

Reaktionen mit Cyclopropenen, IV¹⁾

Bildung und Struktur von 2:1-Addukten aus Spirocyclopropenen und Kohlenstoffdisulfid

Günter Ege*, Karlheinz Gilbert und Franz W. Nader

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 28. Juli 1980

Die Spirocyclopropene **1a** – **d** bilden mit Kohlenstoffdisulfid in benzolischer Lösung bei 140°C im Autoklaven die 2:1-Addukte **2a** – **d**, deren Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse von **2c** ermittelt wurde. Danach besitzen die 2:1-Addukte die Struktur **2**, in der das Spiro[thiophen-2(3*H*),2'(5'*H*)-thiophen] als Grundsystem enthalten ist. Mechanistische Vorstellungen zur selektiven Bildung von **2** werden diskutiert.

Reactions with Cyclopropenes, IV¹⁾

Synthesis and Structure of 2:1-Adducts from Spirocyclopropenes with Carbon Disulfide

In benzene solution at 140°C in a steel bomb the spirocyclopropenes **1a** – **d** form 2:1-adducts **2a** – **d** with carbon disulfide, the constitution of which has been elucidated by X-ray structure analysis of **2c**. Thus, the 2:1-adducts have the structure **2** containing the spiro[thiophene-2(3*H*), 2'(5'*H*)-thiophene] as basic system. Possible mechanistic pathways for the selective formation of **2** are discussed.

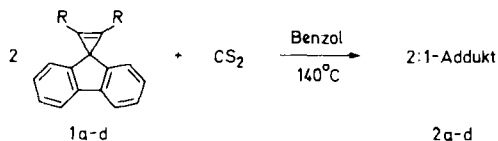
Kohlenstoffdisulfid reagiert in Cycloadditionen entweder als 1,2-²⁻⁶⁾ oder als 1,3-Komponente⁷⁻⁹⁾. Thermisch induzierte Cycloadditionen mit Kohlenstoffdisulfid als 1,2-Komponente verlaufen nach dem [2 + 3]-Typ (mit 1,3-Dipolen^{2,3)} bzw. 1,3-Anionen⁴⁾ oder nach dem [2 + 2]-Typ (mit Azirinen^{5,6)}). Im letzteren Fall stellen die viergliedrigen Addukte nur instabile Zwischenstufen dar^{5,6)}. Als 1,3-Komponente reagiert Kohlenstoffdisulfid mit elektronenarmen Alkinen wie Hexafluorbutin, Acetylendicarbonsäure-dimethylester⁷⁾ oder Dehydrobenzol⁸⁾ und unter Hochdruckbedingungen mit gespannten bicyclischen Alkenen wie Norbornen oder Norbornadien⁹⁾.

Da Cyclopropene ebenfalls gespannte Alken-Ringsysteme darstellen und diese – durch Substitutionen bedingt – sowohl elektronenarm als auch elektronenreich zur Verfügung stehen, untersuchten wir deren Reaktivität gegenüber Kohlenstoffdisulfid.

Synthese und spektroskopische Daten der 2:1-Addukte **2**

Wir setzten die Spirocyclopropene **1a** – **d** in benzolischer Lösung mit Kohlenstoffdisulfid im Überschuß bei 140°C in einem Autoklaven um. Nach 3 – 7 Tagen Reaktionszeit wurden die flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt und die öligen Rückstände mit Ether angerieben. In 64 – 84proz. Ausbeute erhielten wir farblose bis gelbe Kristallisate, die sich in allen Fällen als 2:1-Addukte (1/CS₂) **2** erwiesen.

Chem. Ber. 114 (1981)



1	R	Ausb. [%] an 2
a ¹⁰⁾	CO ₂ CH ₃	84
b ¹¹⁾	COC ₆ H ₅	66
c ¹¹⁾	CF ₃	64
d ¹¹⁾	CH ₃	65

Diese Reaktion läßt sich auch bei niedrigerer Temperatur unter Anwendung von hohem Druck¹²⁾ durchführen. So erhielten wir ebenfalls **2a** in 80proz. Ausbeute bei 50 °C und 9000 bar bei einer kürzeren Reaktionszeit von 20 Stunden.

Die Elementaranalysen sowie die hochaufgelösten Massenspektren, deren jeweiliger Basispeak dem Molekülion entspricht, beweisen, daß es sich bei **2a – d** um 2:1-Addukte handelt.

Die wenig charakteristischen IR-Spektren zeigen eine breite Bande für **2a** im Esterbereich bei 1730 cm⁻¹ und für **2b** im Carbonylbereich bei 1670 cm⁻¹.

