

Untersuchungen über das Benzothiiren

Herbert Meier*, Ursula Konnerth, Sylvia Graw und Toni Echter

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
J.-J. Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz

Eingegangen am 15. März 1983

Thermolyse und Photolyse von 1,2,3-Benzothiadiazol **10c** liefern die Produkte **11c–15c**. Mit Hilfe der ^{13}C -Markierungstechnik wird gezeigt, daß dabei kein intermediäres Benzothiiren **1c** gebildet wird. Isotopomere Reaktionsprodukte gehen auf H-Verschiebungen zurück. Durch elektronenziehende Estergruppen in 6-Position wird der Ringschluß zu den substituierten Benzothiirenen **1d, e** zwar nicht bei der Thermolyse, wohl aber bei der photochemischen Reaktionsführung ermöglicht. Zum Nachweis dient eine eingehende Untersuchung der bei Thermolyse, Photolyse und auf einem unabhängigen Weg erhaltenen Disulfide **14d, e** bzw. **14d', e'** und **14d'', e''**. Die vorliegenden Ergebnisse basieren auf ^{13}C - und ^1H -NMR-Messungen. Zur eindeutigen Signalzuordnung wurden Deuterierungen und heteronucleare Doppelresonanzen herangezogen.

Investigations on Benzothiirene

Thermolysis and photolysis of 1,2,3-benzothiadiazole **10c** furnish the products **11c–15c**. ^{13}C -labelling experiments demonstrate that an intermediate benzothiirene **1c** is not formed. Isotopomeric reaction products are due to H-shifts. Electron withdrawing ester groups in 6-position enable the ring closure to the substituted benzothiirenes **1d, e** on the photochemical but not on the thermal route. A proof is given by an extensive study of the disulfides **14d, e**, **14d', e'**, and **14d'', e''**, generated in the thermolysis, photolysis and by an independent procedure. The results are based on ^{13}C and ^1H NMR measurements. Unequivocal signal correlations were made by deuterations and heteronuclear double resonances.

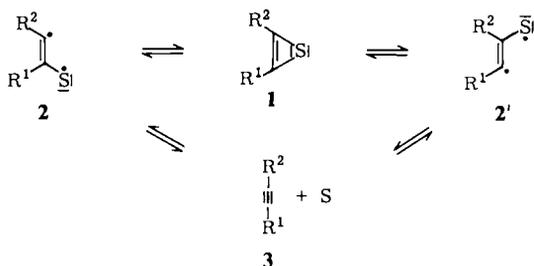
Problematik

Das 4π -Elektronensystem Thiiren **1** ist mit seinem antiaromatischen Charakter Gegenstand zahlreicher theoretischer^{1–5)} und experimenteller^{6–42)} Arbeiten. Da es nicht gelingt, Thiirene unter normalen Bedingungen zu isolieren, ist man bei ihrem Nachweis auf indirekte Methoden angewiesen. Von besonderem Interesse ist dabei die Ring-Ketten-Valenzisomerie $2 \rightleftharpoons 1 \rightleftharpoons 2'$ ⁴⁰⁾. Die offenen Formen **2** bzw. **2'** haben diradikalischen Charakter⁴³⁾, wobei eine gewisse Polarisierung in Richtung auf einen 1,3-Dipol mit dem Schwefel als negativem Ende anzunehmen ist. Obwohl der Grundzustand von **2/2'** ein Triplettzustand ist⁴⁴⁾, muß man bei fast allen experimentellen Zugängen eine Äquilibrierung im Singulettniveau voraussetzen.

Aus den isomeren Diradikalen **2** und **2'** ($R^1 \neq R^2$) können – aber müssen nicht – isomere Produkte entstehen. Bekannte Ausnahmen sind die Umlagerung zu Thioketenen und die Dimerisierung zu 1,3-Dithiolen¹⁶⁾. Bei gleichen Resten ($R^1 = R^2$) hat man eine Automerisierung und die 1,2-Schwefelverschiebung läßt sich grundsätzlich nur

durch die Isotopenmarkierung eines Kohlenstoffs beweisen. Dazu können alle Folgeprozesse von **2** und **2'** herangezogen werden, bei denen der Schwefel im Molekül bleibt.

Schema 1



Die Aufklärung von isomeren Reaktionsprodukten oder von Isotopomeren, die auf **2** bzw. **2'** zurückgehen, ist nur dann ein schlüssiger Beweis für eine 1,2-Schwefelverschiebung über das Thiiren **1**, wenn der Eliminierungs-Additions-Mechanismus über das Alkin **3** ausgeschlossen werden kann. Dieser Punkt hat bei vielen experimentellen Arbeiten, bei denen intermediäre Thiirene postuliert werden, nicht die erforderliche Beachtung gefunden – und das, obwohl häufig Schwefelabspaltungen beobachtet werden und andererseits auch bekannt ist, daß sich atomarer Schwefel an Acetylene addieren kann⁶⁾. Der Weg über **3** ist bei thermischen und photochemischen Prozessen, ja selbst beim Arbeiten in einer Matrix bei tiefen Temperaturen in Betracht zu ziehen.

Die theoretischen Arbeiten¹⁻⁵⁾ stimmen darin überein, daß das Thiiren **1** in einem relativen Minimum der S_0 -Energiehyperfläche angesiedelt ist, also eine echte Zwischenstufe darstellt und nicht einen Übergangszustand. Die Untersuchungen der Gleichgewichte $2 \rightleftharpoons 1 \rightleftharpoons 2'$ können darüber nichts aussagen⁴¹⁾. Direkte Abfangreaktionen für **1** gibt es nicht⁴⁵⁾. Es bleibt lediglich der spektroskopische Nachweis von in der Matrix isolierten Thiirenen. Diese Technik, die von *Krantz*^{12,14,15,24,28,29,42)} und später vor allem von der Arbeitsgruppe von *Strausz*^{4,25,26,30,31,38)} angewandt wurde, führte zwar auch zu gewissen Kontroversen⁴⁶⁾, trotzdem kann man davon ausgehen, daß Thiirene mit Hilfe der Matrixisolierung bei Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunkts zugänglich sind.

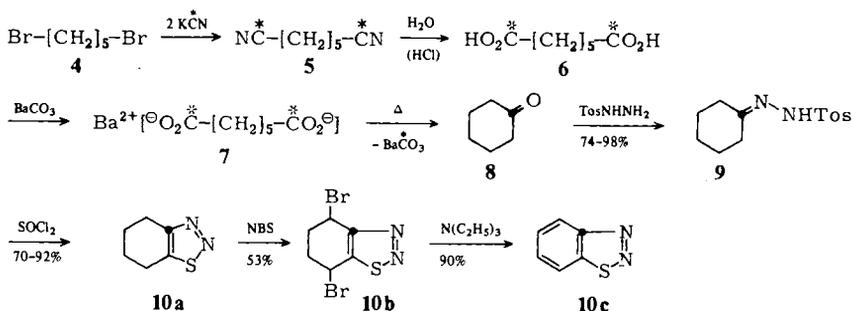
Ein besonders umstrittenes Problem ist das Benzothiiren **1c**. Aufgrund einer Matrixphotolyse wurde die Bildung von **1c**, wenn auch in geringem Umfang, vermutet²⁵⁾. Die Experimente von *Cadogan* et al.¹¹⁾ und *Roberts* et al.^{20,36)} sprechen ebenfalls dafür, die Arbeiten von *Benati* et al.¹⁹⁾ und unsere eigenen Vorversuche³⁵⁾ dagegen. Wir haben daher eine umfangreiche Untersuchung dieser Problematik durchgeführt und insbesondere den möglicherweise entscheidenden Einfluß von Reaktionsbedingungen und Substitutionsgrad studiert.

¹³C-Markierung

Es gibt eine Reihe von experimentellen Zugängen^{6,7,11,18,30,42)} zu den Gleichgewichten $2 \rightleftharpoons 1 \rightleftharpoons 2'$; am besten bewährt sich im allgemeinen die Cycloeliminierung von molekularem Stickstoff aus 1,2,3-Thiadiazolen. Für das Benzothiiren **1c** wurde ebenfalls

dieser Zugang gewählt. Die Symmetrie erfordert hier die Einführung einer Isotopenmarkierung. [3a- ^{13}C]-1,2,3-Benzothiadiazol **10c** ist aus Kalium- ^{13}C -Cyanid in einer achtstufigen Synthese zugänglich (Schema 2).

Schema 2



• = ^{13}C , Endmarkierungsgrad 63%

Der Weg bis zum [1- ^{13}C]Cyclohexanon (**8**) wurde in anderem Zusammenhang beschrieben⁴⁷). Die Bildung von 4,5,6,7-Tetrahydro-[3a- ^{13}C]-1,2,3-benzothiadiazol (**10a**) erfolgt wie im unmarkierten Fall⁴⁸). Die Aromatisierung des Sechsrings wird durch Wohl-Ziegler-Bromierung und Dehydrobromierung mit Triethylamin erreicht⁴⁹).

Zur Identifizierung von **10c** wurden IR-, NMR- und Massenspektren mit authentischen Aufnahmen der unmarkierten Verbindung verglichen. Dabei lassen sich zusätzliche Informationen über C-C-Kopplungen (vgl. Tab. 1) und den massenspektroskopischen Zerfall gewinnen.

