

Chem. Ber. 119, 2859–2867 (1986)

Thion- und Dithioester, 40<sup>1)</sup>

## [2 + 4]-Cycloadditionen von Tetrathiooxalsäure-dimethylester an cyclisch konjugierte, mehrfach ungesättigte Verbindungen

Thomas Gillmann und Klaus Hartke\*

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg,  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 2. April 1986

Tetrathiooxalsäure-dimethylester (1) reagiert mit Cyclooctatetraen, Cycloheptatrien, verschiedenen Pentafulvenen sowie mit 1,4-Naphthochinon vorwiegend als 4 $\pi$ -Komponente unter Bildung von [2 + 4]-Cycloaddukten.

Thiono and Dithio Esters, 40<sup>1)</sup>

### [2 + 4] Cycloadditions of Dimethyl Tetrathiooxalate to Cyclic Conjugated Polyunsaturated Systems

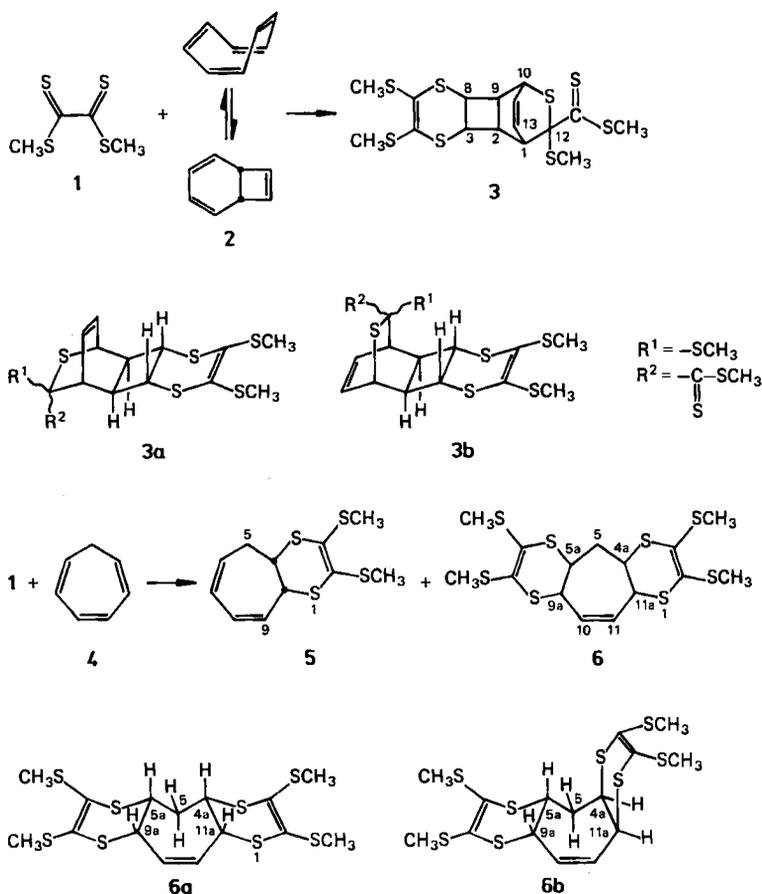
Dimethyl tetrathiooxalate (1) reacts with cyclooctatetraene, cycloheptatriene, several pentafulvenes, and 1,4-naphthoquinone predominantly as a 4 $\pi$  component to form [2 + 4] cycloadducts.

Tetrathiooxalsäure-dimethylester (1) bildet mit ungesättigten Reaktionspartnern sowohl [2 + 4]- als auch [4 + 2]-Cycloaddukte<sup>2)</sup>. Im folgenden wird nun das Reaktionsverhalten von 1 gegenüber mehrfach ungesättigten Ringsystemen mit mindestens sechs  $\pi$ -Elektronen diskutiert. Von besonderem Interesse ist dabei die Frage nach der Periselectivität dieser Reaktionen, da hier auch [6 + 4]-Cycloadditionen prinzipiell möglich wären. Darüber hinaus stehen einige der eingesetzten Verbindungen im Gleichgewicht mit ihren Valenzisomeren, die ihrerseits zur Cycloaddition befähigt sein sollten. Schließlich könnten durch mehrfache Additionen von 1 an das betreffende ungesättigte System Reaktionsprodukte unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung anfallen.