In den ¹H-NMR-Spektren von **2a** und **2d** treten jeweils vier getrennte Signale der jeweiligen Reste R auf, im Fall von **2a** als vier OCH₃-Singulets, im Fall von **2d** als vier CH₃-Quartetts mit zweimal ⁵J = 1.0 Hz und zweimal ⁵J = 0.7 Hz. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von **2c** erscheinen vier CF₃-Quartetts mit zweimal ⁵J = 14.5 Hz und zweimal ⁵J = 11.0 Hz. Hierdurch scheiden symmetrische Strukturen aus, die im NMR für die vier Reste R jeweils nur zwei Signale zeigen sollten. Ein einzelnes hochfeldverschobenes aromatisches Proton tritt im ¹H-NMR bei allen Verbindungen **2** bei δ zwischen 5.1 und 5.8 auf. Hierbei muß es sich um das 1-H des einen Fluorenrings handeln, das infolge der relativen Lage der beiden Fluorenringe zueinander dem Anisotropieeffekt des anderen ausgesetzt ist.

Im ¹³C-NMR treten bei den untersuchten 2:1-Addukten **2a**, **2c** und **2d** infolge Überlagerung im aromatischen Bereich nicht alle C-Atome in Erscheinung. Auffällig ist der geringe Anteil an quartären C-Atomen im aliphatischen Bereich (bei **2a** und **2d** je drei Signale, bei **2c** ein Signal).

Alle Verbindungen **2** erweisen sich bis 300 °C als thermisch stabil. Die Verbindung **2a** wird bei –70 °C bis –30 °C in Essigsäure-ethylester von Ozon nicht abgebaut und erfährt in Benzol durch Silberperchlorat¹³⁾ keinerlei Veränderung. Ebenso bleibt bei **2a** eine Dithiolanspaltung in Aceton mit Quecksilberchlorid in Gegenwart von Cadmiumcarbonat und eine Entschwefelung mit Raney-Nickel in Methanol aus.

Röntgenstrukturanalyse

Da spektroskopische und chemische Methoden keine eindeutigen Aussagen über die Struktur der CS₂-Addukte **2** erlaubten, sahen wir uns veranlaßt, eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen. Von den vier zur Verfügung stehenden Verbindungen **2a – d**

gelang es nur von 2c Einkristalle zu erhalten, die für eine Diffraktometervermessung mit Mo-K_α-Strahlung in Frage kamen.

Kristalldaten und Strukturlösung

Einkristalle von 2c wurden durch langsames Abkühlen aus Ethanol erhalten. Ein Kristall mit den Dimensionen 0.3 × 0.14 × 0.5 mm wurde für sämtliche Messungen verwendet. Die Bestimmung genauer Zelldimensionen erfolgte auf einem Siemens-Einkristalldiffraktometer durch Vermessung von 25 Hochwinkelreflexen ($\theta > 20^\circ$).

C₃₅H₁₆F₁₂S₂, Molmasse 728.6, Raumgruppe *P* 2₁/c, *a* = 1099.1 (1) pm, *b* = 2201.1 (3) pm, *c* = 1288.2 (3) pm, $\beta = 97.3$ (2)°, *Z* = 4, *V* = 3090.8 × 10⁶ pm³, *D* = 1.56 g · cm⁻³.

Die Bestimmung der Beugungsintensitäten ($\sin \Theta/\lambda \leq 0.664$) erfolgte bei Raumtemperatur am zuvor genannten Diffraktometer (λ (Mo-K_α) = 71.069 pm, Graphitmonochromator), der von einem Siemens 305-Computer gesteuert wurde¹⁴). Nach der LP-Korrektur und anschließender Mittelung symmetriebezogener Reflexe verblieb ein Datensatz mit 7430 unabhängigen Reflexen. Davon besaßen 4688 $I \geq 2\sigma(I)$.

