erleiden.

C. Additionen an Fumarsäure-dimethylester und 1,2-Dibenzoylthylen

Mit Fumarsäure-dimethylester setzte sich **1a** bei 120–130°C in 99proz. Ausbeute zu einer 69:31-Mischung aus **11a** und **12a** um, die man durch fraktionierende Kristallisation in die reinen Komponenten auftrennte. Die Signallagen der Methoxygruppen im NMR-Spektrum des Isomeren mit Schmp. 122.5–123.5°C sowie die mit einer *trans*-Kopplungskonstante von $J = 4.66$ Hz zum AB-System ($\tau = 5.49, 5.61$) aufgespaltenen tertiären Wasserstoffe sind in Einklang mit Konstitution **11a**. Analog ordnen wir aufgrund der NMR-Daten der Tab. 1 dem höherschmelzenden (134.5–136°C) Isomeren die Formel

12a zu. Bei der Palladium-Dehydrierung erleidet das **11a/12a**-Gemisch unter Verlust beider Estergruppen einen überraschenden Abbau bis zum 2,5-Diphenylthiophen (**7**).



Auch die Vereinigung von **1a** mit *cis*- oder *trans*-Dibenzoylthylen bei 110–130°C lieferte ein Isomerengemisch, das in beiden Fällen **11b** und **12b** im 30:70-Verhältnis enthält. Durch PDC-Trennung gelangte man zu den reinen Isomeren mit Zers.-P. 207–208°C (**11b**) bzw. 210–211°C (**12b**), deren Konfigurationszuordnungen auch diesmal mit den NMR-Daten übereinstimmten. Als weitere Stütze für Konfiguration **12b** seien die im Vergleich zu **11b** ($\tau = 2.98 - 2.45$) zwischen $\tau = 3.03$ und 2.17 liegenden Multipletts der vier Phenyle angeführt. Diese stärkere Tieffeldausweitung der Multipletts ist wohl eine Folge der Flankierung des 4-Phenylrestes durch die sterisch behindernde 5-*endo*-Benzoyl- und 3-Ketogruppe.

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

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrograph 125; ¹H-NMR-Spektren: Varian A-60 bzw. EM-390 (Tetramethylsilan als innerer Standard); PDC-Platten: 2 mm Kieselgel PF₂₅₄₊₃₆₆; Merck; Schmpp.: unkorrigiert.

3-*Oxo*-1,4-diphenyl-2,7-dithiabicyclo[2.2.1]heptan-5-*endo*-6-*endo*-dicarbonsäure-*N*-phenylimid (**2**) und 3-*Oxo*-1,4-diphenyl-2,7-dithiabicyclo[2.2.1]heptan-5-*exo*-6-*exo*-dicarbonsäure-*N*-phenylimid (**3**): Die Mischung aus 0.540 g (2.00 mmol) 2,5-Diphenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**1a**), 0.360 g (2.08 mmol) *N*-Phenylmaleinimid und 4.0 ml Xylol erhitzte man bis zum Verschwinden der violetten Farbe (30 min) auf 150–160°C (Bad), engte bei 10 Torr/150°C (Bad) ein und kristallisierte den öligen Rückstand aus Ethanol/wenig Chloroform (Klärung mit A-Kohle) zu 0.868 g (98%) farblosen Kristallen mit Roh-Schmp. 161–173°C (ab 157°C Sinterung) um. PDC-Trennung mit Benzol/5% Essigester lieferte 0.310 g (35%) **2** (obere Zone), farblose Nadeln mit Schmp. 201–202°C (Gasentwicklung; aus Methanol/wenig Methylenechlorid). Die zweite Zone ergab 0.434 g (49%) farbloses **3** mit Schmp. 190–191.5°C (Gasentwicklung; aus Methanol/wenig Methylenechlorid).

2: IR (KBr): 1775 schw, 1718 st, 1688 (C=O), 1590 (C=C), 1373 (C–N), 775, 760, 752, 721, 702, 688 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 5.44, 5.36$ (2d, AB, $J = 9.6$ Hz, 6-*exo*-H, 5-*exo*-H), 2.88–2.48 (m, 11 arom. H), 2.33–2.04 (m, 4 arom. H).

