

Neue [3 + 2]-Cycloadditionen mesoionischer 1,3-Dithiolone an Heterodoppelbindungen¹⁾

Hans Gotthardt* und C. Michael Weissshuhn

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

Eingegangen am 2. Januar 1978

Nach dem Schema der [3 + 2]-Cycloaddition reagieren die 1,3-Dithiolylium-4-olate **1c, d, f** mit *in situ* bereitetem Formaldehyd zu den neuen 2-Oxa-6,7-dithiabiocyclo[2.2.1]heptanon-Derivaten **2a–c**. Weiterhin vereinigt sich **1a** mit der CN-Doppelbindung des 3-Phenyl-2*H*-2-azirincarbonensäure-ethylesters bei 100°C regio- und stereospezifisch zum *exo*-Addukt **3** (92%), und die entsprechende Umsetzung von **1a** mit der NN-Doppelbindung des 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dions liefert 90% Tricyclus **4**. Die analogen Reaktionen von **1a–c, e** mit Azodicarbonensäuredimethylester führen zu den Cycloaddukten **5a–d** (91–62%). Spektroskopische Daten und einige Abbaureaktionen bestätigen die Adduktstrukturen.

New [3 + 2] Cycloaddition Reactions of Mesoionic 1,3-Dithiolones to Hetero Double Bonds¹⁾

According to the scheme of the [3 + 2] cycloaddition reaction, the 1,3-dithiolylium-4-olates **1c, d, f** react with formaldehyde, prepared *in situ*, to form the new 2-oxa-6,7-dithiabiocyclo[2.2.1]-heptanone derivatives **2a–c**. Furthermore, **1a** combines with the CN double bond of ethyl 3-phenyl-2*H*-2-azirincarboxylate at 100°C with regio- and stereospecific formation of the *exo*-addukt **3** (92%). The corresponding reaction of **1a** with the NN double bond of 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione produces 90% of the tricyclic system **4**. The analogous reactions of **1a–c, e** with dimethyl azodicarboxylate proceed *via* cycloaddition yielding **5a–d** (91–62%). Spectroscopic data and some chemical reactions are consistent with the adduct structures.

Die mesoionischen 1,3-Dithiolone **1**^{2–7)} sind wertvolle Synthone für weiterführende Heterocyclensynthesen. Ihre [3 + 2]-Cycloadditionen an Alkine^{3, 5, 7–10)} und Alkene^{5, 11–13)} eröffneten

¹⁾ Auszugsweise vorgetragen am 4. 4. 1974 auf der Chemiedozententagung in Stuttgart.

²⁾ H. Gotthardt und B. Christl, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4743.

³⁾ K. T. Potts und U. P. Singh, *Chem. Commun.* **1969**, 569.

⁴⁾ H. Gotthardt, M. C. Weissshuhn und B. Christl, *Chem. Ber.* **109**, 740 (1976), und dort zitierte Literatur.

⁵⁾ K. T. Potts, D. R. Choudhury, A. J. Elliott und U. P. Singh, *J. Org. Chem.* **41**, 1724 (1976).

⁶⁾ K. T. Potts, S. J. Chen, J. Kane und J. L. Marshall, *J. Org. Chem.* **42**, 1933 (1977).

⁷⁾ H. Gotthardt und C. M. Weissshuhn, *Chem. Ber.* **111**, 2021 (1978).

⁸⁾ H. Gotthardt und B. Christl, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4747.

⁹⁾ H. Gotthardt, M. C. Weissshuhn und B. Christl, *Chem. Ber.* **109**, 753 (1976).

¹⁰⁾ H. Gotthardt und C. M. Weissshuhn, *Chem. Ber.* **111**, 2028 (1978).

¹¹⁾ H. Gotthardt und B. Christl, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4751.

¹²⁾ H. Gotthardt und B. Christl, *Chem. Ber.* **111**, 3029 (1978).