Tab. 1. Relative Atomkoordinaten (× 10⁵) und Temperaturfaktoren (× 10³) von 2c. Anisotroper Temperaturfaktor: $\ln a_n = \exp(-2\pi^2(u_{11}h^2a^*{}^2 + u_{22}k^2b^*{}^2 + u_{33}l^2c^*{}^2 + 2(u_{12}hka^*b^* + u_{13}hla^*c^* + u_{23}klb^*c^*)))$. Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	u ₁₁	u ₂₂	u ₃₃	u ₁₂	u ₂₃	u ₁₃
S(1)	74940(10)	23690(36)	70176(200)	41(2)	35(2)	35(1)	-4(2)	7(2)	-4(0)
C(2)	87620(7)	24924(10)	79677(51)	41(1)	36(1)	37(0)	-7(1)	-1(0)	1(0)
C(3)	91275(20)	20146(37)	85609(217)	34(2)	37(2)	33(2)	-5(2)	-1(2)	2(0)
C(4)	84503(24)	14289(39)	82287(221)	32(3)	34(3)	31(2)	-4(2)	1(2)	1(0)
C(5)	71742(46)	16274(22)	75982(39)	35(3)	29(3)	27(3)	-3(2)	-1(2)	1(2)
S(6)	67265(13)	10810(7)	65632(12)	32(1)	50(1)	36(1)	-9(1)	-17(1)	7(1)
C(7)	51776(47)	9329(25)	68821(44)	33(3)	39(3)	36(3)	-6(2)	-2(3)	5(2)
C(8)	50522(50)	13597(25)	77790(44)	36(3)	37(3)	37(3)	2(2)	-1(3)	6(3)
C(9)	60335(47)	16917(23)	81551(42)	37(3)	31(3)	34(3)	2(2)	-2(2)	5(2)
C(10)	92185(9)	10891(35)	74932(236)	31(2)	41(2)	32(2)	-2(2)	-2(2)	1(0)
C(11)	70570(25)	13095(38)	66492(220)	34(3)	63(3)	38(2)	0(3)	6(2)	8(0)
C(12)	104026(11)	8986(45)	60917(259)	43(3)	78(3)	42(2)	7(3)	2(2)	9(0)
C(13)	105088(20)	2876(52)	63763(222)	45(3)	72(4)	52(2)	11(4)	-8(3)	6(0)
C(14)	99876(16)	730(49)	72432(291)	38(2)	53(5)	54(3)	4(3)	-10(3)	3(0)
C(15)	93185(11)	4784(46)	77900(324)	34(2)	39(4)	37(2)	-1(3)	-1(3)	1(0)
C(16)	87381(9)	3868(44)	87349(198)	31(3)	38(3)	44(3)	-1(3)	4(2)	1(0)
C(17)	86510(13)	-1380(40)	93173(185)	45(2)	43(3)	59(2)	-2(3)	16(2)	1(0)
C(18)	80409(17)	-985(43)	102317(207)	46(3)	58(3)	60(2)	-1(3)	24(2)	5(0)
C(19)	76428(17)	4527(41)	105491(228)	47(2)	68(3)	42(3)	-4(3)	16(3)	4(0)
C(20)	77199(29)	9781(45)	99552(292)	44(4)	57(3)	34(2)	-1(4)	8(3)	4(0)
C(21)	82685(13)	9414(44)	90354(211)	35(2)	36(3)	34(2)	-1(3)	6(2)	0(0)
C(22)	92747(9)	31322(45)	80123(274)	69(3)	46(3)	60(2)	-17(3)	7(2)	-3(0)
F(23)	103936(8)	31612(26)	77422(229)	76(2)	74(3)	121(1)	-39(2)	10(2)	12(0)
F(24)	91254(9)	31769(30)	89439(124)	182(3)	54(2)	67(1)	-38(2)	-25(1)	5(0)
F(25)	85944(16)	34926(35)	73456(178)	106(2)	43(4)	103(2)	-19(3)	26(2)	-30(0)
C(26)	101529(10)	20084(34)	94286(216)	48(2)	51(3)	44(2)	-8(3)	2(2)	-8(0)
F(27)	10760(326)	15022(46)	94854(251)	80(2)	74(4)	111(3)	19(3)	-6(3)	-55(0)
F(28)	109598(9)	24391(23)	93949(174)	88(1)	98(2)	177(1)	-54(2)	42(2)	-58(0)
F(29)	97505(17)	20596(22)	101395(171)	87(1)	199(2)	36(2)	5(2)	-13(2)	-12(0)
C(10')	50029(49)	2617(26)	71474(26)	41(3)	37(3)	43(3)	-1(3)	-2(3)	8(3)
C(11')	55490(56)	-547(29)	80200(29)	50(4)	48(4)	57(4)	6(3)	8(3)	12(3)
C(12')	52450(70)	-6678(32)	80936(64)	67(5)	46(4)	73(5)	2(4)	5(4)	16(4)
C(13')	44286(69)	-9448(31)	73307(67)	75(5)	41(4)	86(6)	-2(3)	-4(4)	24(4)
C(14')	3872(622)	-676(130)	104559(9)	63(4)	45(4)	65(5)	-5(3)	-12(3)	18(4)
C(15')	41748(52)	-104(26)	63767(48)	38(3)	42(3)	46(3)	-6(3)	-14(3)	10(3)
C(16')	37366(48)	4532(26)	55894(47)	31(1)	47(3)	43(3)	-4(2)	-9(3)	6(2)
C(17')	29237(51)	4060(32)	46662(51)	34(3)	70(5)	45(4)	-1(3)	-18(4)	3(3)
C(18')	26806(43)	9280(15)	40681(53)	37(3)	83(5)	46(4)	7(3)	-6(4)	4(3)
C(19')	11864(58)	1486(35)	43780(56)	42(4)	71(5)	55(4)	2(4)	-4(4)	3(3)
C(20')	40057(54)	15286(29)	53071(50)	39(3)	58(4)	47(4)	-1(3)	7(3)	7(3)
C(21')	42684(47)	10088(26)	58904(43)	31(3)	42(3)	35(3)	-2(2)	-5(3)	4(2)
C(22')	38278(61)	13693(36)	81972(60)	46(4)	71(5)	61(5)	-13(4)	-11(4)	18(4)
F(23')	29839(33)	10388(21)	76257(34)	37(2)	100(13)	70(3)	-19(2)	-29(3)	14(2)
F(24')	31921(49)	19014(22)	83329(51)	52(3)	76(3)	159(5)	8(2)	-36(3)	38(3)
F(25')	39334(44)	10941(25)	91604(37)	82(3)	137(4)	57(3)	-42(3)	0(3)	29(3)
C(26')	59693(59)	21704(28)	89887(52)	49(4)	43(4)	46(4)	-1(3)	-10(3)	11(3)
F(27')	70771(33)	23668(17)	94067(30)	54(2)	65(3)	48(2)	-14(2)	-28(2)	9(2)
F(28')	54337(36)	19824(19)	97915(30)	66(3)	75(3)	43(2)	-11(2)	-18(2)	26(2)
F(29')	51544(38)	26628(17)	85971(35)	78(3)	44(2)	75(3)	18(2)	-12(2)	9(2)