3: IR (KBr): 1775 schw, 1719 st, 1700 sh (C=O), 1592 (C=C), 1376 (C–N), 750, 705, 688 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 5.95, 5.60$ (2d, AB, $J = 6.80$ Hz, 6-*endo*-H, 5-*endo*-H), 3.07–2.46 (m, 5 arom. H), 2.57 (s, 10 arom. H).

C₂₅H₁₇NO₃S₂ (443.6) Ber. C 67.70 H 3.86 N 3.16

2: Gef. C 67.91 H 4.03 N 2.76

3: Gef. C 68.12 H 4.12 N 2.98

Dehydrierung des 2/3-Isomerengemisches: 0.170 g (0.38 mmol) 2/3-Isomerengemisch erhitzte man mit 0.30 g 10proz. Palladium/Aktivkohle 30 min auf 260–280°C (Bad) und extrahierte den Katalysator 2 h im Heißextraktor mit Methylenchlorid. Einengen des Extrakts mit Methanol erbrachte 0.071 g (49%) 2,5-Diphenyl-3,4-thiophendicarbonsäure-*N*-phenylimid (**4**), braunstichige Blättchen mit Schmp. 259–261°C.

$C_{25}H_{15}NO_2S$ (381.5) Ber. C 75.57 H 3.96 N 3.67 Gef. C 75.54 H 4.16 N 3.40

*Überführung von 2 in 7-syn-Oxido-3-oxo-1,4-diphenyl-2-thia-7-thioniabicyclo[2.2.1]heptan-5-endo-6-endo-dicarbonsäure-*N*-phenylimid (5):* 0.048 g (0.11 mmol) **2** behandelte man mit 0.029 g (0.12 mmol) 70proz. 3-Chlorperbenzoesäure in 10 ml Methylenchlorid 24 h bei Raumtemp., schüttelte mit verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung aus, trocknete die organische Phase über Magnesiumsulfat, engte i. Vak. ein und unterwarf den öligen Rückstand (47.2 mg, 95%) einer NMR-Sichtung: nur Signale von **5**. Aus Methanol farblose Kristalle mit Schmp. 162.5 bis 163.5°C.

IR (KBr): 1730 (C=O), 1603 (C=C), 1106 (S–O), 760, 695 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): $\tau = 5.01, 4.77$ (2d, AB, $J = 9.00$ Hz, 6-*exo*-H, 5-*exo*-H), 2.84–2.11 (m, 3 C_6H_5).

$C_{25}H_{17}NO_4S_2$ (459.6) Ber. C 65.34 H 3.73 Gef. C 65.02 H 3.81

3-Oxo-1,4-diphenyl-2,7-dithiabicyclo[2.2.1]heptan-5-endo-6-endo-dicarbonsäure-anhydrid (6): Nach 70 min Erwärmen von 0.540 g (2.00 mmol) **1a**, 0.205 g (2.09 mmol) Maleinsäureanhydrid und 4.0 ml Xylol auf 120°C (Bad) engte man die hellbraune Lösung i. Vak. ein und löste den Rückstand aus Chloroform/Cyclohexan (Klärung mit bas. Al_2O_3) zu insgesamt 0.683 g (93%) braunstichigen Kristallen mit Zers.-P. 213–215°C (ab 180°C Sinterung) um. Zweimalige Umkristallisation erbrachte farbloses **6** mit Zers.-P. 219–220°C (ab 190°C Braunfärbung).

IR (KBr): 1862 schw., 1783 st., 1703 st (C=O), 1596, 1578 (C=C), 730, 687 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 5.64, 5.31$ (2d, AB, $J = 7.4$ Hz, 6-*endo*-H, 5-*endo*-H), 2.55, 2.48 (2s, 2 C_6H_5).