### Cycloadditionen an cyclische Polyene

Tetrathiooxalsäure-dimethylester (1) setzt sich mit Cyclooctatetraen (2) im Verhältnis 2:1 unter Bildung eines Cycloadduktes der Konstitution 3 um, welchem als zentrale Komponente das Ringgerüst des Bicyclo[4.2.0]oct-3-ens zugrundeliegt. Dabei hat 1 einmal als 2 $\pi$ - und einmal als 4 $\pi$ -Komponente reagiert. Ungeklärt ist, ob die beiden Cycloadditionen direkt mit dem Valenzisomeren des Cyclooctatetraens erfolgen oder ob der elektrocyclische Ringschluß des Polyens

im Anschluß an eine Addition von **1** als  $4\pi$ -Komponente an die Wannenform von **2** stattfindet. Die dem Vierring in **3** anellierte Sechsringe befinden sich zueinander in *anti*-Stellung, da die Vierring-H-Atome im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jeweils nur eine *cis*-Kopplung mit  $J = 9 - 10.5$  Hz zeigen<sup>3,4</sup>). Die Konfigurationen der C-Atome C-10, C-12 und C-1 konnten anhand der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten nicht bestimmt werden. Daher sind für **3** die Strukturalternativen **3a** oder **3b** möglich. Es entsteht jedoch nur eins von den vier denkbaren Diastereomeren.



Bei der Umsetzung von **1** mit Cycloheptatrien (**4**) reagiert der Tetrathioester ausschließlich als  $4\pi$ -Komponente unter Bildung der Heterocyclen **5** und **6**, die säulenchromatographisch getrennt werden. In **6** sind die beiden schwefelhaltigen Sechsringe zueinander *anti* angeordnet (Formel **6b**). Eine *syn*-Stellung (Formel **6a**) kann aufgrund des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ausgeschlossen werden, da für die H-Atome der Methylengruppe nur ein Signal, ein Triplett mit  $J = 7$  Hz, registriert wurde. Bei *syn*-Konfiguration wären diese beiden H-Atome diastereotop. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **6** sind die „gegenüberliegenden“ C-Atome C-4a/C-5a, C-9a/

C-11a sowie C-10/C-11 magnetisch isochron. Entsprechendes gilt für die daran gebundenen H-Atome im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Diese Daten sind nur mit einer *anti*-Anordnung der Sechsringe (Formel **6b**) und gleichzeitiger rascher Inversion des zentralen Siebenrings auf der NMR-Zeitskala vereinbar. Eine charakteristische Veränderung des Habitus der Signale konnte im Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $-70^\circ\text{C}$ ;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) nicht festgestellt werden. Aufgrund der mit  $J = 1.9$  Hz extrem kleinen vicinalen Kopplungskonstante der H-Atome 4a-H und 11a-H bzw. 5a-H und 9a-H können diese nicht *syn*-koplanar zueinander stehen<sup>5)</sup>, wodurch eine Wannenkonformation des zentralen Siebenringes ausgeschlossen werden kann. Wir nehmen daher an, daß hier ein Sessel vorliegt.

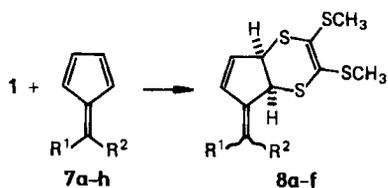
Die Umsetzung von **1** mit *N*-(Ethoxycarbonyl)azepin oder Oxepin/Benzoloxid führt bei sehr geringer Reaktionsgeschwindigkeit in beiden Fällen zu einem komplexen Produktgemisch, das sich chromatographisch nicht auftrennen ließ. Mit den elektronenärmeren Siebenringssystemen Tropon und Tropolon tritt erwartungsgemäß keine Reaktion ein.