Im ersten Schritt spalten die Molekülonen von **10c** N₂ ab. Das Fragment C₆H₄⁺ liefert den 100%-Peak. Es zeigt keine Neigung, unter Eliminierung von Schwefel die Radikationen des Dehydrobenzols C₆H₄⁺ zu bilden und auch nur wenig Neigung, sich in das entsprechende Thiokeiten, das Fulven-6-thion umzulagern⁵⁰). Statt dessen werden aus dem ursprünglichen Sechsring die Fragmente $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$, $^{12}\text{C}_3\text{H}_3$ und $^{12}\text{C}_4\text{H}_2$ herausgespalten. In der markierten Verbindung sind es $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ / $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_2$, $^{12}\text{C}_3\text{H}_3$ / $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_2\text{H}_3$ und $^{12}\text{C}_4\text{H}_2$ / $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_3\text{H}_2$. Bei den C₂- und den C₃-Bruchstücken ist das Verhältnis jeweils ungefähr 3/2 und beim C₄-Fragment rund 1/2, d. h. die Markierungsposition wird im Vergleich zu den statistischen Verhältnissen bevorzugt eliminiert.

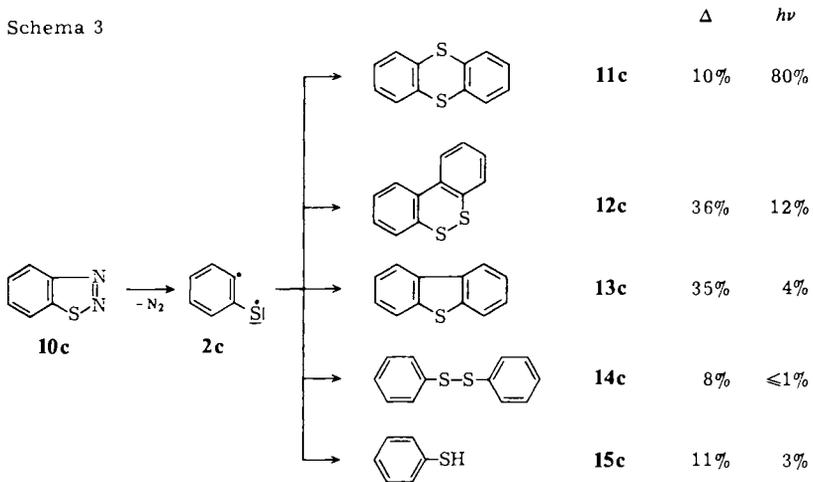
Fragmentierung von 1,2,3-Benzothiadiazol

Bei der Thermolyse von 1,2,3-Benzothiadiazol (**10c**) in reiner Phase wird als einziges niedermolekulares Produkt Thianthren (**11c**) gefunden⁵¹). Die Reaktion in Diglycol bei 240°C führt dagegen zu einer Reihe von Konkurrenzprozessen^{16,35}). Die gefundene Produktverteilung ist in Schema 3 angegeben (Gesamtausbeute 88%).

Neben den Dimerisierungsprodukten Thianthren (**11c**) und Dibenzo[*c,e*][1,2]dithien (**12c**) entstehen Dibenzothiophen (**13c**), Diphenyldisulfid (**14c**) und Thiophenol (**15c**). Die Dimerisierung ist als Prozeß **2c** + **2c** oder als Angriff von **2c** auf **10c** anzusehen. Die Bildung von **14c** und **15c** setzt eine H-Abstraktion aus dem Medium voraus. Die

Reaktionsbedingungen (Konzentration, Reaktionszeit, etc.) haben dabei einen großen Einfluß. So ist z.B. **13c** ein Sekundärprodukt aus **12c**, wie ein Kontrolleexperiment zeigt. Mit zunehmender Reaktionszeit ändert sich die Produktverteilung also zu Gunsten von **13c**. Eine Umlagerung von **2c** unter Ringverengung¹⁶⁾ tritt hier nicht auf; sie wird dagegen unter Blitzpyrolysebedingungen beobachtet.^{52,53)}

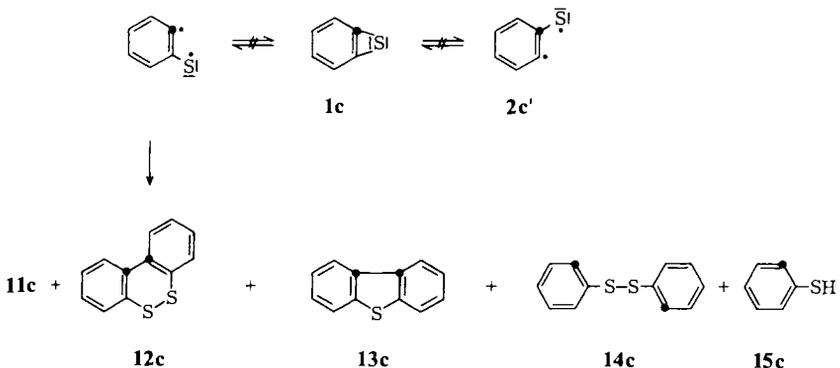
Schema 3



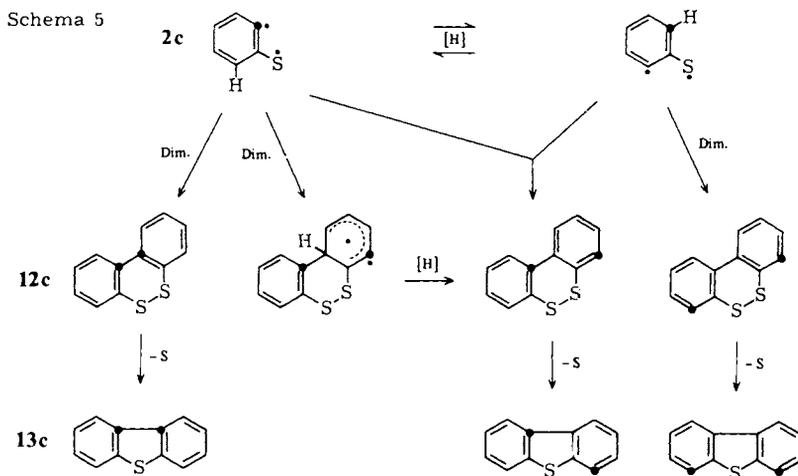
Die Photolyse⁵⁴⁾ von 1,2,3-Benzothiadiazol (**10c**) in Benzol liefert prinzipiell dieselben Produkte, allerdings überwiegt sehr stark das Thianthren (**11c**) (Schema 3). **10c** zeigt im UV-Spektrum zwei Absorptionsmaxima bei 255 und 308 nm. Die Einstrahlung in die längerwellige Bande bewirkt eine nur wenig effiziente Photoreaktion; es bewährt sich daher, mit einem Vycorfilter ($\lambda \geq 230$ nm) zu arbeiten (vgl. Abb. 2).

Zur Untersuchung der Markierungspositionen wurden ¹³C-Spektren der Thermolysate und Photolysate aufgenommen. Die thermische Variante führt zu dem Ergebnis, daß ausschließlich das Primärfragment **2c** für die Produktbildung verantwortlich ist. Eine 1,2-Schwefelverschiebung über die Benzothiirenstufe findet nicht statt.

Schema 4



Bei **11c** läßt sich infolge der chemischen Äquivalenz der quartären C-Atome nicht zwischen [4a- ^{13}C , 9a- ^{13}C]Thianthren und [4a- ^{13}C , 5a- ^{13}C]Thianthren unterscheiden. Überraschenderweise findet man jedoch außer den in Schema 4 eingezeichneten Markierungspositionen noch ^{13}C -Anreicherungen an H-tragenden C-Atomen. In einem Experiment mit verlängerter Pyrolysezeit, bei dem **13c** als Hauptprodukt entsteht, läßt sich ein Ablauf nach Schema 5 feststellen.



Dabei bleibt offen, ob sich die Zwischenstufe **2c** vor oder während der Dimerisierung durch eine H-Verschiebung isomerisiert (Schema 5), oder ob das Primärfragment **2c** ein 1,2,3-Benzothiadiazolmolekül angreift und dann erst Stickstoffeliminierung und H-Verschiebung eintreten. Eine Untersuchung der ^{13}C , ^{13}C -Kopplungen bei höchst erreichbarer Auflösung sollte weitere Informationen liefern. Auch in **11c** befindet sich ein geringer Teil der Markierung in der H-tragenden 1-Position. Kern-Overhauser-Effekt und unterschiedliche Relaxation erlauben keine exakten quantitativen Angaben über das Isotopen-Scrambling.

Die Verfolgung der Markierungsposition bei der Photolyse ist wesentlich schwieriger, da zu 80% Thianthren (**11c**) entsteht, das sich dafür nicht eignet. Anhand von **12c** kann man im ^{13}C -Spektrum dieselbe Markierung feststellen wie bei der Thermolyse, also keine Beteiligung eines intermediären Benzothiirens. Während aber bei der Thermolyse eine durch das Signal-Rausch-Verhältnis gegebene Fehlergrenze von ca. 2% erreicht wird, liegt die Fehlergrenze im Photolyseexperiment bei rund 9%; d.h. eine 1,2-Schwefelverschiebung, die zu weniger als 10% abläuft, läßt sich nicht mehr erkennen (10% des Anteils von **12c** entsprechen einer relativen Ausbeute von 1.2% und einer absoluten Ausbeute von weniger als 1%, da die Gesamtausbeute rund 70% beträgt).

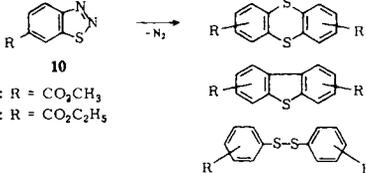
Damit steht fest, daß die thermische und die photochemische Benzothiirenbildung unter der Nachweisgrenze liegen. Das 4 π -System Thiiren wird also durch die Anellierung eines Benzolrings keinesfalls begünstigt. Wie schon bei der Anellierung eines gesättigten Sechsrings²²⁾ wird der Dreiringeschluß aus sterischen Gründen erschwert. Die für das unsubstituierte Thiiren durchgeführten Geometrieoptimierungen^{1,4,5)} ergeben CCH-

Winkel von 148 – 161°. Solche Winkel sind bei der Anellierung kleiner oder mittlerer Ringe nicht zu realisieren, d. h. man muß bei diesen bicyclischen Systemen mit einer zusätzlichen Gerüstspannung rechnen.