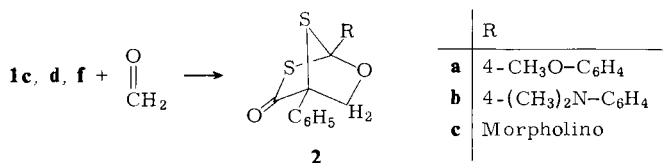
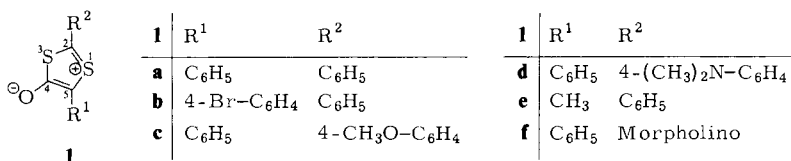
¹³⁾ H. Gotthardt, C. M. Weissshuhn und B. Christl, *Chem. Ber.* **111**, 3037 (1978), und dort zitierte Literatur.

bereits interessante präparative Zugänge zu substituierten Thiophenen bzw. 2,7-Dithiabicyclo[2.2.1]heptan-3-on-Derivaten. Wenig untersucht sind dagegen die Reaktionen von **1** mit Heterodoppelbindungssystemen, über die wir nachstehend berichten.

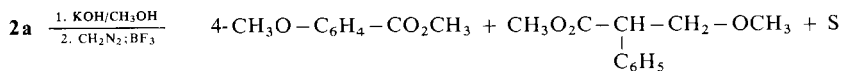
A) Cycloadditionen mesoionischer 1,3-Dithiolone **1** an Formaldehyd

Da das maskierte Thiocarbonyl-ylid-System im mesoionischen 1,3-Dithiolon **1** in 2,5-Stellung Alkene unter Bildung stabiler 1:1-Primäraddukte aufnimmt, erschien uns die Untersuchung der Frage interessant, wie sich **1** gegenüber einigen ausgesuchten Heterodoppelbindungssystemen verhält.

Formaldehyd, durch thermische Depolymerisation aus Paraformaldehyd *in situ* erzeugt, vereinigt sich bei 90°C mit dem dunkelvioletten 2-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**1c**) regio-spezifisch zum farblosen, kristallinen 2-Oxa-6,7-dithiabicyclo[2.2.1]heptanon-Derivat **2a** in 91% Ausbeute. Wie im Falle der Alken-Additionen kommt also auch hier die Reaktion nach der Primäradduktbildung zum Stillstand.



Als Besonderheit bot das Infrarotspektrum von **2a** eine aufgespaltene Carbonylstreckschwingung bei 1758 und 1656 cm⁻¹. Für diese Kopplungsaufspaltung machen wir das Phänomen der *Fermi*-Resonanz, nämlich Schwingungskopplung der Thiolestergrundfrequenz mit der ersten Oberschwingung der C₆H₄-Wagginggrundfrequenz bei 844 cm⁻¹, verantwortlich. Das AB-System der geminalen Wasserstoffe bei $\tau = 6.25$ und 6.03 mit $J_{AB} = 8.56$ Hz im 60-MHz-¹H-NMR-Spektrum ist zwar in Einklang mit Formel **2a**, erlaubte aber keine Aussage über die Additionsrichtung des C=O-Systems im Addukt. Einen ersten Hinweis auf die Orientierung boten dagegen die Fragment-Ionen CH₃OC₆H₄CO⁺ bzw. C₆H₅CSCH₂⁺, die als gemeinsamer Basispeak bei $m/e = 135$ im Massenspektrum von **2a** erscheinen.

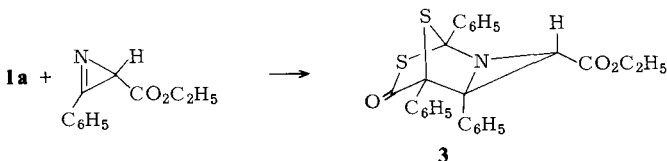


Zur endgültigen Sicherung der Additionsrichtung unterwarf man **2a** einer alkalischen Hydrolyse und identifizierte die Spaltprodukte nach Diazomethan-Behandlung mit authent. Anissäure-methylester bzw. *O*-Methyltropasäure-methylester.

In gleicher Weise reagierten **1d** und **1f** in Gegenwart von Paraformaldehyd bei 80°C unter isomerenfreier Bildung der Heterobicyclen **2b** (43%) bzw. **2c** (85%), die ebenfalls aufgesplattene infrarote C=O-Banden aufwiesen. Auch hier belegte das Fragment-Ion $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CO}^+$ bei $m/e = 148$ (100%) im Massenspektrum von **2b** die Additionsrichtung.