### Cycloadditionen an Fulvene

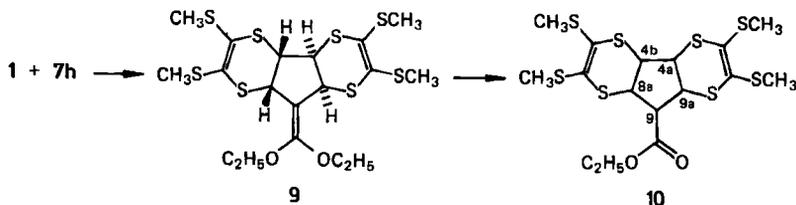
Fulvene können in Cycloadditionen als  $2\pi$ -,  $4\pi$ - oder als  $6\pi$ -System reagieren<sup>6-8)</sup>. Wie wir früher zeigten<sup>2)</sup>, setzt sich **1** schneller mit elektronenreichen als mit elektronenarmen Olefinen um. Die Cycloadditionen von **1** sind daher eher der Gruppe der Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf zuzurechnen, wobei die Grenzorbitalwechselwirkung zwischen dem LUMO des Dithiabutadiens und dem HOMO des ungesättigten Reaktionspartners dominant sein sollte. Mit Cyclopentadien reagiert **1** als  $2\pi$ -Komponente unter Bildung von 2-Thiabicyclo[2.2.1]hepten-Derivaten<sup>2)</sup>. Eine entsprechende Reaktionsweise von Fulvenen wäre angesichts der sehr ähnlichen Lage der HO-Orbitale beider Fünfringsysteme<sup>9)</sup> nicht unerwartet, wird jedoch mit den von uns eingesetzten Fulvenen nicht beobachtet. Möglicherweise ist die größere Spannung in 7-Methylenbornenen im Vergleich zu Bornenen ohne semicyclische Doppelbindung für diesen Effekt verantwortlich. Die höhere Reaktivität von Cyclopentadien bezüglich Dimerisierung relativ zu der von Fulvenen müßte ebenfalls auf derartige Spannungseffekte zurückzuführen sein, da trotz der großen HOMO-LUMO-Energieseparation des Cyclopentadiens dieses eher zur Dimerisierung neigt als Fulvene. Die Variante der  $[6 + 4]$ -Cycloaddition seitens der Fulvene wurde lediglich mit elektronenreichen Dienen beobachtet<sup>8)</sup>.

Nach diesen Überlegungen ist es verständlich, daß **1** als  $4\pi$ -System an eine der endocyclischen Doppelbindungen der Fulvene addiert. Dabei werden die Cycloaddukte **8** erhalten. Diese sind thermisch relativ labil und neigen zur Rückspaltung in **1** und die entsprechenden Fulvene. Diese Retro-Diels-Alder-Reaktion wird auch in den Massenspektren von **8** beobachtet. Bei dem Versuch der weiteren Umsetzung der Monoaddukte **8** mit überschüssigem **1** bei Raumtemperatur oder gelindem Erwärmen trat keine Reaktion ein. Die an C-6 unsymmetrisch substituierten Fulvene **8d-f** ergaben jeweils nur eines von zwei möglichen regioisomeren Cycloaddukten. Versuche, die Konfigurationen an der semicyclischen Doppelbindung der Produkte **8d-f** mit Hilfe von ASIS (Aromatic Solvent Induced Shift) zu bestimmen<sup>10)</sup>, schlugen wegen zu geringer Verschiebungseffekte fehl.