Fragmentierung von 1,2,3-Benzothiadiazol-6-carbonsäureestern

Nach den Arbeiten von *Benati* et al.¹⁹⁾ und *Roberts* et al.^{20,36)} stellt sich nun die Frage, inwieweit bei substituierten 1,2,3-Benzothiadiazolen die Bildung von isomeren Thianthrenen, Dibenzothiophenen etc. auf die 1,2-Schwefelverschiebung oder auf die neu gefundene H-Verschiebung zurückgeht. Zur eingehenden Untersuchung haben wir die 1,2,3-Benzothiadiazol-6-carbonsäure-alkylester **10d** und **10e** gewählt, die nach Literaturangaben⁵⁵⁾ hergestellt wurden. Die Thermolyse in reiner Phase bei 240°C führt im wesentlichen zu den 2,7-Thianthrendicarbonsäure-dialkylestern **11d,e**, den 3,7-Dibenzothiophendicarbonsäure-dialkylestern **13d,e** und den 3,3'-Dithiobis(benzoesäure-alkylestern) **14d,e** (Schema 6). Dabei ist zu vermuten, daß der ursprüngliche Anteil an Thiophenolen bei der Aufarbeitung in Disulfide übergeht. Die Gesamtausbeute beträgt ca. 60%. Im Verhalten von Methylester **10d** und Ethylester **10e** gibt es praktisch keine Unterschiede.

Schema 6

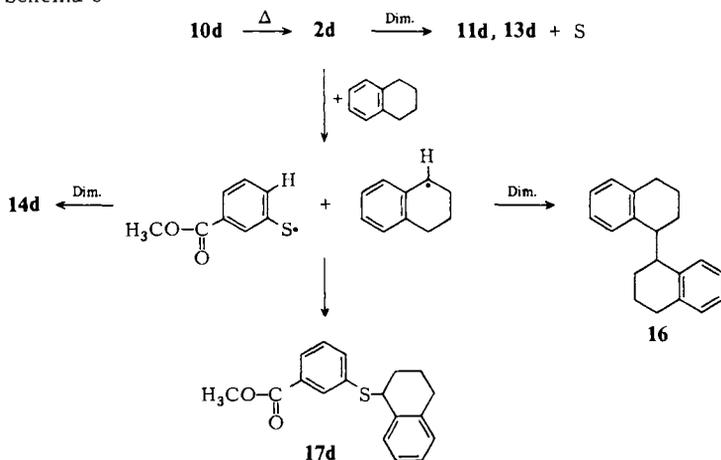
Medium Bedingungen Ausgangsverb. 10	rein 240°C d,e	Δ Tetralin 207°C d	Sulfolan 285°C e	$h\nu$ Toluol $\lambda \geq 230$ nm d	Ether $\lambda \geq 230$ nm e
 <p>10 d: R = CO₂CH₃ e: R = CO₂C₂H₅</p>	11	33	2	29	33
	13	11	65	10	7
	14	56	33	61	60

Die Zahl der theoretischen Isomeren beträgt bei **11** und **14** jeweils sechs und bei **13** zehn. Um dem Problem der H-Verschiebung weitgehend aus dem Weg zu gehen, wurde speziell die Disulfidfraktion **14** auf Isomere untersucht. Bei der reduktiven Dimerisierung zu **14d,e** spielt die H-Verschiebung keine Rolle, weil die C-Radikalstelle jeweils durch H-Abstraktion abgesättigt wird. Wenn die H-Verschiebung im Anschluß an die S-Verschiebung erfolgt, dann führt das zur Automerisierung von **2d',e'** und es resultieren die isomeren Disulfide **14d',e'** und **14d'',e''**. Lediglich die Sequenz H-Verschiebung/S-Verschiebung/reduktive Dimerisierung würde zu weiteren isomeren Disulfiden **14** führen. Ein solcher Prozeß findet, wie sich herausstellte, nicht statt (Schema 7).

Setzt man voraus, daß die Reaktivität der Diradikale **2d,e** und ihrer Isomeren praktisch gleich groß ist, dann entscheidet die Gleichgewichtslage über das Produktverhältnis. Die Abb. 1 veranschaulicht die Produktverteilung der drei möglichen Disulfide als Funktion des durch 1,2-S-Verschiebung entstandenen Anteils von **2d',e'**. Zum Vergleich ist daneben noch die Produktverteilung der beiden möglichen Thianthrenisomeren **11d,e** (2,7-Thianthrendicarbonsäure-dialkylester) und **11d',e'** (2,8-Thianthrendi-

Die Auswertung der Thermolyse in reiner Phase führt zu dem Ergebnis, daß lediglich **14d,e** vorliegt. Eine 1,2-Schwefelverschiebung über die Benzothiirenstufe **1d,e** findet nicht statt. Der mit Hilfe der ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektroskopie geführte Nachweis hat eine Fehlergrenze von unter 4%. Zur Bestimmung der Nachweisgenauigkeit wurden die Meßlösungen mit zugewogenen Mengen der unabhängig synthetisierten Isomeren versetzt und wieder gemessen. Zu demselben Ergebnis gelangten wir bei Thermolysen in dem von *Roberts* et al.³⁶⁾ verwendeten Medium Tetralin und in Sulfolan. Tetralin hat den Nachteil, daß seine Siedetemperatur von 207 °C nur eine recht langsame Thermolyse gestattet. Nach 4 Tagen unter Rückfluß ist gerade die Hälfte von **10d** zersetzt. Tetralin ist zwar ein guter Wasserstofflieferant, aber andererseits greift es auch direkt in die Reaktion ein.

Schema 8



Absolute Ausbeuten: **10d** (50%), **11d** (8%), **13d** (3%), **14d** (14%), **17d** (22%)

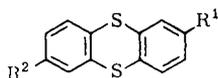
11d, **13d** und **14d** entstehen in dem in Schema 6 angegebenen Verhältnis, Hauptprodukt ist allerdings das Addukt **17d**. Die Abwesenheit von *p*-Isomeren, auch bei **17d**, zeigt erneut an, daß keine Schwefelverschiebung stattfindet. In Gegenwart von Wasser Spuren und Luftsauerstoff bilden die Tetralyl-Radikale zusätzlich α -Tetralol bzw. α -Tetralon.

Wesentlich weniger komplex ist das Thermolyseverhalten in Sulfolan als weitgehend inertem Solvens. Die Stickstoff-Eliminierung ist um einen Faktor ≈ 300 schneller. Die Komponenten **11e**, **13e** und **14e** entstehen aus **10e** in einem Verhältnis von 2:65:33. Das Schema 6 verdeutlicht den Einfluß des Mediums auf die Produktverteilung. Die Isomeren **14e'** und **14e''** sind wiederum nicht im Produktgemisch enthalten. Die Reaktion ist so homogen, daß die Nachweisgrenze bezogen auf den Gesamtprozeß unter 0,5% liegt.

Schließlich haben wir Diglycol als Thermolysemedium getestet. Bei 245 °C schreitet die Zersetzung von **10e** relativ schnell fort. Der Nachteil dieses Mediums ist jedoch eine

teilweise Umesterung. Die in Schema 9 aufgeführten Verbindungen wurden isoliert (Gesamtausbeute 76%).

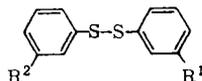
Schema 9



11e: $R^1 = R^2 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (15%)

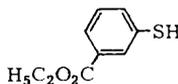
11f: $R^1 = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$
 $R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (20%)

11g: $R^1 = R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Spur)



14f (27%)

$R^1 = R^2 = \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



15e (14%)

In Übereinstimmung mit den anderen Thermolyseexperimenten gibt es auch hier keinerlei Anhaltspunkte für ein intermediäres Benzothiiren. Die Abb. 2 zeigt die UV-Absorption von **10c, d, e**. Die Substitution durch Estergruppen bewirkt eine bathochrome Verschiebung und eine Intensitätserhöhung. Beide Effekte ändern nichts an der Tatsache, daß der längstwellige Elektronenübergang nur eine mäßige Photoreaktivität zeigt. Erhöhte Belichtungszeiten sind jedoch im Hinblick auf Sekundärreaktionen zu vermeiden. Das Arbeiten mit einem Pyrexfilter ($\lambda \geq 290 \text{ nm}$), das die selektive Einstrahlung in die längstwellige Bande gestattet (vgl. Abb. 2), bewährt sich nicht; man nimmt besser ein Vycor-Kantenfilter ($\lambda \geq 230 \text{ nm}$). In den Medien Toluol und Ether ist die Eigenabsorption dann in Kauf zu nehmen. (Die durchlässigeren Solventien Methanol, Ethanol, Hexan und Cyclohexan haben zu schlechte Lösungseigenschaften für die hier durchgeführten Photolysen, so daß störende Lampenbeschläge auftreten.) Die erhaltenen Produktverteilungen sind in Schema 6 zu finden. Im Gegensatz zu Ether ist Toluol weit weniger inert; es treten zusätzliche Produkte mit dem Tolyrest auf. Da ihr Anteil gering ist, wurde auf eine nähere Untersuchung verzichtet. Wichtig ist jedoch in diesem Zusammenhang, daß durch das Medium keine Triplet-Photoreaktion induziert wird.