B) Addition von **1a** an 2-Azirincarbonester

In träger aber glatter Reaktion verlief bei 100°C die Addition von **1a** an die CN-Doppelbindung des 3-Phenyl-2H-2-azirincarbonester-ethylesters unter Bildung von 92% **3**. Die NMR-spektroskopische Sichtung des Rohprodukts erbrachte wie bei den Formaldehyd-Addukten **2** keinen Hinweis für die Anwesenheit eines weiteren Isomeren.

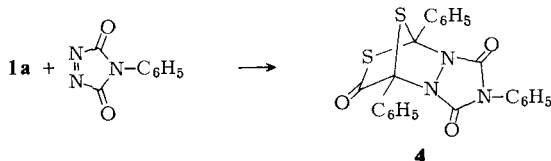


Im IR-Spektrum zeigte der Heterotricyclus **3** neben der Esterschwingung bei 1722 noch die Thiolesterbande bei 1708 cm^{-1} . Die *exo*-Anordnung des Azirin-Ringes sowie die *anti*-Stellung der 3-Carbonestergruppe leiten wir aus der Lage des scharfen Azirinwasserstoff-Singulets bei $\tau = 5.63$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ab. Wie ein Vergleich der NMR-Daten von **3** mit den Daten des analogen *exo*-Addukts aus **1a** und 2,3-Diphenyl-2-cyclopropen-1-carbonester lehrt, liegt in letzterem die Resonanz des *axialen* Protons bei $\tau = 5.60^{13}$, also bei fast gleichem τ -Wert wie in **3**. Besonders bemerkenswert ist hier die hohe Stereoselektivität dieser Umsetzung: So erfolgte die Cycloaddition nicht nur regio-spezifisch, sondern auch unter Realisierung der *exo*-Verknüpfung des 3-Ringes verbunden mit *anti*-Anordnung der 3-Carbonestergruppe im Addukt **3**.

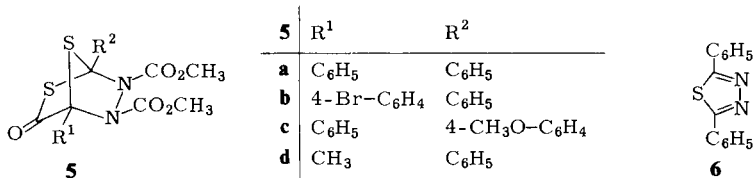
Kürzlich wurde ebenfalls über die Cycloaddition von **1a** an Azirine berichtet⁵⁾. Allerdings erhielten die Autoren bei 140°C mit 2,3-Diphenylazirin bzw. 3-Methyl-2-phenylazirin *syn/anti*-Isomerenmischungen der *exo*-Dreiring-Konfiguration in Ausbeuten von 45–57%. Die dort mitgeteilten NMR-Daten sind in guter Übereinstimmung mit unserer Zuordnung.

C) Additionen von **1** an NN-Doppelbindungssysteme

Unter den NN-Doppelbindungssystemen erwiesen sich nur hochaktive Vertreter als geeignete Addenden für **1**. So addierte sich 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion schon bei 40–50°C an **1a** unter Bildung von 90% Tricyclus **4**, der im Infrarotspektrum neben der Thiolesterbande bei 1710 cm^{-1} noch die aufgesplattene Carbonylstreckschwingung der cyclischen Harnstoffgruppierung bei 1793 und 1740 cm^{-1} zeigte.



Auch Azodicarbonsäure-dimethylester wurde erfolgreich eingesetzt. Seine Umsetzung mit **1a** war bei 100°C nach 2 h abgeschlossen und erbrachte in 91 proz. Ausbeute das Dithiadiazabicycloheptan-System **5a**. **5a** weist infrarote C=O-Banden bei 1750 und 1725 cm⁻¹ auf, und im Massenspektrum entspricht der Basispeak bei *m/e* = 118 dem Fragment-Ion C₈H₈N⁺. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die Estermethylgruppen als Singulets bei τ = 6.38 und 6.25. Zur konstitutionellen Sicherung überführte man schließlich **5a** durch alkalische Hydrolyse und anschließendes Erhitzen am Palladium-Kontakt in das literaturbekannte Diphenyl-1,3,4-thiadiazol **6**¹⁴⁾.