Besonders reaktiv gegenüber **1** sind die elektronenreichen Fulvene **7g** und **7h**. Fulven **7g** reagiert mit **1** bei Raumtemperatur innerhalb einiger Minuten zu einer



7,8	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	7,8	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	f	CH <sub>3</sub>	OCOCH <sub>3</sub>
c	SCH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	g	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
d	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	h	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

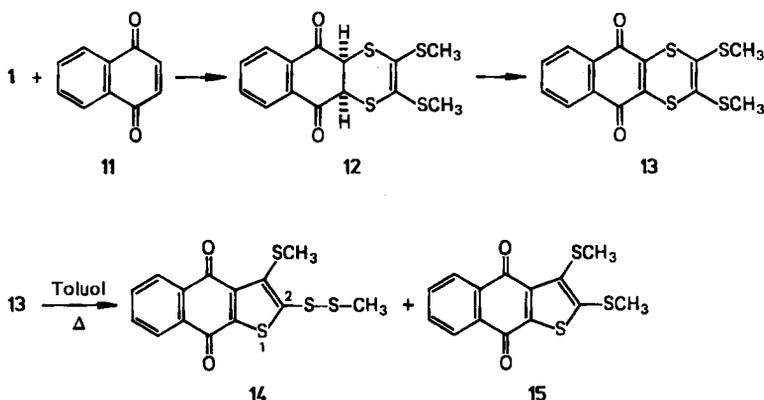


gelben, kristallisierten Substanz, die sich nicht nur an der Luft, sondern nach Aufarbeitung unter Inertgas auch in  $\text{CDCl}_3$  spontan zersetzte. Aus 6,6-Diethoxyfulven (**7h**) und **1** entsteht hingegen glatt das Bisaddukt **9**, welches beim Umkristallisieren aus Ether/Dichlormethan teilweise, nach genügend langem Erwärmen vollständig, in den Carbonsäureester **10** übergeht. Vermutlich ist diese Umwandlung auf eine partielle Hydrolyse der Ketenacetalstruktur von **9** durch Spuren von Wasser zurückzuführen. Der unerwartete Übergang von **9** in **10** erleichterte die Aufklärung der sterischen Anordnung der Heterocyclen am Fulvengerüst. Anhand der NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  kann aufgrund der symmetrischen Struktur von **10** keine Entscheidung zwischen *syn*-Form (Spiegelebene, C-Atompaare C-4a/C-4b, C-8a/C-9a etc. enantiotop) und *anti*-Form (C<sub>2</sub>-Achse, C-Atompaare C-4a/C-4b, C-8a/C-9a etc. homotop) getroffen werden. Die mit der Änderung der Symmetrie beim Übergang von **9** zu **10** beobachtete Anisochronie der oben aufgeführten C-Atompaare im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **10** – ohne daß die Signale für die C-Atome der Estergruppe verdoppelt wären – läßt eindeutig auf die aus sterischen Gründen auch erwartete *anti*-Anordnung der Sechsringe am zentralen Fünfring schließen.

### Cycloaddition an 1,4-Naphthochinon

Im Einklang mit den bisherigen Erfahrungen bei Umsetzungen von Tetrathiooxalsäure-dimethylester (**1**) mit elektronenarmen Dienophilen<sup>2)</sup> verläuft die Reaktion mit 1,4-Naphthochinon (**11**) relativ langsam. Das Cycloaddukt **12** wird bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches spontan zu dem intensiv grünen 1,4-Dithiin **13** dehydriert, so daß **12** nicht isoliert werden konnte.

Nach mehrstündigem Erwärmen von **13** in Toluol unter Rückfluß beobachteten wir Ringverengung und Bildung der roten bzw. orangen Thiophenderivate **14** und **15**. Aufgrund der Ähnlichkeit sowohl der IR- als auch der UV/VIS-Spektren von



14 und 15 muß beiden Verbindungen das gleiche Ringgerüst zugeschrieben werden. Die Position der Disulfidgruppe an C-2 von 14 ergibt sich aus der Analyse der  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -Kopplung der C-Atome C-2 und C-3 im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Während das Signal für das  $\text{CH}_3\text{S}$ -substituierte C-Atom C-3 zum Quartett mit  $^3J = 5$  Hz aufgespalten ist, wird eine entsprechende  $^4J$ -Kopplung für C-2 nicht beobachtet. Der Weg zur Bildung von 14 ist ungeklärt.