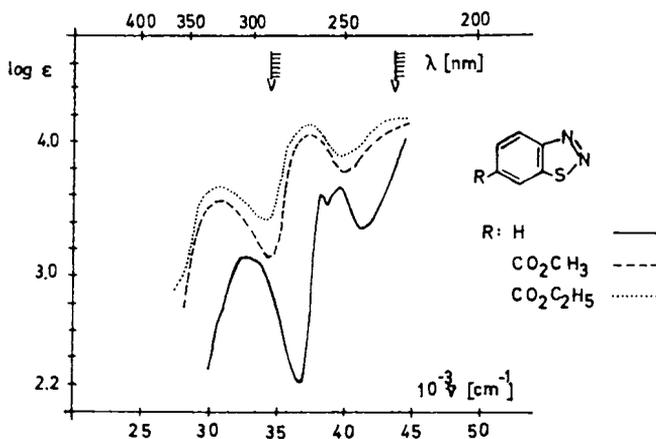
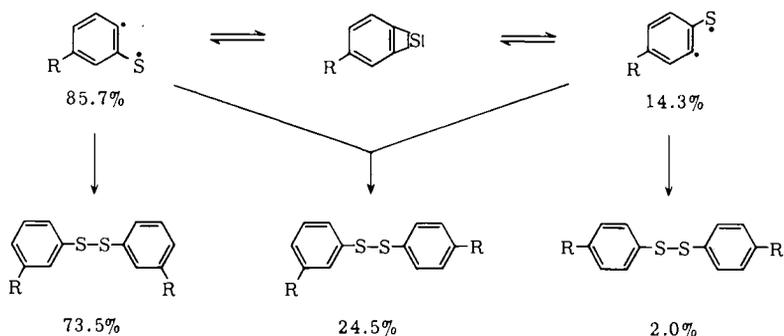


Abb. 2. UV-Absorption der Benzothiadiazole **10c, d, e** (gemessen in CH_2Cl_2)

Die eingehende Untersuchung der Disulfidfraktion mit Hilfe der ^{13}C - und ^1H -Resonanz zeigt nun im Unterschied zur Thermolyse die Anwesenheit der drei Isomeren **14d,e**, **14d',e'** und **14d'',e''**. Das ^1H -NMR-spektroskopisch erhaltene Verhältnis stimmt für beide Ester innerhalb der Fehlergrenze überein. Anhand der in Abb. 1 dargestellten Verteilungsfunktionen ergibt sich für das valenzisomere Gleichgewicht **2d,e** \rightleftharpoons **1d,e** \rightleftharpoons **2d',e'** eine 1,2-Schwefelverschiebung von $\approx 14\%$. Wäre die Öffnung des Benzothiirens **1d,e** nach beiden Seiten gleich wahrscheinlich, dann hätte man 28 – 29% Thiirenbildung. Darüber ließe sich jedoch nur eine eindeutige Aussage treffen, wenn man einen zweiten, unabhängigen Eingang nach **2d',e'** hätte⁴⁰; in jedem Fall stellt der Zahlenwert 14% eine untere Grenze für die Benzothiirenbildung dar.

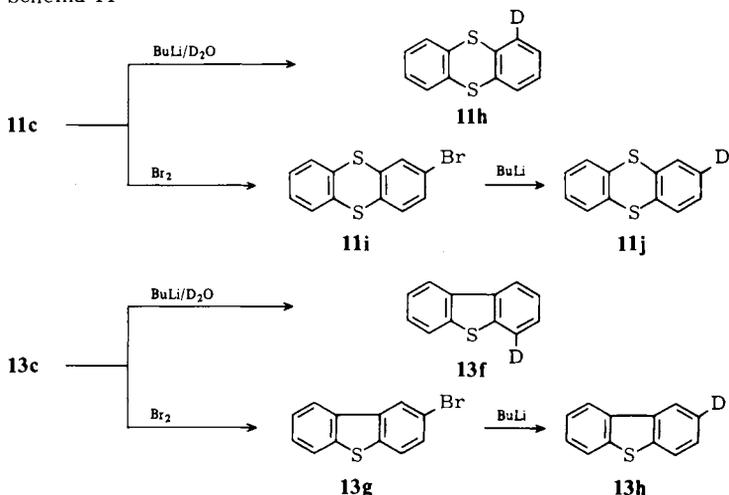
Schema 10



Kernresonanzmessungen und Vergleichssynthesen

Wie im voranstehenden mehrfach ausgeführt ist, stützt sich das Nachweisverfahren für die Bildung bzw. das Ausbleiben von Benzothiirenintermediaten auf ^1H - und

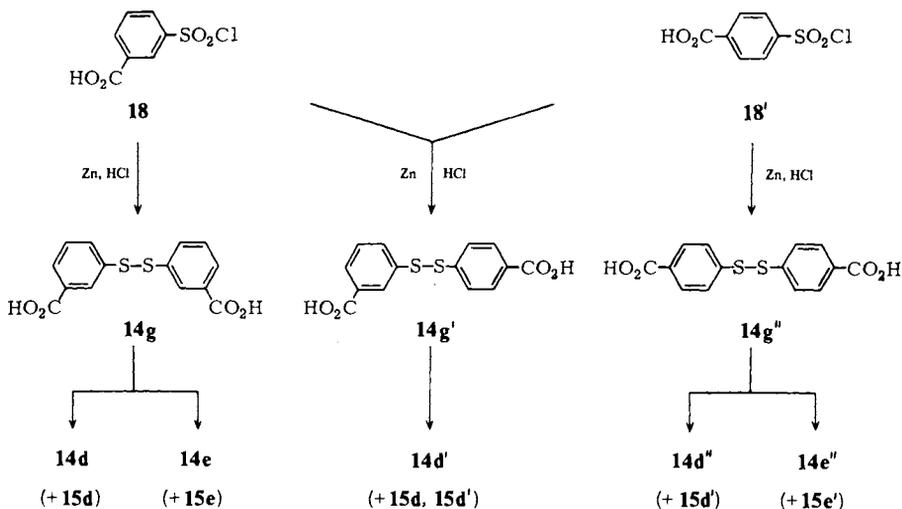
Schema 11



¹³C-NMR-Messungen der Reaktionsprodukte. Dazu war es notwendig, die Absorptionen der diskutierten Verbindung mit ihrer genauen Signalzuordnung zu kennen. Die ¹H-NMR-Daten der wichtigsten Grundkörper **11c**⁵⁶⁾, **13c**⁵⁷⁾ und **14c**⁵⁸⁾ lagen vor, ebenso die ¹³C-Daten von **14c**⁵⁹⁾. Zur eindeutigen Zuordnung der ¹³C-Signale von **11c** und **14c** wurden die deuterierten Verbindungen **11h, j** und **13f, h** hergestellt (Schema 11).

Die Deuterierungen in Nachbarschaft zum Schwefel gelingen dabei direkt über die Zersetzung der Lithiumverbindungen mit D₂O. Zur Deuterierung in 2-Position muß man den Umweg über die 2-Bromderivate **11i**⁶³⁾ und **13g**⁶⁴⁾ gehen.

Schema 12



Tab. 1. ¹³C- und ¹H-NMR-Daten der 1,2,3-Thiadiazole **10a-e** (δ-Werte gemessen in CDCl₃, bez. auf TMS als int. Standard)

Verb. 10	C-3a	C-7a	C-4/ 4-H	C-5/ 5-H	C-6/ 6-H	C-7/ 7-H	Substituenten	
a	157.8	147.4	23.7 3.15	21.9 1.9	21.7 1.9	22.4 2.95		
b^{a)}	157.1	150.4	39.3 5.96	28.9 2.6	28.1 2.6	36.4 5.76		
c^{b)}	158.0	140.5	123.9 8.60	126.8 7.6	129.0 7.6	118.8 8.06		
d	159.6	140.7	123.7 8.68	127.5 8.27	130.7 -	121.2 8.81	165.8 (CO)	52.7 (OCH ₃) 4.01
e	159.6	140.7	123.6 8.62	127.5 8.22	131.0 -	123.6 8.77	165.2 (CO) 14.1 (CH ₃)	61.8 (OCH ₂) 4.43

a) ¹J_{4,3a} = 54.3 Hz, ¹J_{7a,3a} = 63.0 Hz, ²J_{5,3a} = 3.4 Hz, ²J_{7,3a} = 3.4 Hz. - b) ¹J_{4,3a} = 65.4 Hz, ¹J_{7a,3a} = 53.7 Hz.

Tab. 2. ^{13}C -Daten der Thianthrene **11c-e, h-j** (δ -Werte gemessen in CDCl_3 , bez. auf TMS als int. Standard)

Verb. 11	C-4a	C-10a	C-1	C-2	C-3	C-4	übrige C-Atome
c	135.5	135.5	128.7	127.6	127.6	128.7	
h	135.5	135.4	128.3	127.5	127.6	128.7	135.5 (C-5a) 128.7 (C-6) 127.6 (C-7) 127.6 (C-8) 128.7 (C-9) 135.5 (C-9a)
j	135.5	135.5	128.6	127.3	127.5	128.7	135.5 (C-5a) 128.7 (C-6) 127.7 (C-7) 127.7 (C-8) 128.8 (C-9) 135.5 (C-9a)
i	134.6	137.6	131.1	121.5	130.5	129.6	135.1/135.3 (C-5a, 9a) 128.7 (C-6) 128.7 (C-9) 127.6/127.9 (C-7, 8)
d	140.5	134.6	129.5	130.0	128.9	128.4	52.3 (OCH_3) 165.8 (CO)
e	140.4	134.6	129.4	130.3	128.9	128.4	14.3 (CH_3) 61.3 (OCH_2) 165.3 (CO)

Tab. 3. ^{13}C -Daten der Dibenzothiophene **13c, f-h** (δ -Werte gemessen in CDCl_3 , bez. auf TMS als int. Standard)

Verb. 13	C-4a	C-9b	C-1	C-2	C-3	C-4	übrige C-Atome
c	139.3	135.5	121.4	124.2	126.5	122.6	
f	139.2	135.5	121.4	124.2	126.4	122.3	139.2 (C-5a) 122.6 (C-6) 126.5 (C-7) 124.4 (C-8) 121.3 (C-9) 135.4 (C-9a)
g	137.9	137.9	124.5*	118.2	129.4	123.9*	139.8 (C-5a) 134.2 (C-9a) 122.7 (C-6) 127.2 (C-7) 124.4 (C-8) 121.6 (C-9)
h	139.3	135.5	121.3	123.9	126.4	122.6	139.3 (C-5a) 122.6 (C-6) 126.5 (C-7) 124.4 (C-8) 121.4 (C-9) 135.5 (C-9a)

* Evtl. zu vertauschen.