$C_{19}H_{12}O_4S_2$ (368.4) Ber. C 61.94 H 3.28 S 17.41 Gef. C 61.90 H 3.17 S 17.34

Überführung von 6 in 2,5-Diphenylthiophen (7): Die Suspension aus 0.100 g (0.27 mmol) **6**, 0.40 g (7.1 mmol) Kaliumhydroxid und 5 ml Wasser erwärmte man am Dampfbad bis zur klaren Lösung, säuerte in der Kälte mit verd. Salzsäure an und arbeitete über die Etherphase auf. Den Rückstand erhitzte man mit 0.30 g 10proz. Palladium/Aktivkohle 30 min auf 260°C und zog den Katalysator mit Methylenchlorid aus. 0.012 g (19%) **7**, seidenglänzende Schuppen mit Schmp. 152–153°C (aus Methanol). **7** war mit unabhängig vorbereitetem Material⁶⁾ identisch (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

3-Oxo-1,4-diphenyl-2,7-dithiabicyclo[2.2.1]heptan-5-endo-6-endo-dicarbonsäure-dimethylester (10a): 0.540 g (2.00 mmol) **1a**, 0.860 g (5.97 mmol) Maleinsäure-dimethylester und 4.0 ml Xylol erwärmte man 2.5 h auf 120–125°C (Bad) und engte bei 10 Torr (Bad bis 150°C) ein. Der kristalline Rückstand (0.810 g, 98%) zeigte im 1H -NMR-Spektrum nur die Signale von **10a**. Um-lösen aus Methanol/wenig Methylenchlorid erbrachte farblose Nadeln mit Zers.-P. 200–201°C.

IR (KBr): 1736 st., 1702 st (C=O), 1203 (C–O), 740, 690 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – 1H -NMR (CH_2Cl_2): $\tau = 6.73, 6.63$ (2s, 2 OCH_3), 5.57, 5.33 (2d, AB, $J = 9.10$ Hz, 6-*exo*-H, 5-*exo*-H), 2.65 (s, 4- C_6H_5), 2.55 (s, 1- C_6H_5).

$C_{21}H_{18}O_5S_2$ (414.5) Ber. C 60.85 H 4.38 S 15.47 Gef. C 60.96 H 4.20 S 15.47

Überführung von 10a in 2,5-Diphenyl-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester (8): 30 min Erhitzen von 0.170 g (0.41 mmol) **10a** mit 0.50 g 10proz. Palladium/Aktivkohle auf 260–270°C lieferte 0.078 g (54%) farblose Nadeln mit Schmp. 165–167°C (aus Methanol). **8** war mit dem

analogen Acetylendicarbonester-Addukt⁶⁾ identisch (Misch.-Schmp., übereinstimmende IR-Spektren).

1-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-4-phenyl-2,7-dithiabicyclo[2.2.1]heptan-5-endo-6-endo-dicarbon-säure-dimethylester (10b): 2 stdg. Erhitzen einer Mischung aus 0.600 g (2.00 mmol) 2-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**1b**), 1.00 ml (8.00 mmol) Maleinsäure-dimethylester und 3.0 ml Xylol auf 100°C (Bad) lieferte nach Einengen i. Vak. einen festen Rückstand, der aus Methanol/wenig Methylenchlorid zu 0.300 g (34%) farblosen Nadeln mit Zers.-P. 195–196°C umkristallisiert wurde.

IR (KBr): 1747 st, 1728 st, 1692 st (C=O), 1607, 1573, 1508 (C=C), 1200 (C–O), 1177 (C–O), 836, 826 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 770, 745, 692 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.72, 6.58, 6.17 (3s, 3 OCH₃), 5.61, 5.39 (2d, AB, J = 9.20 Hz, 6-*exo*-H, 5-*exo*-H), 3.15–4.17 (m, AA'BB', *p*-disubst. C₆H₄), 2.67 (s, 4-C₆H₅).