Wir danken dem *Fonds der Chemie* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Geräte PE 257 und PE 398 der Fa. Perkin-Elmer. – NMR-Spektren (TMS als interner Standard): Geräte T 60, XL-100 A der Fa. Varian sowie FX-90 und JNM-FX-100 der Fa. Jeol und WH 400 der Fa. Bruker. – Massenspektren: Geräte Vacuum Generators 70–70. – UV-Spektren: Gerät Beckman Acta MVI. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Linstromblock und Leitz-Heiztischmikroskop HM-Lux.

2,9:3,8-anti-2,9-cis-3,8-cis-5,6,12-Tris(methylthio)-4,7,11-trithiatetracyclo[8.2.2.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>]-tetradeca-5,13-dien-12-dithiocarbonsäure-methylester (3): Die Lösung von 910 mg (5.00 mmol) Tetrathiooxalsäure-dimethylester (1)<sup>11</sup> in 5.0 g (48 mmol) Cyclooctatetraen (2) wird 4 Tage bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird abfiltriert und aus  $\text{CCl}_4$  umkristallisiert: 500 mg (43%) orange Kristalle vom Schmp. 160°C. – IR (KBr): 2920, 1425, 1180, 1125, 1040, 875, 780  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.06$  (s, 12-SCH<sub>3</sub>); 2.51, 2.53, 2.54 (3 s, SCH<sub>3</sub>); 2.74 (q, 2- oder 9-H,  $J_1 = 9-10$ ,  $J_2 = 3-4$ ,  $J_3 = 4.5-5$  Hz); 3.10 (q, 9-H oder 2-H,  $J_1 = 9-10$ ,  $J_2 = 4-5$ ,  $J_3 = 4.5-5.5$  Hz); 3.53 (AB-System, 3-, 8-H,  $J_1 = 10.5$ ,  $J_2 = 4.5-5$  Hz); 3.76 (ddd, 1-H,  $J_1 = 7$ ,  $J_2 = 4-5$ ,  $J_3 = 1-1.5$  Hz); 4.17 (dd, 10-H,  $J_1 = 7$ ,  $J_2 = 3-4$  Hz); 6.34 (t, 13- oder 14-H,  $J_1 = 8$ ,  $J_2 = 7$  Hz); 6.62 (t, 14- oder 13-H,  $J_1 = 8$ ,  $J_2 = 7$  Hz). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.8$  (12-SCH<sub>3</sub>); 18.6 (5-, 6-SCH<sub>3</sub>); 21.4 (S=CSCCH<sub>3</sub>); 40.0, 41.5, 42.7, 49.6, 53.2, 54.5 (C-2, -9, -3, -8, -10, -1); 76.1 (C-12); 133.7 (C-13, -14); 134.8, 137.2 (C-5, -6); 238.0 (C=S).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{S}_8$  (468.8) Ber. C 40.99 H 4.30 S 54.71

Gef. C 41.31 H 4.34 S 53.93 Molmasse 468 (MS)

(4aRS,9aSR)-5,9a-Dihydro-2,3-bis(methylthio)-4aH-1,4-cycloheptadithiin (5): Die Lösung von 730 mg (4.00 mmol) 1 und 370 mg (4.00 mmol) Cycloheptatrien (4) in 5 ml  $\text{CCl}_4$  wird

4 Tage bei Raumtemp. gerührt. Nach Eindampfen i. Vak. wird das Produktgemisch säulenchromatographisch an Kieselgel mit  $\text{CCl}_4$  aufgetrennt. **5** hat einen  $R_f$ -Wert von 0.44. Die Verbindung kristallisiert auf Zugabe von wenig Ether bei  $0^\circ\text{C}$ : 350 mg (30%) eines feinkristallinen gelben Pulvers vom Schmp.  $32^\circ\text{C}$ . — IR (Film): 3030, 2920, 1435, 1420, 1310, 970, 850, 780, 725,  $670\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.36, 2.39$  (2 s,  $\text{SCH}_3$ ); 2.65 (dm, *endo*-5-H,  $J_1 = 17.5, J_2 = 5-6, J_3 = 2.5$  Hz); 3.20 (dd, *exo*-5-H,  $J_1 = 17.5, J_2 = 10.7$  Hz); 3.67 (dt, 4a-H,  $J_1 = 10.7, J_2 = 2.5, J_3 = 2.5$  Hz); 4.35 (m, 9a-H); 5.58–6.07 (m, 4 olefin. H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.1, 18.6$  ( $\text{SCH}_3$ ); 36.6 (C-5); 44.6 (C-4a); 51.0 (C-9a); 121.8, 123.9 (C-2, -3); 124.1, 125.7, 127.9, 130.7 (olefin. C, 7-Ring).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}_4$  (274.5) Ber. C 48.14 H 5.14 Gef. C 48.21 H 4.95 Molmasse 274 (MS)