Tab. 4. ¹³C- und ¹H-Verschiebungen von **14c**, **d**, **d'**, **d''**, **e**, **e'** in CDCl₃ und **14g**, **g'**, **g''** in D₆DMSO (δ-Werte bez. auf TMS als int. Standard; die Nummerierung der C-Atome orientiert sich am Diphenylsulfid und stimmt daher nicht mit der Zählweise der Nomenklatur der Dithiodibenzoesäuren und ihrer Derivate überein)

Verbindungen 14 R, R'	C-1(°)	C-2(°)	C-3(°)	C-4(°)	C-5(°)	C-6(°)	Substituenten
	¹³ C						
	¹ H						
c H, H	137.0	127.4	128.9	127.0	128.9	127.4	
	—	7.50	7.28	7.20	7.28	7.50	
g 3-CO ₂ H, 3'-CO ₂ H	136.3	129.8	132.1	127.5	128.5	131.3	164.4 (CO)
	—	8.05	—	7.84	7.52	7.75	
d 3-CO ₂ CH ₃ , 3'-CO ₂ CH ₃	137.1	128.9	130.9	128.4*	128.2*	131.5	165.7 (CO), 52.0/3.86 (OCH ₃)
	—	8.16	—	7.88	7.36	7.67	
e 3-CO ₂ C ₂ H ₅ , 3'-CO ₂ C ₂ H ₅	136.6	128.5	130.9	128.0*	127.8*	131.0	164.6 (CO)
	—	8.16	—	7.90	7.36	7.67	60.4/4.36 (OCH ₂), 13.6/1.37 (CH ₃)
g'' 4-CO ₂ H, 4'-CO ₂ H	140.7	126.1	130.1	129.7	130.1	126.1	166.4 (CO)
	—	7.61	7.91	—	7.91	7.61	
d'' 4-CO ₂ CH ₃ , 4'-CO ₂ CH ₃	142.1	126.0	130.3	128.9	130.3	126.0	166.3 (CO), 52.1/3.83 (OCH ₃)
	—	7.45	7.90	—	7.90	7.45	
e'' 4-CO ₂ C ₂ H ₅ , 4'-CO ₂ C ₂ H ₅	141.8	125.9	130.1	129.1	130.1	125.9	165.7 (CO)
	—	7.51	7.97	—	7.97	7.51	60.9/4.35 (OCH ₂), 14.1/1.34 (CH ₃)
g' 3-CO ₂ H,	136.2	129.7	132.1	127.5	128.4	131.2	165.5 (CO)
	—	8.04	—	7.83	7.53	7.76	
4'-CO ₂ H	141.0	126.0	130.2	129.7	130.2	126.0	166.3 (CO)
	—	7.64	7.92	—	7.92	7.64	
d' 3-CO ₂ CH ₃ ,	137.4	128.8	131.3	128.6	128.6	131.9	166.3 (CO)
	—	8.14	—	7.87	7.36	7.64	166.2 (CO)
4'-CO ₂ CH ₃	142.5	126.3	130.2	129.2	130.2	126.3	52.2/3.87 (OCH ₃)
	—	7.49	7.94	—	7.94	7.49	52.1/3.87 (OCH ₃)

* Evtl. zu vertauschen.

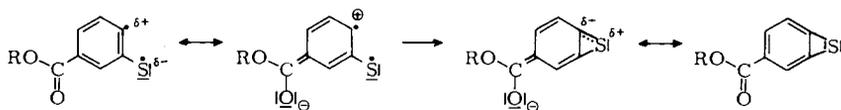
Die für die Benzothiirenuntersuchung wichtigsten Produkte, die Disulfide **14**, wurden außerdem auf einem unabhängigen Syntheseweg hergestellt. Die aus Tosylchlorid bzw. Benzoesäure erhaltenen Sulfonsäurechloride **18** und **18'** können mit Zink und Salzsäure zu **14g** bzw. **14g''** reduziert werden^{65,66}. Zur Vermeidung der Thiophenolbildung arbeitet man an der Luft, bzw. in Gegenwart von FeCl_3 . Mit derselben Methode ist auch das „gemischte“ Disulfid **14g'** zugänglich. Bei den Veresterungen mit Methanol zu **14d, d', d''** und Ethanol zu **14e** und **14e''** können als Nebenprodukte wieder die Thiophenole **15** auftreten (Schema 12).

Die wichtigsten Kernresonanzdaten der Substanzklassen **10**, **11**, **13** und **14** sind zum Vergleich in den Tabellen 1 – 4 zusammengefaßt. Die Signalzuordnungen stützen sich auf Isotopenmarkierungen, heteronucleare Doppelresonanzen, Inkrementsysteme zur Abschätzung der chemischen Verschiebungen und Auswertungen der Kopplungskonstanten.

Schlußbetrachtung

Die Markierungsexperimente zur Untersuchung der intermediären Existenz von Benzothiiren **1c** zeigen, daß **1c** bei der thermischen oder photochemischen N_2 -Eliminierung aus 1,2,3-Benzothiadiazol **10c** nicht in erkennbarem Umfang gebildet wird. Während also 1,2,3-Thiadiazol selbst und bestimmte in 4- und/oder 5-Stellung substituierte Derivate geeignete Thiirenvorstufen sind, in günstigen Fällen sogar eine fast quantitative³⁹ Thiirenbildung stattfindet, ist bei bicyclischen Thiirenen mit anellierten kleinen oder mittleren Ringen mit Ausnahmen zu rechnen. Die Anellierung eines Benzolkerns begünstigt also nicht das 4π -Elektronensystem wie im Falle von Cyclobutadien/Benzocyclobutadien, sondern verschlechtert aus sterischen Gründen seine Bildungstendenz. Elektronenziehende Substituenten am Benzolring können zwar nichts an den sterischen Verhältnissen ändern, fördern aber offensichtlich die Bildung des Benzothiirens aus elektronischen Gründen. Dieses Argument bezieht sich – wie Schema 13 veranschaulicht – auf den Übergangszustand des Ringschlusses und auf das Benzothiiren selbst.

Schema 13



Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: In CH_2Cl_2 , C. Zeiss DMR 10. – IR-Spektren: In KBr, CCl_4 oder in reiner Form, Perkin-Elmer-Spektrometer 21. – ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren: In CDCl_3 , [*def*- ^{13}C] CDCl_3 *) bzw. CD_3SOCD_3 , TMS als interner Standard, Geräte WP 80, WH 90 und WM 400

*) [*def*- ^{13}C] bedeutet „isotopically deficient“ = abgereichert an ^{13}C .

der Firma Bruker. – Massenspektren: 70 eV Ionisierungsenergie, Gerät MAT 711 A der Fa. Varian. – Schmelz- und Siedepunkte: Unkorrigiert.

Ausgangsverbindungen

4,5,6,7-Tetrahydro-[3a-¹³C]-1,2,3-benzothiadiazol (**10a**), 4,7-Dibrom-4,5,6,7-tetrahydro-[3a-¹³C]-1,2,3-benzothiadiazol (**10b**) und [3a-¹³C]-1,2,3-Benzothiadiazol (**10c**): Ausgehend von 1.0 g (0.015 mol) [¹³C]Kaliumcyanid mit einem Markierungsgrad von 90.0% wurden nach Vorschrift⁴⁷⁾ 496 mg (66%) [1-¹³C]Cyclohexanon (**8**) erhalten. Die gegenüber Lit.⁴⁷⁾ verbesserte Ausbeute geht auf eine Reduzierung der Badtemperatur bei der Pyrolyse **7** → **8** von 360 auf 300 °C bei gleichzeitiger Verlängerung der Reaktionszeit um 1 h zurück.

Die Weiterverarbeitung zu 4,5,6,7-Tetrahydro-[3a-¹³C]-1,2,3-benzothiadiazol (**10a**) kann von Vorschrift⁴⁸⁾ auf den Mikromaßstab übertragen werden, wobei jedoch bei der Ausfällung des Tosylhydrazons **9** eine Verringerung der Ausbeute auf 985 mg (74%) festzustellen ist. Mit 2.5 ml Thionylchlorid erhält man nach 3.5 h Rühren bei Raumtemp. und $\frac{1}{2}$ h bei 50 °C durch Chromatographie an einer Kieselsäule (50 × 1 cm) mit Benzol als Elutionsmittel 361 mg (70%) **10a**. Da für den folgenden Bromierungsschritt ein besonders hoher Reinheitsgrad erforderlich ist, empfiehlt sich eine Destillation in einer Mikroapparatur. Bei Sdp. 51 – 54 °C/4 · 10⁻² Torr gehen 276 mg (54%) **10a** über. Um Substanzverluste in der Apparatur weitgehend zu vermeiden, gibt man anschließend ≈ 140 mg unmarkiertes **10a** in die Destillationsblase und destilliert noch einmal im genannten Siedebereich. Die Gesamtmenge von **10a** erhöht sich dadurch auf 401 mg; der Markierungsgrad erniedrigt sich allerdings auf den massenspektroskopisch bestimmten Wert von 63% ¹³C (zu den ¹H- und ¹³C-NMR-Daten vgl. Tab. 1).