Die Lösung des Phasenproblems erfolgte nach der direkten Methode mit Hilfe des Programms MULTAN¹⁵. Der Phasensatz mit den höchsten Wahrscheinlichkeitskriterien führte in einer Elektronendichteberechnung nur zu den Koordinaten von 40 der 49 erwarteten Atome. Der Übereinstimmungsfaktor *R* betrug 0.35. Eine anschließende |F_o - F_c| -Differenzkarte lieferte die feh-

lenden neun Atome. Nach sechs isotropen Verfeinerungszyklen betrug $R = 0.135$. Die anschließende anisotrope Verfeinerung aller 492 Variablen in zwei Blöcken konvergierte bei $R \approx 0.077$ und $R_w = \sum w(k^2 F_o^2 - |F_c|^2)^2 / wk^4 F_o^4 \approx 0.018$ (Gewichteschema $w = F_o^2 / \sigma(F_o^2)$).

Die Positionen der 16 Wasserstoffatome konnten aus der Differenz-Fourier-Synthese bestimmt werden. Wegen der Größe des Moleküls wurde jedoch auf ihre Einbeziehung in die Verfeinerungszyklen verzichtet.

Die Atomformfaktoren sind den International Tables for X-Ray Crystallography entnommen.

Die räumliche Darstellung des Moleküls ist in Abb. 1 zu finden, die auch das gewählte Bezifferungsschema zeigt. Die Positions- und Temperaturparameter sind in Tab. 1, die Bindungsparameter in Tab. 2 angegeben*).

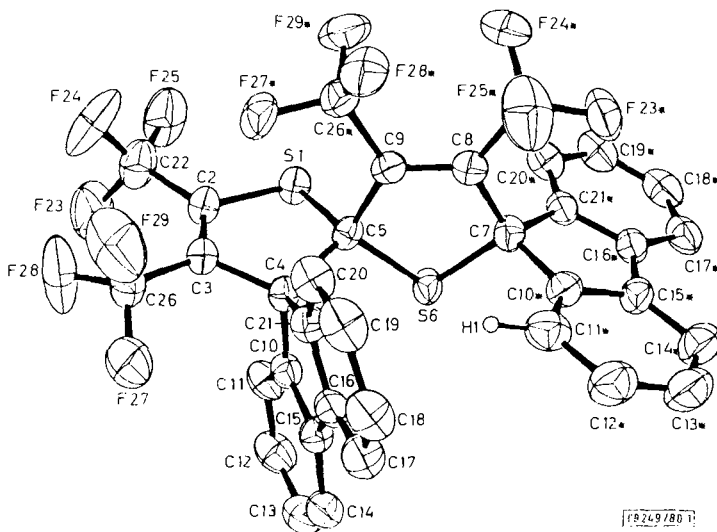


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Adduktes **2c** mit Bezifferungsschema

Die Kristallstrukturanalyse von **2c** zeigt, daß bei den 2:1-Additionen von Spirocyclopropenen an Kohlenstoffdisulfid eine Struktur entstanden ist, in der zwei Dihydrothiophenringe spiroartig miteinander verknüpft sind. Diese beiden Heterocyclen sind jeweils mit einem Fluorensystem der Ausgangscyclopropene spiroverknüpft.

Die ORTEP-Zeichnung der Abb. 1 zeigt die Raumstruktur des Moleküls in einer Perspektive, die durch die gemittelte Ebene des spiroverknüpften Heterobicyclus (S(1) – C(9)) definiert ist. Hieraus wird die Hochfeldverschiebung eines einzelnen aromatischen Protons im $^1\text{H-NMR}$ verständlich, die bei allen Addukten **2** zu beobachten ist. Die beiden Fluorenringe von **2c** bilden nahezu senkrecht zueinander stehende Ebenen. Dadurch kommt das H-Atom an C(11*) des einen Fluorenrings in den beschirmenden Bereich des zweiten Fluorenrings (C(4), C(10) – C(21)) zu liegen. Der Abstand des H-Atoms von dieser Fluorenebene beträgt ca. 250 – 260 pm.

*) Die Liste der Strukturparameter ist auf Anfrage erhältlich.