Weiterhin reagierte der Azodicarbonester mit **1b** zu 77% **5b**, und die analogen Cycloadditionen an **1c** und **1e** lieferten die Heterobicyclen **5c** (79%) bzw. **5d** (62%). In den Massenspektren von **5a** und **5b** fehlen die Molekül-Ionen. Beide Addukte erleiden im Zuge der Elektronenstoßanregung rasche Primärfragmentierungen entweder unter Rückspaltung in die Ausgangsmaterialien oder durch COS-Eliminierung, der sich eine Carbamat-Skelettlagerung und Bildung des Fragment-Ions C₈H₈N⁺ (Basispeak bei *m/e* = 118,0655) anschließt.

Die hier skizzierten [3 + 2]-Cycloadditionen von **1** an Heterodoppelbindungen bieten somit einen präparativ interessanten Zugang zu teilweise neuen heterobi- und -tricyclischen Systemen.

Unser Dank gilt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit. Für die Aufnahmen der IR- und Massenspektren sowie für die Ausführung der Mikroanalysen danken wir den Herren *H. Huber*, *R. Seidl*, *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz*, Universität München.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrograph 125; ¹H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian A-60- und HA-60-IL-Gerät; Massenspektren (70 eV): AEI MS 902-Gerät; präp.DC-Platten: 2 mm Kieselgel PF₂₅₄₊₃₆₆, Merck; Schmpp.: unkorrigiert. Alle Cycloadditionen wurden unter Reinstickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

1-(4-Methoxyphenyl)-4-phenyl-2-oxa-6,7-dithiabicyclo[2.2.1]heptan-5-on (**2a**): Die Suspension aus 0.600 g (2.00 mmol) 2-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**1c**)⁴⁾, 0.600 g (20.0 mmol) Paraformaldehyd und 8 ml Xylol erwärmte man 7.5 h im 90°C-Bad, saugte in der Kälte vom überschüssigen Addenden ab, wusch mit Benzol nach und engte das Filtrat i. Vak. ein. Aus Methanol 0.600 g (91%) farblose, feine Nadeln mit Zers.-P. 133–134°C. Der Mutterlaugenrückstand zeigte im ¹H-NMR-Spektrum nur die Signale von **2a**.

IR (KBr): 1758, 1656 (C=O), 1596, 1570 (C=C), 1255, 1220, 1170 (C–O), 844 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 755, 733, 693 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.22 (s, OCH₃), 6.25, 6.03 (2 d, AB, *J* = 8.56 Hz, CH₂), 3.24–2.11 (m, AA'BB', *p*-disubst. C₆H₄), 2.76–2.33 (m,

¹⁴⁾ R. Stollé, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 797 (1899).

C_6H_5); in Benzol: $\tau = 6.85$ (s, OCH_3), 6.65, 6.23 (2 d, AB, CH_2). – MS (85°C): $m/e = 330$ (0.1%, M^+), 270 (6, $M^+ - COS$), 151 (0.4, $CH_3OC_6H_4CS^+$), 136 (6), 135 (100, $CH_3OC_6H_4CO^+$, $C_6H_5CSCCH_2^+$), 77 (7), 60 (6).

$C_{17}H_{14}O_3S_2$ (330.4) Ber. C 61.80 H 4.27 S 19.41 Gef. C 61.52 H 4.24 S 19.74

Alkalische Hydrolyse von 2a: 1.00 g (3.03 mmol) **2a**, 1.00 g Kaliumhydroxid und 80 ml Methanol kochte man 6 h unter Rückfluß, säuerte die erkaltete Lösung mit 2N HCl an, filtrierte vom ausgefallenen Schwefel ab, verkochte das Methanol und schüttelte mit Ether aus. Durch Ausschütteln mit 2N Na_2CO_3 wurden die im Ether gelösten sauren Bestandteile abgetrennt und wie üblich mit Diazomethan verestert: 0.170 g (34%) *4-Methoxybenzoesäure-methylester* als farblose Nadeln mit Schmp. 47–48°C (aus Ethanol/Wasser), identisch mit einem authent. Präparat (Misch-Schmp., IR-Vergleich). Den Mutterlaugenrückstand rührte man mit überschüss. etherischer Diazomethan-Lösung unter Zusatz von 1.0 ml Bortrifluorid-etherat 10 h bei Raumtemp., engte i. Vak. ein und destillierte bei 79–82°C (Bad)/0.005 Torr: 80.0 mg (14%) öliges *O-Methyltropasäure-methylester*, identisch mit einem aus Tropasäure, Diazomethan/Bortrifluorid-etherat unabhängig hergestellten Produkt (IR-Vergleich).