Die Bromierung **10a** → **10b** und die Dehydrobromierung zu **10c** lassen sich von Vorschrift⁴⁹⁾ auf den Mikromaßstab übertragen. Die Rohausbeute an **10c** beträgt 183 mg (bez. auf **10a**: 47%). Eine weitere Reinigung durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Säule 20 × 1 cm, Benzol als Elutionsmittel) liefert 72 mg besonders reines Produkt **10c** vom Schmp. 37 °C und die etwas unreinigte Restfraktion. – Die ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, UV- und MS-Daten sind im theoretischen Teil abgehandelt. Im IR-Spektrum in CCl₄ treten gegenüber der unmarkierten Verbindung einige charakteristische Verschiebungen zu kleineren Wellenzahlen auf. Das gilt besonders für die mittelstarken bis intensiven Banden bei 1453, 1434, 1343 und 1199 cm⁻¹, die bei der unmarkierten Verbindung alle um 5 – 7 cm⁻¹ höhere Wellenzahlen besitzen.

1,2,3-Benzothiadiazol-6-carbonsäure-methylester (**10d**) und 1,2,3-Benzothiadiazol-6-carbonsäure-ethylester (**10e**): Die für **10d** vorhandene Arbeitsvorschrift⁵⁵⁾ läßt sich im Prinzip auf die Darstellung von **10e** übertragen. 16 g (96 mmol) 4-Aminobenzoesäure-ethylester werden in 50 ml Eisessig gegeben und in 60 ml eisgekühltes Schwefelmonochlorid eingerührt. Nach beendeter Zugabe wird 2 h bei Raumtemp. und 2 h bei 60 °C weitergerührt. Dann kühlt man ab, versetzt mit 100 ml Benzol, filtriert den gebildeten Niederschlag ab und wäscht ihn mit viel kaltem Benzol. Trocknung i. Vak. ergibt 24 g eines orangefarbenen Pulvers, das sich oberhalb von 140 °C zersetzt. Ohne weitere Reinigung wird diese sog. Herz-Verbindung in 200 ml konz. Schwefelsäure gelöst und bei 0 °C eine gekühlte Lösung von 13.8 g Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure zugegropft. Die Reaktionstemperatur soll 5 °C nicht überschreiten. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 1 h bei 0 – 5 °C und gießt anschließend das Reaktionsgut auf 500 g zerstoßenes Eis. Nach ca. 1 h extrahiert man mit Dichlormethan, trocknet die organische Phase mit Magnesiumsulfat und filtriert die Lösung über 100 g Kieselgel. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ethanol, dem man gegebenenfalls Aktivkohle zusetzt, isoliert man 10.6 g (53%) farblose Nadeln von **10e**, die bei 81 °C schmelzen. – IR (KBr): 1720, 1280, 1250, 1135, 1015, 765 cm⁻¹. – MS (70 eV): *m/e* = 208 (64%, M⁺), 180 (38), 163 (12), 152 (9), 135 (100), 107 (15), 63 (26).

C₉H₈N₂O₂S (208.2) Ber. C 51.92 H 3.85 N 13.46 S 15.38
Gef. C 51.95 H 3.80 N 13.50 S 15.33

Thermolyse von 1,2,3-Benzothiadiazol (10c): 1.36 g (0.01 mol) unmarkiertes **10c** in 15 ml absol. Diglycol werden unter Stickstoff 2 h bei 240 °C gehalten. Die Aufarbeitung erfolgt nach Lit.¹⁶⁾ und führt in 88proz. Ausb. zu den Produkten **11c–15c**. Die in Schema 3 angegebenen relativen Ausbeuten sind stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Die Verwendung von destilliertem aber nicht absolutiertem Diglycol und das Arbeiten an der Luft begünstigen die Bildung des Disulfids **14c**. Erhöhung der Reaktionstemperatur oder Verlängerung der Reaktionszeit lassen den Anteil von **13c** anwachsen. Ein Kontrollexperiment zeigt, daß **12c** dabei unter Schwefelabspaltung in **13c** übergeht.

Die Thermolyse mit 27 mg (0.2 mmol) markiertem **10c** wird analog durchgeführt. Das erhaltene Produktgemisch wird lediglich durch Filtration über Kieselgel von dem geringen Polymeranteil gereinigt und direkt auf die Markierungspositionen im ¹³C-NMR-Spektrum untersucht.

Photolyse von 1,2,3-Benzothiadiazol (10c): 1.36 g (0.01 mol) unmarkiertes **10c** werden in 3 l wasserfreiem Benzol gelöst und portionsweise mit einer 450-Watt-Hanovia-Quecksilber-Mitteldrucklampe belichtet. Ein kräftiger Stickstoffstrom sorgt dabei für die Durchmischung der Lösung. Es empfiehlt sich die emittierte Strahlung durch ein Vycor-Kantenfilter bei $\lambda \geq 230$ nm abzuschneiden. Ein auftretender Lampenbeschlag, der nicht vollständig zu vermeiden ist, sollte entfernt werden. Die reine Belichtungszeit beträgt pro 150-ml-Probe 30 min. Das vereinigte Photolysat wird filtriert, eingengt und chromatographisch wie bei der thermischen Variante aufgearbeitet. Die Ausbeuten (vgl. Schema 3) hängen auch hier ganz erheblich von den Reaktionsbedingungen ab. Der Polymeranteil ist größer als bei der Thermolyse (12%), jedoch läßt er sich bei höherer Verdünnung auf unter 30% herabdrukken. Außerdem ist es günstig, die Belichtung bei ca. halbem Umsatz abzubrechen.

Die Photolyse mit 54 mg (0.4 mmol) markiertem **10c** wird analog durchgeführt. Das erhaltene Produktgemisch wird über Kieselgel filtriert und direkt auf die Markierungspositionen im ¹³C-NMR-Spektrum untersucht.

Thermolysen der 1,2,3-Benzothiadiazol-6-carbonsäureester 10d,e: $0.5 \cdot 10^{-2}$ mol **10d,e** werden a) vermischt mit 8 g Glaspulver bei 240 °C oder b) gelöst in 20 ml frisch destilliertem Sulfolan bei 285 °C (Sdp.) oder c) gelöst in 20 ml wasserfreiem Diglycol bei 245 °C (Sdp.) oder d) gelöst in 350 ml absol. Tetralin bei 207 °C (Sdp.) zersetzt. Dabei empfiehlt es sich unter Stickstoff zu arbeiten. Die Reaktionsdauer beträgt in den beiden ersten Varianten 15–20 min bis zum Ende der Stickstoffentwicklung. In Tetralin hat sich nach ca. 4 d die Hälfte der Ausgangsverbindung umgesetzt. Die erhaltenen Reaktionsgemische aus a)–c) werden in 100 ml Benzol aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Bei b) und c) muß die Benzolphase vorher 5mal mit je 100 ml Wasser extrahiert werden. Bei d) nimmt man die Tetralinlösung direkt zur Kieselgelfiltration. Nach Abtrennung der Polymeranteile hat man bei a), b) und c) Gesamtausbeuten von 60, 90 bzw. 76%. Bei d) ist der Rückstand stets größer als die Einwaage an **10**, da das Tetralin nicht inert ist (Schema 8). Zur Trennung der Komponenten gibt man 100 mg Produktgemisch auf eine wassergekühlte Kieselgelsäule (100 × 3 cm). Zur Elution dient ein ternäres Gemisch aus Petrolether (30–50 °C), Benzol und Acetonitril mit zunehmender Polarität. Die hier wesentlichen Produkte fallen in der Reihenfolge **11**, **14** und **13** an (vgl. Schema 6). Bei c) erschwert eine teilweise Umesterung die Produktanalyse (Schema 9). Im Fall d) wird zunächst mit reinem Petrolether (30–50 °C) das Tetralin herausgewaschen. Dann erhält man die Produkte in der Reihenfolge **16**, **10**, **17**, **11**, **14** und **13**. Es empfiehlt sich jeweils möglichst viele Fraktionen zu schneiden.

Photolyse der 1,2,3-Benzothiadiazol-6-carbonsäureester 10d,e: 0.01 mmol **10d,e** werden in 1 l wasserfreiem Toluol oder Diethylether gelöst und portionsweise mit einer 450-Watt-Hanovia-Quecksilber-Mitteldrucklampe mit Vycor-Filter unter Stickstoffspülung belichtet. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) werden die vereinigten Photolysate wie im thermischen Fall säulenchromatographisch aufgearbeitet. Schema 6 gibt die prozentuale Verteilung der Komponenten

11, **13** und **14** wieder. Bei Verwendung von Toluol als Medium liefert die Chromatographie zusätzlich eine geringe Vorfraktion aus Toluoladdukten, die nicht näher untersucht wurden. Die Gesamtausbeuten liegen nach Abtrennung der höhermolekularen Anteile zwischen 55 und 65%.

NMR-Untersuchung der Disulfidanteile: Die aus den Thermolysen a – c) und den beiden Photolysen gewonnenen Disulfidfraktionen wurden zusammen mit ihren Nachbarfraktionen ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Isomerenverteilung **14d**, **e**: **14d'**, **e'**: **14d''**, **e''** wird dabei durch Integration der ^1H -NMR-Spektren festgelegt. Bei den aus den Thermolysen gewonnenen Proben kann kein **14d'**, **e'** bzw. **14d''**, **e''** gefunden werden. Durch Zuwaagen kleiner Mengen der unabhängig synthetisierten Isomeren **14d'**, **e'** bzw. **14d''**, **e''** und erneute Spektrenaufnahme lassen sich die im theoretischen Teil genannten Fehlergrenzen gewinnen.