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel [°] von 2c (Bezifferungsschema s. Abb. 1)

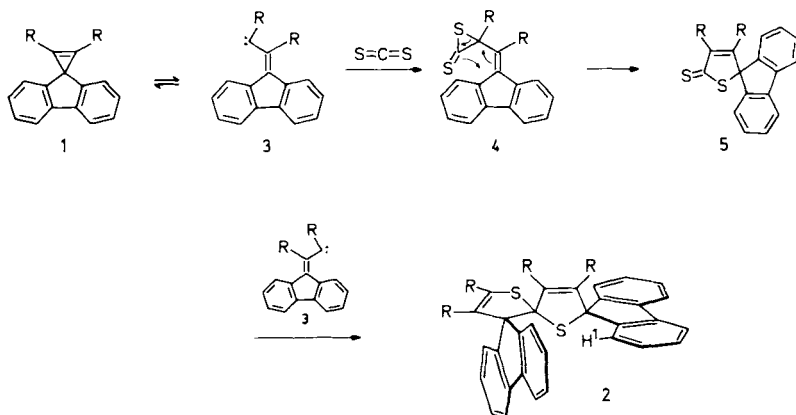
a) 2,3-Dihydrothiophenring S(1) - C(5)			c) Fluorenring C(4), C(10) - C(21)		
S(1)-C(2)	175(1)	C(22)-F(23)	132(2)	C(4)-C(10)	154(3)
S(1)-C(5)	185(1)	C(22)-F(24)	131(3)	C(4)-C(21)	152(3)
C(2)-C(3)	131(1)	C(22)-F(25)	133(2)	C(15)-C(16)	147(4)
C(3)-C(4)	152(1)	C(26)-F(27)	130(1)	(C-C) arom.	139-140(3)
C(4)-C(5)	159(1)	C(26)-F(28)	130(1)	C(10)-C(4)-C(21)	102(1)
C(2)-C(22)	152(1)	C(26)-F(29)	131(3)	C(4)-C(10)-C(15)	110(2)
C(3)-C(26)	148(3)			C(10)-C(15)-C(16)	109(2)
C(5)-S(1)-C(2)	92(1)	C(21)-C(22)-F(23)	113(1)	C(15)-C(16)-C(21)	109(1)
S(1)-C(2)-C(3)	116(1)	C(21)-C(22)-F(24)	113(2)	C(4)-C(21)-C(16)	110(2)
C(2)-C(3)-C(4)	114(1)	C(21)-C(22)-F(25)	111(1)	C(4)-C(10)-C(11)	129(1)
C(3)-C(4)-C(5)	106(1)	F(23)-C(22)-F(24)	107(2)	C(4)-C(21)-C(20)	130(1)
C(4)-C(5)-S(1)	104(1)	F(23)-C(22)-F(25)	105(2)	C(15)-C(16)-C(17)	129(1)
C(5)-C(4)-C(10)	110(2)	F(24)-C(22)-F(25)	107(1)	C(14)-C(15)-C(16)	130(2)
C(1)-C(4)-C(10)	107(1)	C(3)-C(26)-F(27)	113(2)	(C-C-C) arom.	120(2)
C(5)-C(4)-C(21)	111(2)	C(31)-C(26)-F(28)	115(2)		
C(5)-C(4)-C(21)	120(2)	C(31)-C(26)-F(29)	111(1)		
S(1)-C(2)-C(22)	115(1)	F(27)-C(26)-F(28)	106(1)		
C(3)-C(2)-C(22)	129(1)	F(27)-C(26)-F(29)	105(2)		
C(2)-C(3)-C(26)	126(1)	F(28)-C(26)-F(29)	106(2)		
C(4)-C(3)-C(26)	120(1)				
b) 2,5-Dihydrothiophenring C(5) - C(9)			d) Fluorenring C(7), C(10 ^H)-C(21 ^H)		
C(5)-S(6)	182(1)	C(22 ^H)-F(23 ^H)	133(1)	C(7)-C(10 ^H)	153(1)
S(6)-C(7)	183(1)	C(22 ^H)-F(24 ^H)	129(1)	C(7)-C(21 ^H)	153(1)
C(7)-C(8)	151(1)	C(22 ^H)-F(25 ^H)	137(1)	C(15 ^H)-C(16 ^H)	148(1)
C(8)-C(9)	134(1)	C(26 ^H)-F(27 ^H)	134(1)	(C-C) arom.	139-140(1)
C(5)-C(9)	153(1)	C(26 ^H)-F(28 ^H)	132(1)	C(10 ^H)-C(7)-C(21 ^H)	102(1)
C(8)-C(22 ^H)	151(1)	C(26 ^H)-F(29 ^H)	134(1)	C(7)-C(10 ^H)-C(15 ^H)	110(1)
C(9)-C(26 ^H)	151(1)			C(10 ^H)-C(15 ^H)-C(16 ^H)	109(1)
C(5)-S(6)-C(7)	97,2(2)	C(7)-C(8)-C(22 ^H)	117,0(5)	C(15 ^H)-C(16 ^H)-C(21 ^H)	109(1)
S(6)-C(7)-C(8)	103,8(4)	C(9)-C(8)-C(22 ^H)	125,1(5)	C(7)-C(21 ^H)-C(16 ^H)	110(1)
C(7)-C(8)-C(9)	117,9(5)	C(8)-C(9)-C(26 ^H)	121,9(5)	C(14 ^H)-C(15 ^H)-C(16 ^H)	131(1)
C(8)-C(9)-C(5)	116,7(5)	C(5)-C(9)-C(26 ^H)	120,9(4)	(C-C-C) arom.	120(1)
C(9)-C(5)-S(6)	104,1(3)	C(9)-C(5)-C(4)	121(1)		
S(6)-C(5)-C(4)	109(1)	F(23 ^H)-C(22 ^H)-F(24 ^H)	109,2(5)		
S(6)-C(5)-S(1)	110(1)	F(23 ^H)-C(22 ^H)-F(25 ^H)	103,4(6)		
C(9)-C(5)-S(1)	108,5(5)	F(24 ^H)-C(22 ^H)-F(25 ^H)	105,7(6)		
C(8)-C(7)-C(10 ^H)	113,7(5)	C(9)-C(26 ^H)-F(27 ^H)	112,8(5)		
C(8)-C(7)-C(21 ^H)	117,3(4)	C(9)-C(26 ^H)-F(28 ^H)	113,8(5)		
S(6)-C(7)-C(10 ^H)	111,6(4)	C(9)-C(26 ^H)-F(29 ^H)	111,3(5)		
S(6)-C(7)-C(21 ^H)	108,7(4)	F(27 ^H)-C(26 ^H)-F(28 ^H)	105,1(5)		
C(8)-C(22 ^H)-F(23 ^H)	112,7(6)	F(27 ^H)-C(26 ^H)-F(29 ^H)	106,2(5)		
C(8)-C(22 ^H)-F(24 ^H)	115,1(6)	F(28 ^H)-C(26 ^H)-F(29 ^H)	107,1(5)		
C(8)-C(22 ^H)-F(25 ^H)	109,8(5)				