(4*aRS*,5*aRS*,9*aSR*,11*aSR*)-5,5*a*,9*a*,11*a*-Tetrahydro-2,3,7,8-tetrakis(methylthio)-4*aH*-cyclohepta[1,2:4,5]bis[1,4]dithiin (**6b**): Weitere Chromatographie liefert nach **5** eine Verbindung mit einem  $R_f$ -Wert von 0.21. Sie kristallisiert auf Zugabe von wenig Ether bei  $0^\circ\text{C}$ . Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether erhält man 300 mg (35%) blaßgelbe Nadelchen vom Schmp.  $104^\circ\text{C}$ . — IR (KBr): 2920, 1420, 1290, 970,  $845\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.35, 2.38$  (2 s,  $\text{SCH}_3$ ); 2.73 (t, 5-H,  $J = 7$  Hz); 4.13 (td, 4a-, 5a-H,  $J_1 = 7, J_2 = 1.9$  Hz); 4.46 (ddd, 9a-, 11a-H,  $J_1 = 4, J_2 = 1.9, J_3 = 1.7$  Hz); 5.86 (dd, 10-, 11-H,  $J_1 = 4, J_2 = 1.7$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.4, 18.6$  ( $\text{SCH}_3$ ); 37.9 (C-5); 42.2, 47.0 (C-4a, -5a, -9a, -11a); 123.0, 123.5 (C-2, -3, -7, -8); 132.7 (C-10, -11).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{S}_8$  (456.8) Ber. C 39.44 H 4.41 S 56.15

Gef. C 39.30 H 4.35 S 56.02 Molmasse 456 (MS)

(4*aRS*,7*aSR*)-5,7*a*-Dihydro-5-(1-methylethyliden)-2,3-bis(methylthio)-4*aH*-cyclopenta-1,4-dithiin (**8a**): 730 mg (4.00 mmol) **1** werden in 5 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und mit 430 mg (4.00 mmol) 6,6-Dimethylfulven (**7a**)<sup>12</sup> versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit wenig Ether zur Kristallisation gebracht. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ether/Dichlormethan erhält man 1.06 g (90%) farblose Kristalle vom Schmp.  $87^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR (KBr): 1430, 1375, 1355, 870, 760, 720,  $680\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.76, 1.85$  (2 s,  $\text{CCH}_3$ ); 2.34, 2.41 (2 s,  $\text{SCH}_3$ ); 4.49–4.92 (AB-System, 4a-, 7a-H,  $\delta_A = 4.97, \delta_B = 4.54, J = 8.2$  Hz); 5.52 (d, 7-H,  $J = 5.9$  Hz); 6.39 (dd, 6-H,  $J_1 = 5.9, J_2 = 2.0$  Hz). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.0, 18.4$  ( $\text{SCH}_3$ ); 21.0, 21.4 ( $\text{CCH}_3$ ); 57.0, 61.1 (C-4a, -7a); 127.3 (C-5); 131.6, 132.5 (C-6, -7); 135.5, 135.7 (C-2, -3); 138.8 (C-1).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{S}_4$  (288.5) Ber. C 49.96 H 5.59 S 44.45

Gef. C 49.76 H 5.39 S 44.03 Molmasse 288 (MS)