O-Methyltropasäure-methylester: IR (KBr): 1736 (C=O), 1602 (C=C), 1206, 1165, 1123 (C–O), 735, 700 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 6.63$, 6.30 (2 s, 2 OCH_3), 6.46–5.97 (m, ABM, 3 H), 2.67 (s, C_6H_5). – MS (25°C): $m/e = 194$ (35%, M^+), 135 (5, $M^+ - CO_2CH_3$), 118 (100, $C_6H_5CHCO^+$).

1-(4-Dimethylaminophenyl)-4-phenyl-2-oxa-6,7-dithiabicyclo[2.2.1]heptan-5-on (2b): Aus 0.600 g (1.92 mmol) 2-(4-Dimethylaminophenyl)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**1d**)⁴ und 0.200 g (6.67 mmol) Paraformaldehyd in 6.0 ml Benzol erhielt man nach 1.5 d Rückflußkochen 0.285 g (43%) farblose Schuppen mit Zers.-P. 157.5–159°C (aus Methanol). Im 1H -NMR-Spektrum des Mutterlaugenrückstands war kein weiteres Isomeres feststellbar.

IR (KBr): 1750, 1640 (C=O), 1245 (C–O), 1175 (C–N), 819, 811 (*p*-disubst. C_6H_4 -Wagging), 750, 740, 692 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 6.96$ (s, N(CH_3)₂), 6.26, 5.97 (2 d, AB, $J = 8.50$ Hz, CH_2), 3.51–2.15 (m, AA'BB', *p*-disubst. C_6H_4), 2.76–2.12 (m, C_6H_5). – MS (115°C): $m/e = 343$ (1.9%, M^+), 283 (0.2, $M^+ - COS$), 164 (26, $(CH_3)_2NC_6H_4CS^+$), 152 (5), 149 (9), 148 (100, $(CH_3)_2NC_6H_4CO^+$).

$C_{18}H_{17}NO_2S_2$ (343.5) Ber. C 62.95 H 4.99 N 4.08 S 18.67

Gef. C 63.24 H 5.08 N 4.07 S 19.13

1-Morpholino-4-phenyl-2-oxa-6,7-dithiabicyclo[2.2.1]heptan-5-on (2c): 0.500 g (1.79 mmol) 2-Morpholino-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**1f**)⁷, 0.200 g (6.67 mmol) Paraformaldehyd und 5.0 ml Benzol lieferten nach 15 h Rückflußberhitzen 0.470 g (85%) isomerenfreies **2c**, farblose, glänzende Blättchen mit Schmp. 140–141°C (aus Methanol/Methylenchlorid).

IR (KBr): 1745, 1647 (C=O), 1579 (C=C), 741, 692, 682 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging); starke Banden bei 1271, 1221, 1202, 1119, 1109, 1020, 837 cm^{-1} (mittelstark). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\tau = 6.65$ –6.17 (m, 4 CH_2), 6.30, 5.95 (2 d, AB, $J = 5.60$ Hz, CH_2), 2.80–2.46 (m, C_6H_5). – MS (110°C): $m/e = 309$ (1%, M^+), 250 (10), 249 (44, $M^+ - COS$, $m^* = 200.7$), 135 (14, $C_6H_5CSCCH_2^+$), 130 (4, $C_4H_8NOCS^+$), 114 (100, $C_4H_8NOCO^+$), 91 (17, $C_7H_7^+$), 77 (83, $C_6H_5^+$), 70 (42).