C₂₂H₂₀O₆S₂ (444.5) Ber. C 59.44 H 4.54 S 14.43 Gef. C 59.09 H 4.43 S 14.48

Überführung von 10b in 2-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-3,4-thiophendicarbon-säure-dimethylester (9): Dehydrierende Spaltung von 0.070 g (0.16 mmol) **10b** mit 0.30 g 10proz. Palladium/Aktivkohle bei 240–260°C (30 min) erbrachte 0.017 g (28%) **9**, farblose Kristalle mit Schmp. 109 bis 110.5°C (aus Methanol), identisch mit auf anderem Wege bereiteten Material⁶⁾ (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

*3-Oxo-4-phenyl-1-(*p*-tolyl)-2,7-dithiabicyclo[2.2.1]heptan-5-endo-6-endo-dicarbon-säure-dimethylester (10c)*: Das Gemisch aus 0.604 g (2.13 mmol) 5-Phenyl-2-(*p*-tolyl)-1,3-dithiolylium-4-olat (**1c**), 1.00 ml (8.00 mmol) Maleinsäure-dimethylester und 3.0 ml Xylol erhitzte man 5 h auf 110°C (Bad), engte i. Vak. ein und löste den Rückstand aus Methanol/Methylenchlorid zu insgesamt 0.663 g (73%) farblosen Kristallen mit Zers.-P. 203–204°C um.

IR (KBr): 1750 st, 1713 st (C=O), 1610, 1600, 1584, 1515 (C=C), 1205, 1188 (C–O), 835, 820 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 765, 745, 692 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.62 (s, CH₃), 6.72, 6.59 (2s, 2 OCH₃), 5.58, 5.36 (2d, AB, J = 9.05 Hz, 6-*exo*-H, 5-*exo*-H), 2.88–2.53 (m, AA'BB', *p*-disubst. C₆H₄), 2.67 (s, 4-C₆H₅).

C₂₂H₂₀O₅S₂ (428.5) Ber. C 61.66 H 4.70 S 14.97 Gef. C 61.72 H 4.81 S 15.01

4-Methyl-3-oxo-1-phenyl-2,7-dithiabicyclo[2.2.1]heptan-5-endo-6-endo-dicarbon-säure-dimethylester (10d): 2.08 g (10.0 mmol) 5-Methyl-2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**1d**), 2.00 ml (16.0 mmol) Maleinsäure-dimethylester und 10.0 ml Xylol erwärmte man 8 h auf 80°C (Bad), engte i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand aus Methanol/Methylenchlorid zu insgesamt 1.85 g (53%) bläßgelben Kristallen mit Roh-Schmp. 159–160°C (ab 157°C Sinterung) um. Nach zweimaligem Umlösen schmolzen die farblosen Nadeln bei 164–165°C.

IR (KBr): 1740, 1700 (C=O), 1202 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): τ = 8.23 (s, CH₃), 6.59 (s, 6-*endo*-CO₂CH₃), 6.28 (s, 5-*endo*-CO₂CH₃), 6.15, 5.53 (2d, AB, J = 8.94 Hz, 5-*exo*-H, 6-*exo*-H), 2.60 (s, C₆H₅).

C₁₆H₁₆O₅S₂ (352.4) Ber. C 54.53 H 4.58 S 18.20 Gef. C 53.94 H 4.18 S 18.43

3-Oxo-1,4-diphenyl-2,7-dithiabicyclo[2.2.1]heptan-5-endo-6-endo-dicarbon-säure-dimethylester (11a) und 3-Oxo-1,4-diphenyl-2,7-dithiabicyclo[2.2.1]heptan-5-endo-6-exo-dicarbon-säure-dimethylester (12a): Die Mischung aus 1.35 g (5.00 mmol) **1a**, 2.15 g (14.9 mmol) Fumarsäure-dimethylester und 10.0 ml Xylol erwärmte man 30 min auf 120–130°C (Bad), zog i. Vak. von flüchtigen Bestandteilen ab und kristallisierte den festen Rückstand aus Methanol zu 2.04 g (99%) braunschichtigen Kristallen mit Roh-Schmp. 84–116°C um. Zweimaliges Umlösen aus Methanol/wenig Methylenchlorid lieferte das reine Isomere **11a**, farblose, derbe Kristalle, Schmp. 122.5 bis 123.5°C. Durch fraktionierende Kristallisation der Mutterlaugenrückstände aus Essigester/Petrolether bzw. Methanol gelangte man zum Isomeren **12a**, Schmp. 134.5–136°C.

Zur Isomerenbestimmung erhitze man 0.100 g (0.37 mmol) **1a** mit 0.200 g (1.39 mmol) Fumar-säure-dimethylester in 1.0 ml Xylol bis zur Entfärbung im 110°C-Bad und untersuchte den Ein-dampfrückstand NMR-spektroskopisch: **11a** und **12a** waren im 69:31-Verhältnis anwesend.