(4*aRS*,7*aSR*)-5-(Diphenylmetylen)-5,7*a*-dihydro-2,3-bis(methylthio)-4*aH*-cyclopenta-1,4-dithiin (**8b**): Die Lösung von 550 mg (3.00 mmol) **1** in 20 ml Ether wird mit 690 mg (3.00 mmol) 6,6-Diphenylfulven (**7b**)<sup>13</sup> versetzt und 5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand aus Ether/Dichlormethan umkristallisiert: 1.15 g (95%) farblose Kristalle vom Schmp.  $127^\circ\text{C}$ . — IR (KBr): 2920, 1490, 1445, 875, 770, 755,  $705\text{ cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.28, 2.43$  (2 s,  $\text{SCH}_3$ ); 4.79–5.02 (AB-System, 4a-, 7a-H,  $\delta_A = 4.96, \delta_B = 4.87, J_1 = 7.5, J_2 = 2.0, J_3 = 1.5-2, J_4 = 1$  Hz); 5.78 (ddd, 7-H,  $J_1 = 5.7, J_2 = 2.0, J_3 = 1$  Hz); 6.48 (dd, 6-H,  $J_1 = 5.7, J_2 = 1.5-2.0$  Hz); 7.08–7.41 (m, 10 arom. H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.2, 18.4$  ( $\text{SCH}_3$ ); 57.2, 60.2 (C-4a, -7a); 127.4 (C-4''); 128.0, 128.2, 129.5, 129.6 (C-2'', -3''); 133.6, 136.5, 136.6 (C-2, -3, -5); 134.4, 135.8 (C-6, -7); 141.2, 141.6 (C-1''); 143.1 (C-1').

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{S}_4$  (412.6) Ber. C 64.03 H 4.89 S 31.08 Gef. C 63.97 H 4.90 S 31.23

(4*aRS*,7*aSR*)-5-[Bis(methylthio)metylen]-5,7*a*-dihydro-2,3-bis(methylthio)-4*aH*-cyclopenta-1,4-dithiin (**8c**): 730 mg (4.00 mmol) **1** werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 680 mg (4.00 mmol)

6,6-Bis(methylthio)fulven (**7c**)<sup>14)</sup> analog **8a** umgesetzt. 1.24 g (90%) gelbe Kristalle vom Schmp. 78°C. – IR (KBr): 2920, 1470, 1430, 1245, 875, 805, 725 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.24, 2.34, 2.36, 2.41 (4 s, SCH<sub>3</sub>); 4.88–4.91 (AB-System, 4a- und 7a-H, δ<sub>A</sub> = 4.90, δ<sub>B</sub> = 4.89, J = 7.7 Hz); 5.72 (ddd, 7-H, J<sub>1</sub> = 5.7, J<sub>2</sub> = 1.7–2.0, J<sub>3</sub> = 1 Hz); 6.48 (ddd, 6-H, J<sub>1</sub> = 5.7, J<sub>2</sub> = 1.5, J<sub>3</sub> = 1 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.5, 17.0, 18.0, 18.9 (SCH<sub>3</sub>); 59.2, 60.1 (C-4a, -7a); 127.6 (C-5); 133.8, 136.6 (C-6, -7); 135.0, 135.2 (C-2, -3); 152.4 (C-1').

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>S<sub>6</sub> (352.6) Ber. C 40.87 H 4.57 S 54.55 Gef. C 40.82 H 4.51 S 54.26

(*E*)- oder (*Z*)-(4*aRS*,7*aSR*)-5,7*a*-Dihydro-2,3-bis(methylthio)-5-(1-phenylethyliden)-4*aH*-cyclopenta-1,4-dithiin (**8d**): Die Lösung von 910 mg (5.00 mmol) **1** in 35 ml Ether wird mit 840 mg (5.00 mmol) 6-Methyl-6-phenylfulven (**7d**)<sup>15)</sup> versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit Ether gewaschen und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether umkristallisiert: 900 mg (50%) farblose Kristalle vom Schmp. 130°C. – IR (KBr): 2920, 1600, 1495, 1445, 1380, 870, 760, 710, 690 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.23 (s, CCH<sub>3</sub>); 2.41, 2.44 (2 s, SCH<sub>3</sub>); 4.70–5.04 (AB-System, 4a-, 7a-H, δ<sub>A</sub> = 4.96, δ<sub>B</sub> = 4.78, J = 8.0 Hz); 5.57 (dd, 7-H, J<sub>1</sub> = 5.7, J<sub>2</sub> = 1.9 Hz); 6.26 (dd, 6-H, J<sub>1</sub> = 5.7, J<sub>2</sub> = 2.0 Hz); 7.10–7.40 (m, 5 arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.1, 18.6 (SCH<sub>3</sub>); 21.2 (1'-CH<sub>3</sub>); 57.5, 60.9 (C-4a, -7a); 126.8 (C-4''); 127.8, 128.1 (C-2'', -3''); 131.3 (C-5); 133.8, 133.9 (C-6, -7); 135.2, 135.4 (C-2, -3); 141.8, 142.6 (C-1'', -1').