$C_{14}H_{15}NO_3S_2$ (309.4) Ber. C 54.35 H 4.89 N 4.53 S 20.73

Gef. C 54.66 H 4.97 N 4.41 S 20.89

6-Oxo-1,4-endo,5-triphenyl-7,8-dithia-2-azu-exo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan-3-anti-carbonsäure-ethylester (3): Man erwärmte 0.300 g (1.11 mmol) 2,5-Diphenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**1a**)⁴, 1.00 g (5.29 mmol) 3-Phenyl-2*H*-2-azirincarbonsäure-ethylester¹⁵) und 3.0 ml Toluol 2 d im

¹⁵) T. Nishiwaki, T. Kitamura und A. Nakano, Tetrahedron **26**, 453 (1970).

100°C-Bad, engte die rotbraune Lösung i. Vak. ein und unterwarf den Rückstand einer präp. DC-Reinigung. Aus Ethanol/Chloroform kristallisierten 0.467 g (92%) farblose Prismen mit Schmp. 152–153°C, die sich ab 180°C unter Rotfärbung und Gasentwicklung zersetzten. Im Rohprodukt war NMR-spektroskopisch kein Isomeres feststellbar.

IR (KBr): 3055, 3025, 3000, 2975, 2928 (C–H), 1722, 1708 (C=O), 1598, 1574 (C=C), 770, 752, 738, 698 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.14$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 6.04 (q, $J = 7.0$ Hz, OCH_2), 5.63 (s, *syn*-3-H), 2.84–2.00 (m, 3 C_6H_5).

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}_2$ (459.6) Ber. C 67.95 H 4.61 N 3.05 S 13.95
Gef. C 67.95 H 4.53 N 2.87 S 13.99

3-Oxo-1,4,N-triphenyl-2,7-dithia-5,6-diazabicyclo[2.2.1]heptan-5,6-dicarboximid (**4**): 0.540 g (2.00 mmol) **1a**⁴⁾ vereinigten sich mit 0.370 g (2.11 mmol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion¹⁶⁾ in 10 ml Benzol in 15 min bei 40–50°C (Bad) zu 0.800 g (90%) **4**, farblose, verfilzte Nadeln mit Zers.-P. 178–178.5°C (aus Ethanol/Chloroform).

IR (KBr): 3060, 3015 (C–H), 1793, 1740, 1710 sh (C=O), 1595 (C=C), 761, 748, 740, 690 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$ (445.5) Ber. C 62.01 H 3.39 N 9.43 Gef. C 61.91 H 3.36 N 9.35

3-Oxo-1,4-diphenyl-2,7-dithia-5,6-diazabicyclo[2.2.1]heptan-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**5a**): Die Mischung aus 0.500 g (1.85 mmol) **1a**⁴⁾, 1.00 g (6.85 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester und 10 ml Xylol erwärmte man 2 h auf 100°C, engte die blaßgelbe Lösung i. Vak. (zuletzt bei 0.001 Torr/60°C) ein und löste den kristallinen Rückstand aus Methanol zu 0.700 g (91%) farblosen, derben Nadeln mit Zers.-P. 162–163°C um.

IR (KBr): 3060, 3030, 3000, 2955, 2845 (C–H), 1750, 1725 (C=O), 1597, 1582 (C=C), 1292, 1264 (C–O), 768, 758, 743, 691 cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.38$, 6.25 (2 s, 2 OCH_3), 2.64–2.07 (m, 2 C_6H_5). – MS (50°C): $m/e = 356$ (1%, $\text{M}^+ - \text{COS}$), 297 (4, $\text{M}^+ - \text{COS}$, – CO_2CH_3), 270 (3, 1a^+), 162 (18), 121 (38, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}^+$), 119 (13), 118 (100, $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}^+$), 104 (11), 103 (17, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}^+$), 91 (11).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$ (416.5) Ber. C 54.79 H 3.87 N 6.73 S 15.40
Gef. C 55.05 H 3.92 N 6.51 S 15.36

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}$ Ber. 118.0655
Gef. 118.0668¹⁷⁾ (massenspektrometr.)