11a: IR (KBr): 1736 st, 1712 m (C=O), 1602, 1582, 1500 (C=C), 1235, 1207, 1180 (C-O), 755, 693 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.73 (s, 6-endo-CO₂CH₃), 6.30 (s, 5-exo-CO₂CH₃), 5.61, 5.49 (2d, AB, J = 4.66 Hz, 5-endo-H, 6-exo-H), 2.61 (mc, 2C₆H₅).

12a: IR (KBr): 1740 st, 1718 st (C=O), 1600, 1580, 1495 (C=C), 1237, 1207, 1172 (C-O), 715, 690 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.76 (s, 5-endo-CO₂CH₃), 6.45 (s, 6-exo-CO₂CH₃), 5.77, 5.31 (2d, AB, J = 5.74 Hz, 6-endo-H, 5-exo-H), 2.66 (mc, 2C₆H₅).

C₂₁H₁₈O₅S₂ (414.5) Ber. C 60.85 H 4.38 S 15.47

11a: Gef. C 61.06 H 4.36 S 15.34

12a: Gef. C 60.96 H 4.32 S 15.34

Überführung von **11a/12a** in 2,5-Diphenylthiophen (**7**): Durch 30 min Erhitzen von 0.210 g (0.51 mmol) **11a/12a**-Isomerengemisch mit 0.50 g 10proz. Palladium/Aktivkohle auf 260–270°C gelangte man zu 0.025 g (21%) **7**, Schmp. 152–153°C (aus Methanol), identisch mit dem oben beschriebenen Abbauprodukt (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

5-*exo*-6-*endo*-Dibenzoyl-1,4-diphenyl-2,7-dithiabiacyclo[2.2.1]heptan-3-on (**11b**) und 5-*endo*-6-*exo*-Dibenzoyl-1,4-diphenyl-2,7-dithiabiacyclo[2.2.1]heptan-3-on (**12b**)

a) 0.540 g (2.00 mmol) **1a**, 0.480 g (2.03 mmol) *trans*-Dibenzoylethylen und 4.0 ml Xylol erhitze man 5 h auf 110°C und anschließend 3 h auf 130°C (Bad), engte i.Vak. ein und löste den kristallinen Rückstand aus Methanol/Methylenchlorid zu 0.950 g (94%) Isomerengemisch mit Zers.-P. 196–197°C (ab 195°C Violettfärbung) um. Das NMR-Spektrum zeigte **11b** und **12b** im 30:70-Verhältnis. PDC-Trennung mit Benzol/10% Chloroform lieferte **11b** (obere Zone), farblose Nadeln mit Schmp. 207–208°C (ab 203°C violett), und **12b** mit Zers.-P. 210–211°C (aus Methanol/wenig Methylenchlorid).

b) Durch Umsetzung (2.5 h 110°C) von 0.540 g **1a** mit 0.480 g *cis*-Dibenzoylethylen in 4.0 ml Xylol gelangte man zu 0.696 g (69%) Isomerengemisch gleicher Zusammensetzung (NMR) wie oben; Zers.-P. 195–197°C (ab 193°C violett).

11b: IR (KBr): 1700 (sh, C=O), 1678 (C=O), 1594, 1576 (C=C), 748, 708, 690 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.52 (Pseudo-s, bei starker Verstärkung Pseudo-t, AB, J = 6.3 Hz, 5-*endo*-H, 6-*exo*-H), 2.98–2.45 (m, 4C₆H₅).

12b: IR (KBr): 1711 st, 1676 st (C=O), 1592, 1574 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.82, 4.46 (2d, AB, J = 5.15 Hz, 6-*endo*-H, 5-*exo*-H), 3.03–2.17 (m, 4C₆H₅).

C₃₁H₂₂O₃S₂ (506.7) Ber. C 73.49 H 4.38 S 12.66

Isomerengemisch nach a): Gef. C 73.47 H 4.50 S 12.62

Isomerengemisch nach b): Gef. C 73.34 H 4.40 S 12.56