Unabhängig von der eigentlichen Thematik wurden die nicht literaturbekannten Verbindungen **11e**, **17d**, **11f** und **14f** in reiner Form gewonnen und spektroskopisch charakterisiert⁶⁷⁾.

2,7-Thianthrendicarbonsäure-diethylester (11e): Farblose Kristalle, Schmp. 125 °C (aus Methanol). – IR (KBr): 3000, 1725, 1290, 1275, 1245, 1100, 750 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.37$ (t, 6H, CH_3), 4.36 (q, 4H, OCH_2), 7.49 (2H, 4,9-H)/7.90 (2H, 3,8-H)/8.09 (2H, 1,6-H) ABC-System der arom. Protonen. – ^{13}C -NMR: Vgl. Tab. 2. – MS (70 eV): $m/e = 360$ (100%, M^+), 332 (22, $\text{M} - \text{CO}^{1+}$), 315 (14, $\text{M} - \text{OC}_2\text{H}_5^{1+}$), 287 (17, $\text{M} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^{1+}$), 214 (14, $\text{M} - 2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5^{1+}$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2$ (360.5) Ber. C 59.98 H 4.47 O 17.76 S 17.79
Gef. C 59.74 H 4.29 O 17.96 S 18.01

3-(1,2,3,4-Tetrahydro-1-naphthylthio)benzoesäure-methylester (17d): Ölige Flüssigkeit, die bei 0 °C erstarrt, Ausb. 22%. – IR (CCl_4): 2935, 1730, 1280, 1260 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.63$ (t, 1H, CH-1), 1.5–2.9, 6H, CH_2 -2,3,4), 3.94 (s, 3H, OCH_3), 7.13–8.18 (m, 8H, arom. H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 18.6$ (CH_2 -3), 28.5/29.0 (CH_2 -2,4), 47.6 (CH-1), 52.2 (OCH_3), 125.7, 127.2, 128.0, 128.9, 129.3, 130.4, 132.4, 135.9 (arom. CH), 137.6, 136.9, 135.0, 130.9 (quart. arom. C), 166.6 (CO). – MS (70 eV): $m/e = 298$ (6%, M^+), 255 (18, $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7^{1+}$), 233 (22), 131 (100, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}^{1+}$), 115 (12).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ (298.4) Ber. C 72.45 H 6.08 O 10.72 S 10.75
Gef. C 72.75 H 6.01 O 10.79 S 10.45

2,7-Thianthrendicarbonsäure-ethyl-[2-(2-hydroxyethoxy)ethyl]ester (11f): Ölige Flüssigkeit, nicht ohne Zersetzung destillierbar, Ausb. 20%. – IR (direkt): 3500, 2940, 1725, 1275, 1235, 1110, 760 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.90$ (m, 6H, arom. H), 4.40 (q, 2H, OCH_2), 4.40 und 3.75 (m, 8H, CH_2CH_2), 2.80 (s, 1H, OH), 1.40 (t, 3H, CH_3). – MS (70 eV): $m/e = 420$ (100%, M^+), 388 (30), 315 (28), 300 (58), 283 (50), 255 (28), 214 (22)⁷¹⁾.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_2$ (420.5) Ber. C 57.13 H 4.79 O 22.83 S 15.25
Gef. C 57.41 H 4.85 O 22.76 S 14.98

3,3'-Dithiobis[benzoesäure-2-(2-hydroxyethoxy)ethylester] (14f): Ölige Flüssigkeit, nicht ohne Zersetzung destillierbar, Ausb. 27%. – IR (direkt): 3500, 2875, 1725, 1280, 1265, 1130, 750 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 8.2$ –7.2 (m, 8H, arom. H), 4.46 und 3.70 (m, 8H, CH_2CH_2), 3.03 (s, 2H, OH). – MS (70 eV, Hochauflösung): M^+ $m/e = 482.1060$ (berechnet: $m/e = 482.1076$).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{S}_2$ (482.6) Ber. C 54.76 H 5.43 O 26.52 S 13.29
Gef. C 54.49 H 5.70 O 26.30 S 13.51

Deuterierungen

[*l*-D]Thianthren (**11h**) und [*4*-D]Dibenzothiophen (**13f**): 5 mmol **11c** bzw. **13c** werden in 30 ml wasserfreien Ether gegeben und mit 5.3 mmol *n*-Butyllithium, gelöst in ca. 5 ml *n*-Hexan, 24 h un-

ter Stickstoff und Rückfluß gekocht. Danach gibt man 1 ml D₂O hinzu und kocht weitere 30 min. Nach Entfernung der Lösungsmittel kristallisiert man den Rückstand aus Ethanol um. Die deuterierten Verbindungen fallen in Ausbeuten zwischen 70 und 80% an. **11h**: Schmp. 156 °C, **13f**: Schmp. 96–97 °C.

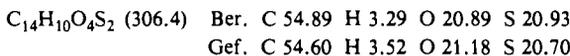
[2-D]Thianthren (**11j**) und [2-D]Dibenzothiophen (**13h**): Zunächst werden aus **11c** bzw. **13c** nach Literaturvorschriften^{63,64} die Bromverbindungen **11i** und **13g** hergestellt und aus Methanol umkristallisiert. 2-Bromthianthren (**11i**), Ausb. 48%, Schmp. 90 °C, Lit.-Schmp.⁶³) 88–89 °C. 2-Bromdibenzothiophen (**13g**), Ausb. 65%, Schmp. 127 °C, Lit.-Schmp.⁶⁴) 127 °C.

Zur Deuterierung löst man 5 mmol **11i** bzw. **13g** in 40 ml wasserfreiem Ether, kühlt auf 0 °C und gibt unter Stickstoff durch ein Septum mit Hilfe einer Spritze 6.0 mmol *n*-Butyllithium, gelöst in ca. 5 ml *n*-Hexan, zu. Nach 30 min Rühren versetzt man mit 1 ml D₂O und rührt bei Raumtemp. weitere 15 min kräftig. Nach der Filtration chromatographiert man an einer Kieselgelsäule (60 × 2.5 cm) mit Benzol/Petrolether (60–90 °C) mit steigender Polarität. Als erste Fraktion wird **11j** bzw. **13h** erhalten. Geringe Mengen von anhaftendem Ausgangsprodukt werden durch Umkristallisieren aus Ethanol beseitigt. Die Ausbeuten liegen zwischen 35 und 40%. Die Schmelzpunkte entsprechen den Verbindungen **11h** und **13f**, also 156 bzw. 96–97 °C.

Vergleichssynthesen der Disulfide **14**: Die Reaktionsschritte **18** → **14g** und **18'** → **14g''** werden im Prinzip nach Literaturvorschriften^{65,66} durchgeführt. Das Arbeiten an der Luft oder noch besser die Gegenwart von Eisen(III)-chlorid gewährleistet die Bildung von thiofreien Disulfiden. Zur Reinigung der Rohprodukte empfehlen wir die Kristallisation aus Eisessig.

3,3'-Dithiodibenzoesäure (**14g**), Ausb. 33%, Schmp. 250 °C (Zers.), 4,4'-Dithiodibenzoesäure (**14g''**), Ausb. 72%, Schmp. 312 °C (Zers.).

3,4'-Dithiodibenzoesäure (**14g'**): Je 0.5 g (2.26 mmol) **18** und **18'** werden in 10 ml Eisessig auf 100 °C erhitzt. Unter intensivem Rühren gibt man innerhalb von 1 h 1 g Zinkstaub und 10 ml konz. Salzsäure hinzu. Nach einer weiteren Stunde bei 100 °C kühlt man den Ansatz im Eisbad ab und rührt weitere 2 h. Um Zinkreste zu beseitigen, gibt man nochmals 10 ml konz. Salzsäure hinzu. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und 48 h im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Danach löst man ihn in siedendem Eisessig. Nach Zugabe von etwas Aktivkohle wird bei ca. 30 °C filtriert. Nach mehreren Tagen erhält man aus der gegebenenfalls eingeeengten Lösung 485 mg (35%) eines farblosen Feststoffes vom Schmp. 142 °C. NMR-Spektroskopisch ([D₆]DMSO) wird die Zusammensetzung **14g**:**14g'**:**14g''** = 31:38:31 gefunden. – Zu den ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **14g**, **14g'** und **14g''** vgl. Tab. 4.



Die Veresterungen mit Methanol oder Ethanol erfolgen nach Literaturangaben^{72–74}. Bei Verwendung von konz. Salzsäure läßt sich eine teilweise Spaltung der Disulfide in Thiophenole nicht vermeiden. Nach vollzogener Veresterung sollte dann vor der Aufarbeitung mit Eisen(III)-chlorid oder Iod oxidiert werden^{73,74}. Ersetzt man die Salzsäure durch konz. Schwefelsäure, dann wird die reduktive Spaltung fast vollständig vermieden. Zur Reinigung werden die Rohprodukte aus Methanol oder Ether umkristallisiert.

3,3'-Dithiobis(benzoesäure-methylester) (**14d**): Ausb. 63%, Schmp. 46 °C.

3,3'-Dithiobis(benzoesäure-ethylester) (**14e**): Ausb. 65%, ölige Flüssigkeit, die bei –10 °C erstarrt.

4,4'-Dithiobis(benzoesäure-methylester) (**14d'**): Ausb. 70%, Schmp. 127 °C.

4,4'-Dithiobis(benzoesäure-ethylester) (**14e'**): Ausb. 55%, Schmp. 65 °C. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten sind zum Vergleich in Tab. 4 zusammengestellt.