Die durch die dreifache Spiroverknüpfung bedingte starre Anordnung des Moleküls 2c führt zu abstoßenden Wechselwirkungen zwischen dem Fluorenring (C(4), C(10) - C(21)) und der Trifluormethylgruppe (C(26*), F(27*) - F(29*)), die durch eine entsprechende Faltung im 2,3-Dihydrothiophenring (S(1) - C(5), in der das C(5) aus der Ebene der übrigen Atome herausragt, nicht ausgeglichen werden kann. Zum Teil erhebliche Winkeldeformationen, insbesondere im Bereich der Doppelbindung (C(8) - C(9), s. Tab. 2) sind die Folge. Diese sterische Wechselwirkung bewirkt offensichtlich eine stärkere Einschränkung der betreffenden CF₃-Schwingungsmöglichkeiten, entsprechend sind die Temperaturparameter dieser CF₃-Gruppe wesentlich niedriger als die der übrigen. Der 2,5-Dihydrothiophenring (C(5) - C(9)) ist nahezu planar, was mit dem obigen sterischen Argument in Einklang steht. Alle anderen Bindungsparameter entsprechen den Erwartungen.

Reaktionsweg zu den 2:1-Addukten 2a - d

Die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Struktur 2 der 2:1-Addukte 2a - d enthält als Grundgerüst das Spiro[thiophen-2(3*H*), 2'(5'*H*)-thiophen]-System, dessen Bildung durch eine doppelte [3 + 2]-Cycloaddition erklärt werden kann, in welcher das aus dem Cyclopropan 1 thermisch gebildete Vinylcarben 3^{16,17} die Dreier- und Kohlenstoffdisulfid die Zweierkomponente darstellen. Nach unseren Vorstellungen addiert sich im Primärschritt das Vinylcarben 3 in einer [1 + 2]-Cycloaddition an Kohlenstoffdisulfid zu dem α-Dithiolacton 4, das nach Art einer Dithia-Claisen-Umlagerung zu

dem α,β -ungesättigten γ -Dithiolacton **5** valenzisomerisiert. Der zweite fünfgliedrige Ring des Endproduktes **2** wird direkt in einer [3 + 2]-Cycloaddition eines weiteren Vinylcarbena **3** an die exocyclische Thionbindung von **5** gebildet. Dabei muß offenbar die Reaktivität der C=S-Bindung des Thions **5** beträchtlich größer sein als die des Kohlenstoffdisulfids, da neben **2** trotz eines großen Überschusses an Kohlenstoffdisulfid kein 1:1-Addukt (z. B. **5**) nachgewiesen werden konnte.



Wir danken Fräulein *Ellen Kurda* für die Erstellung der ORTEP-Zeichnung, Herrn *R. Bühler* für die Bedienung der Hochdruckanlage, dem *Rechenzentrum der Universität Heidelberg* für Rechenzeit, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Sachmittel und der *BASF Aktiengesellschaft* für Chemikalien.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 221. – UV-Spektren: Pye Unicam SP 800. – 1H -NMR-Spektren: Varian A 60 und EM 360. – ^{13}C -NMR-Spektren: Varian HFX 90. – ^{19}F -NMR-Spektrum: Jeol C-60 HL. – HMS-Spektren: Varian MAT SM 1. – Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Bock Monoskop VI. – Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung der Chemischen Institute der Universität Heidelberg.