Überführung von **5a** in 2,5-Diphenyl-1,3,4-thiadiazol (**6**): 0.900 g (2.16 mmol) **5a** kochte man in 10 ml 30proz. methanolischer Kalilauge 3 h unter Rückfluß, verdünnte mit 60 ml Wasser, verkokochte das Methanol und arbeitete die angesäuerte Lösung über die Etherphase auf. Der Etherrückstand wurde mit 1.0 g 10proz. Palladium/Aktivkohle gemischt, 10 min auf 320–340°C erhitzt und mit Chloroform extrahiert. Nach präp. DC-Reinigung mit Benzol erhielt man 0.120 g (23%) farblose Blättchen mit Schmp. 132–133.5°C (aus Ethanol), identisch mit einem unabhängig bereiteten Präparat¹⁴⁾ (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

4-(4-Bromphenyl)-3-oxo-1-phenyl-2,7-dithia-5,6-diazabicyclo[2.2.1]heptan-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (**5b**): 0.700 g (2.01 mmol) 5-(4-Bromphenyl)-2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**1b**)⁴⁾, 0.730 g (5.00 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester und 4 ml Xylol ergaben nach 2 h 90°C 0.760 g (77%) farblose Prismen mit Zers.-P. 162–163.5°C.

¹⁶⁾ J. Sauer und B. Schroeder, Chem. Ber. **100**, 678 (1967).

¹⁷⁾ Für die Ausführung der MS-Hochauflösungen danken wir Herrn Dr. C. Wünsche, Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld.

IR (KBr): 3075, 3000, 2950, 2845 (C–H), 1759, 1734 (C=O), 1586 (C=C), 1322 (C–N), 1260 (C–O), 811 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 759, 735, 691 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

C₁₉H₁₅BrN₂O₅S₂ (495.4) Ber. C 46.07 H 3.05 N 5.66 Gef. C 45.82 H 3.05 N 5.60

1-(4-Methoxyphenyl)-3-oxo-4-phenyl-2,7-dithia-5,6-diazabicyclo[2.2.1]heptan-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (5c): 0.600 g (2.00 mmol) **1c**, 0.600 g (4.11 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester, 4 ml Xylol, 40 min 90–95°C (Bad): 0.700 g (79%) farblose Kristalle, Zers.-P. 165–166°C (aus Methanol/Methylenchlorid).

IR (KBr): 1730 (C=O), 1606, 1573 (C=C), 1250 (C–O), 825 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 711, 686 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.36, 6.26, 6.19 (3 s, 3 OCH₃), 3.14–2.50 (m, AA'BB', *p*-disubst. C₆H₄), 2.69–2.08 (m, C₆H₅).

C₂₀H₁₈N₂O₆S₂ (446.5) Ber. C 53.80 H 4.06 N 6.27 S 14.36

Gef. C 54.03 H 4.11 N 6.07 S 14.21

4-Methyl-3-oxo-1-phenyl-2,7-dithia-5,6-diazabicyclo[2.2.1]heptan-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (5d): 0.900 g (4.33 mmol) 5-Methyl-2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**1e**)⁴⁾, 1.50 g (10.3 mmol) Azodicarbonsäure-dimethylester, 10 ml Xylol, 12 h 90°C (Bad): 0.950 g (62%) farblose, derbe Kristalle, Zers.-P. 120–121°C (aus Methanol).

IR (KBr): 3055, 3005, 2960, 2935, 2850 (C–H), 1735 (breit, C=O), 1310 (C–N), 1280 (C–O), 758, 689 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.69 (s, CH₃), 6.48, 6.20 (2 s, 2 OCH₃), 2.55 (mc, C₆H₅). – MS (50°C): *m/e* = 294 (2%, M⁺ – COS), 235 (8, 294 – CO₂CH₃), 208 (3, **1e**⁺), 191 (19), 176 (13, 235 – CO₂CH₃), 162 (28), 135 (22), 121 (71, C₆H₅CS⁺), 119 (14), 118 (100, C₈H₈N⁺), 109 (11), 105 (27), 104 (33), 103 (54, C₆H₅CN⁺), 100 (10), 91 (18), 78 (11), 77 (92).

C₁₄H₁₄N₂O₅S₂ (354.4) Ber. C 47.45 H 3.98 N 7.91

Gef. C 47.67 H 3.99 N 7.69

C₈H₈N Ber. 118.0655

Gef. 118.0657¹⁷⁾ (massenspektrometr.)

[1/78]