3,4'-Dithiobis(benzoessäure-methylester) (14d'): Das Säuregemisch 14g/14g'/14g'' wird ohne Trennung mit Methanol verestert. Die Rohausbeute liegt bei 83%. Bei Vermeidung der Thiophenolbildung bleibt die relative Zusammensetzung praktisch gleich. Nimmt man die Nebenreaktion zu 15d und 15d' in Kauf, dann erhält man das Esterverhältnis 14d: 14d': 14d'' = 22:45:33. (Die säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether (30–50°C)/Ether 4:1) leicht abtrennbare Thiophenolfraktion ist also reicher an 15d.) Durch fraktionierende Tieftemperaturkristallisation oder eine zweite Säulenchromatographie läßt sich 14d' weiter anreichern. Eine 100proz. Abtrennung der Isomeren wurde nicht erreicht. Darauf führen wir auch zurück, daß die Verbindung bei Raumtemp. als Öl vorliegt. – IR (rein): 2950, 1710, 1260, 1105, 735 cm^{-1} . – ^1H - und ^{13}C -Daten: Vgl. Tab. 4. – MS (70 eV): $m/e = 334$ (100%, M^+), 303 (30, $\text{M} - \text{OCH}_3^{1+}$), 167 (25, $\text{H}_3\text{CO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{S}^{1+}$), 136 (65).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}_2$ (334.4) Ber. C 57.47 H 4.22 O 19.14 S 19.18
Gef. C 57.65 H 4.21 O 19.17 S 18.97

- 1) M. J. S. Dewar und C. A. Ramsden, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 688.
- 2) B. A. Hess jr. und L. J. Schaad, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3907 (1973).
- 3) J. Aihara, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2750 (1976).
- 4) O. P. Strausz, R. K. Gosavi, F. Bernardi, P. G. Mezey, J. D. Goddard und I. G. Csizmadia, Chem. Phys. Lett. **53**, 211 (1978).
- 5) B. A. Hess jr., L. J. Schaad und C. S. Ewig, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2507 (1980).
- 6) O. P. Strausz, J. Font, E. L. Dedio, P. Kebarle und H. E. Gunning, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4805 (1967).
- 7) H. Kato, M. Kawamura, T. Shiba und M. Ohta, J. Chem. Soc. D **1970**, 959.
- 8) P. G. Mente und C. W. Rees, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 418.
- 9) T. L. Gilchrist, P. G. Mente und C. W. Rees, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 2165.
- 10) G. N. Schrauzer und H. Kisch, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2501 (1973).
- 11) J. I. Cadogan, J. T. Sharp und M. J. Trattles, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 900.
- 12) A. Krantz und J. Laureni, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6768 (1974).
- 13) H. Meier und H. Bühl, J. Heterocycl. Chem. **12**, 605 (1975).
- 14) J. Laureni, A. Krantz und R. H. Hajdu, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7872 (1976).
- 15) A. Krantz und J. Laureni, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4842 (1977).
- 16) H. Bühl, B. Seitz und H. Meier, Tetrahedron **33**, 449 (1977).
- 17) H. Meier und K.-P. Zeller, Angew. Chem. **89**, 876 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 835 (1977).
- 18) F. M. Benitez und J. R. Grunwell, Tetrahedron Lett. **1977**, 3413.
- 19) L. Benati, P. C. Montecocchi und G. Zanardi, J. Org. Chem. **42**, 575 (1977).
- 20) T. Woolridge und T. D. Roberts, Tetrahedron Lett. **1977**, 2643.
- 21) J. Font, M. Torres, H. E. Gunning und O. P. Strausz, J. Org. Chem. **43**, 2487 (1978).
- 22) U. Timm, H. Bühl und H. Meier, J. Heterocycl. Chem. **15**, 697 (1978).
- 23) J. Font, M. Torres, H. E. Gunning und O. P. Strausz, J. Org. Chem. **43**, 2487 (1978).
- 24) A. Krantz und J. Laureni, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**, 13 (1978).
- 25) M. Torres, A. Clement, J. E. Bertie, H. E. Gunning und O. P. Strausz, J. Org. Chem. **43**, 2490 (1978).
- 26) M. Torres, E. M. Lown und O. P. Strausz, Heterocycles **11**, 697 (1978).
- 27) B. Bak, O. J. Nielsen, H. Svanholt, A. Holm, N. H. Toubro, A. Krantz und J. Laureni, Acta Chem. Scand., Ser. A **33**, 161 (1979).
- 28) A. Krantz und J. Laureni, J. Org. Chem. **44**, 2730 (1979).
- 29) A. Krantz und J. Laureni, J. Labelled Compd. Radiopharm. **75**, 697 (1979).
- 30) M. Torres, A. Clement, H. E. Gunning und O. P. Strausz, Nouv. J. Chim. **3**, 149 (1979).
- 31) M. Torres, I. Safarik, A. Clement, J. E. Bertie und O. P. Strausz, Nouv. J. Chim. **3**, 365 (1979).
- 32) E. Schaumann, J. Ehlers, W.-R. Förster und G. Adiwidjaja, Chem. Ber. **112**, 1769 (1979).
- 33) E. Schaumann, J. Ehlers und H. Mrotzek, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1734.
- 34) U. Timm und H. Meier, J. Heterocycl. Chem. **16**, 1295 (1979).
- 35) H. Meier, S. Graw, U. Timm und T. Echter, Nouv. J. Chim. **3**, 715 (1979).
- 36) R. C. White, J. Scoby und T. D. Roberts, Tetrahedron Lett. **1979**, 2785.
- 37) M. Torres und O. P. Strausz, Nouv. J. Chim. **4**, 703 (1980).

- 38) M. Torres, E. M. Lown, H. E. Gunning und O. P. Strausz, *Pure Appl. Chem.* **52**, 1623 (1980).
- 39) U. Timm, U. Merkle und H. Meier, *Chem. Ber.* **113**, 2519 (1980).
- 40) H. Meier und H. Kolshorn, *Z. Naturforsch.*, Teil B **35**, 1040 (1980).
- 41) I. Safarik, M. Torres und O. P. Strausz, *Chem. Phys. Lett.* **72**, 388 (1980).
- 42) A. Krantz und J. Laureni, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 486 (1981).
- 43) P. Krauss, K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, *Tetrahedron* **27**, 5953 (1971).
- 44) H. Murai, M. Torres und O. P. Strausz, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3976 (1979).
- 45) Das angebliche Abfangprodukt^{6,24)} von Methylthiiren mit Hexafluor-2-butan kann aus dem offenen Valenzisomeren erklärt werden.
- 46) Zur Identifizierung von Thiirenen mit Hilfe der IR-Spektren vgl. auch Lit.⁵⁾
- 47) U. Timm, K.-P. Zeller und H. Meier, *Tetrahedron* **33**, 453 (1977).
- 48) H. P. Braun und H. Meier, *Tetrahedron* **31**, 637 (1975).
- 49) O. Zimmer, T. Echter, U. Merkle und H. Meier, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 683.
- 50) Vgl. K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, *Org. Mass Spectrom.* **5**, 373 (1971).
- 51) P. Jacobson und H. Janssen, *Liebigs Ann. Chem.* **277**, 209 (1893).
- 52) G. Seybold und C. Heibl, *Angew. Chem.* **87**, 171 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 248 (1975).
- 53) G. Seybold und C. Heibl, *Chem. Ber.* **110**, 1225 (1977).
- 54) Vgl. auch K.-P. Zeller, H. Meier und E. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 537.
- 55) J. B. Carr, *J. Heterocycl. Chem.* **9**, 1149 (1972).
- 56) N. E. Sharpless, R. B. Bradley und J. A. Ferretti, *Org. Magn. Reson.* **6**, 115 (1974).
- 57) D. W. Jones, R. S. Matthews und K. D. Bartle, *Spectrochim. Acta, Part A* **30**, 489 (1974).
- 58) G. C. Pappalardo und S. Gruttadauria, *Z. Phys. Chem.* **94**, 179 (1975).
- 59) Die ¹³C-Markierung hat dabei die in Lit.^{60,61)} getroffene Zuordnung belegt, die im Gegensatz zu den Angaben von Lit.⁶²⁾ steht.
- 60) J. R. Bartels-Keith, M. T. Burgess und J. M. Stevenson, *J. Org. Chem.* **42**, 3725 (1977).
- 61) B. Kohne, K. Praefcke und R. Zeisberg, *J. Organomet. Chem.* **175**, 49 (1979).
- 62) A. Forchioni, V. Galasso, K. J. Irgolic und G. C. Pappalardo, *J. Organomet. Chem.* **135**, 327 (1977).
- 63) H. Gilman und D. R. Swayampati, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5944 (1955).
- 64) N. M. Cullinane, C. G. Davies und G. I. Davies, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1437.
- 65) S. Smiles und J. Stewart, *J. Chem. Soc.* **119**, 1792 (1921).
- 66) S. Smiles und D. C. Harrison, *J. Chem. Soc.* **121**, 2023 (1922).
- 67) Zu den übrigen Verbindungen vgl. auch Lit.^{20,68-70)}
- 68) P. C. Montevicchi und A. Tundo, *J. Org. Chem.* **46**, 4998 (1981).
- 69) H. Bühl, Dissertation, Univ. Tübingen 1978.
- 70) P. H. Ruehle, T. K. Dobles, L. L. Ansell, D. van der Helm und E. J. Eisenbraun, *J. Org. Chem.* **42**, 1098 (1977).
- 71) Das Massenspektrum zeigt außerdem einen kleinen Peak mit $m/e = 480.09046$ (Hochauflösung). Für **11g** beträgt der theoretische Wert 480.09195. **11f** enthält also eine Spur des sym. Diesters **11g**.
- 72) L. Overman, D. Matzinger, E. M. O'Connor und J. D. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6081 (1974).
- 73) Vgl. auch F. B. Kipping, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1506.
- 74) Vgl. auch R. Grice und L. N. Owen, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1947.

[98/83]