Verbindungen 2a–d. Allgemeine Arbeitsvorschrift: 3 mmol Spirocyclopropan **1** wurden in 10 ml wasserfreiem Benzol und 6 ml Kohlenstoffdisulfid in einem Stahlautoklaven 3–7 d auf $140^\circ C$ erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die gelbe Lösung zur Trockne eingedampft, der ölige Rückstand mit Ether angerieben und die erhaltenen Kristalle abgesaugt. Zur Analyse wurde aus den unten genannten Lösungsmitteln umkristallisiert.

TriSpiro[fluoren-9,3'(2'H)-thiophen-2'',2''(5''H)-thiophen-5'',9'''-fluoren]-4',5',3'',4''-tetracarbonsäure-tetramethylester (2a): 0.92 g **1a**¹⁰ ergaben nach 3 d 0.87 g (84%) **2a**, gelbliche Kristalle mit dem Schmp. $240^\circ C$ (aus Nitromethan). – IR (KBr): $1730 (CO) \text{ cm}^{-1}$. – UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 335 (4100), 314 \text{ sh} (6200), 297 \text{ sh} (12400), 259 \text{ nm} (37300)$. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.14 (s; 3H, OCH_3), 3.35 (s; 3H, OCH_3), 3.85 (s; 3H, OCH_3), 3.92 (s; 3H, OCH_3), 5.2–5.4 (m; 1H, Aromaten-H, 1-H), 6.6–8.3 (m; 15H, Aromaten-H)$. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 51.96, 53.06, 53.25$ (alle OCH_3), $67.53, 74.60, 87.59$ (alle s), $119.51, 119.79, 120.10, 124.71, 124.89, 125.25, 127.29, 127.55, 127.91, 128.06, 128.19, 128.40, 128.75, 129.09, 129.93, 136.95, 139.73$,

139.98, 140.96, 141.19, 141.36, 142.28, 143.94, 144.03, 144.86, 145.56, 147.80, 162.05, (s; CO), 162.31 (s; CO), 164.60 (s; CO). – HMS (70 eV): C₃₉H₂₈O₈S₂ Ber. 688.1226 Gef. 688.1239.

C₃₉H₂₈O₈S₂ (688.8) Ber. C 68.01 H 4.10 S 9.31 OCH₃ 18.02
Gef. C 67.88 H 4.39 S 9.13 OCH₃ 17.77

4',5',3'',4''-Tetrabenzoyltrispiro[fluoren-9,3'(2'H)-thiophen-2',2''(5''H)-thiophen-5'',9''-fluoren] (2b): 1.19 g 1b¹¹) ergaben nach 3 d 0.86 g (66%) 2b, gelbe Kristalle mit dem Schmp. 260°C (aus Essigester). – IR (KBr): 1670 (CO) cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) = 376 (4600), 261 nm (58700). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.6–5.8 (m; 1 H, Aromaten-H, 1-H), 6.8–8.5 (m; 35 H, Aromaten-H).

C₅₉H₃₆O₄S₂ (872.7) Ber. C 81.17 H 4.16 S 7.35 Gef. C 80.90 H 4.45 S 7.42

4',5',3'',4''-Tetrakis(trifluormethyl)trispiro[fluoren-9,3'(2'H)-thiophen-2',2''(5''H)-thiophen-5'',9''-fluoren] (2c): 0.98 g 1c¹¹) ergaben nach 3 d 0.70 g (64%) 2c, farblose Kristalle mit dem Schmp. 270°C (aus Methanol). – UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 344 sh (1700), 314 sh (3500), 295 sh (13300), 272 (26000), 252 sh (31900), 236 nm (42300). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.35–5.55 (m; 1 H, Aromaten-H, 1-H), 6.8–8.0 (m; 15 H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 98.25, 120.18, 120.54, 120.89, 123.78, 123.94, 124.82, 128.18, 128.28, 128.44, 128.76, 129.43, 130.18, 131.02, 139.63. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = 50.52 (q, ⁵J = 14.5 Hz; 3 F, CF₃), 56.79 (q, ⁵J = 11.0 Hz; 3 F, CF₃), 57.10 (q, ⁵J = 14.5 Hz; 3 F, CF₃), 59.05 (q, ⁵J = 11.0 Hz; 3 F, CF₃). – HMS (70 eV): C₃₅H₁₆F₁₂S₂ Ber. 728.0502 Gef. 728.0531.

C₃₅H₁₆F₁₂S₂ (728.6) Ber. C 57.70 H 2.21 S 8.80 Gef. C 57.44 H 2.49 S 9.08

4',5',3'',4''-Tetramethyltrispiro[fluoren-9,3'(2'H)-thiophen-2',2''(5''H)-thiophen-5'',9''-fluoren] (2d): 0.65 g 1d¹¹) ergaben nach 7 d 0.5 g (65%) 2d, farblose Kristalle mit dem Schmp. 279°C (aus Essigester). – UV (Ethanol): λ_{max} (ε) = 314 (5700), 302 (5600), 280 sh (20700), 264 (27600), 235 sh nm (43700). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.87 (q, ⁵J = 0.7 Hz; 3 H, CH₃), 1.32 (q, ⁵J = 1.0 Hz; 3 H, CH₃), 2.13 (q, ⁵J = 1.0 Hz; 3 H, CH₃), 2.38 (q, ⁵J = 0.7 Hz; 3 H, CH₃), 5.1–5.3 (m; 1 H, Aromaten-H, 1-H), 6.65–8.2 (m; 15 H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.22 (q; CH₃), 13.16 (q; CH₃), 14.30 (q; CH₃), 15.17 (q; CH₃), 26.14 (s), 70.64 (s), 88.76 (s), 119.09, 119.21, 119.37, 120.11, 125.09, 125.19, 126.81, 127.39, 127.72, 127.91, 128.17, 128.57, 129.64, 132.00, 135.71, 138.34, 139.82, 140.63, 143.66, 144.46, 147.76, 147.94, 149.69. – HMS (70 eV): C₃₅H₂₈S₂ Ber. 512.1632 Gef. 512.1629.

C₃₅H₂₈S₂ (512.7) Ber. C 81.99 H 5.50 S 12.51 Gef. C 81.72 H 5.62 S 12.45

Hochdruckversuch mit Cyclopropen 1a und Kohlenstoffdisulfid: 0.31 g (1.0 mmol) 1a¹⁰) in 30 ml wasserfreiem Toluol und 5 ml Kohlenstoffdisulfid ergaben in einer Hochdruckapparatur¹²) bei 50°C und 9000 bar nach 20 h Reaktionszeit, Entfernen der flüchtigen Anteile und Anreiben des Rückstandes mit Ether 0.28 g (80%) 2a.

¹) III. Mittel.: G. Ege und K. Gilbert, Chem. Ber. 112, 3166 (1979).

²) R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 633 (1963).

³) K. B. Sukumaran, C. S. Angadiyavar und M. V. George, Tetrahedron 28, 3987 (1972).

⁴) Th. Kaufmann und R. Eidenschink, Chem. Ber. 110, 651 (1977).

⁵) V. Nair und K. H. Kim, J. Org. Chem. 40, 134 (1975).

⁶) E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter, Chem. Ber. 110, 820 (1977).

⁷) H. D. Hartzler, J. Am. Chem. Soc. 92, 1412 (1970).

⁸) J. Nakayama, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1975, 525; Synthesis 1975, 38.

⁹) H. Plieninger, C.-C. Heuck und R. Bühler, Tetrahedron 28, 73 (1972).

¹⁰) G. Ege, Tetrahedron Lett. 1963, 1667.

¹¹) H. Dürr, W. Schmidt und R. Sergio, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1132.

¹²) D. v. d. Brück, R. Bühler, C.-C. Heuck, H. Plieninger, K. E. Weale, J. Westphal und D. Wild, Chem.-Ztg. 94, 183 (1970).

- ¹³⁾ Hierdurch wird das Vorliegen eines Bicyclobutansystems ausgeschlossen, vgl. *M. Sakai, H. Yamaguchi, H. H. Westberg* und *S. Masamune*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1043 (1971); *L. A. Paquette, S. E. Wilson* und *R. P. Henzel*, ebenda **93**, 1288 (1971).
- ¹⁴⁾ *H. Irrgartinger*, *Chem. Ber.* **106**, 751 (1973).
- ¹⁵⁾ *J. P. Declerc, G. Germain, P. Main* und *M. M. Woolfson*, *Acta Crystallogr., Sect. A* **29**, 231 (1973).
- ¹⁶⁾ Zur thermischen Bildung von Vinylcarbenen aus Cyclopropenen: *H. D. Hartzler*, in *Carbenes* (Hrsg. *R. A. Moss* und *M. Jones jr.*), Vol. II, S. 61 und 87, J. Wiley, New York 1975; *C. Wentrup*, *Top. Curr. Chem. (Fortschr. Chem. Forsch.)* **62**, 184 (1976).
- ¹⁷⁾ Ein Kontrollvergleich mit dem Cyclopropen **1a** unter den Bedingungen des Hochdruckversuchs in Abwesenheit von Kohlenstoffdisulfid ergab als Folgeprodukt des Vinylcarbens **3** in einer Ausbeute von 40% den 2*H*-Cyclopenta[*jk*]fluoren-1,2-dicarbonsäure-dimethylester neben 60% zurückgewonnenem **1a**; vgl. *P. Luger, Ch. Tuchscherer, M. Große* und *D. Rewicki*, *Chem. Ber.* **109**, 2596 (1976).

[249/80]