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>S<sub>4</sub> (350.6) Ber. C 58.24 H 5.18 S 36.58 Gef. C 58.13 H 5.14 S 36.23

(*E*)- oder (*Z*)-(4*aRS*,7*aSR*)-5-Benzyliden-5,7*a*-dihydro-2,3-bis(methylthio)-4*aH*-cyclopenta-1,4-dithiin (**8e**): Die Lösung von 820 mg (4.5 mmol) **1** in 60 ml Ether wird mit 690 mg (4.5 mmol) 6-Phenylfulven (**7e**)<sup>15)</sup> versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird abfiltriert, die Mutterlauge auf das halbe Volumen eingengt, auf 0°C abgekühlt und erneut filtriert: 1.15 g (75%) farblose Kristalle nach Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether vom Schmp. 142°C. – IR (KBr): 1425, 920, 870, 750, 720, 710, 695 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.21, 2.44 (2 s, SCH<sub>3</sub>); 4.95–5.15 (AB-System, 4a-, 7a-H, δ<sub>A</sub> = 5.09, δ<sub>B</sub> = 5.00, J = 7.3 Hz); 5.73 (dd, 7-H, J<sub>1</sub> = 5.6, J<sub>2</sub> = 2.1 Hz); 6.30 (dd, 6-H, J<sub>1</sub> = 5.6, J<sub>2</sub> = 1.8 Hz); 6.40 (s, 1'-H); 7.10–7.50 (m, 5 arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.3, 18.4 (SCH<sub>3</sub>); 56.0, 61.8 (C-4a, -7a); 123.8 (C-1'); 127.2 (C-4''); 128.4, 128.9 (C-2'', -3''); 134.2, 137.7 (C-6, -7); 134.9, 135.7, 136.1 (C-1'', -2, -3); 146.2 (C-5).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>S<sub>4</sub> (336.5) Ber. C 57.10 H 4.79 S 38.11

Gef. C 56.82 H 4.65 S 37.97 Molmasse 336 (MS)

(*E*)- oder (*Z*)-(4*aRS*,7*aSR*)-5-(1-Acetoxyethyliden)-5,7*a*-dihydro-2,3-bis(methylthio)-4*aH*-cyclopenta-1,4-dithiin (**8f**): 360 mg (2.00 mmol) **1** werden in 5 ml CCl<sub>4</sub> mit 300 mg (2.0 mmol) 6-Acetoxy-6-methylfulven (**7f**)<sup>16)</sup> analog **7e** umgesetzt. 460 mg (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 128°C (aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether). – IR (KBr): 1740 (C=O), 1680, 1370, 1360, 1350, 1240, 1200, 1145, 870, 830 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.08 (d, CCH<sub>3</sub>, J = 0.8 Hz); 2.14 (s, CH<sub>3</sub>C=O); 2.40, 2.43 (2 s, SCH<sub>3</sub>); 4.64–5.02 (AB-System, 4a-, 7a-H, δ<sub>A</sub> = 4.95, δ<sub>B</sub> = 4.70, J<sub>1</sub> = 8.2, J<sub>2</sub> = 2.1, J<sub>3</sub> = 1 Hz); 5.56 (dd, 7-H, J<sub>1</sub> = 5.8, J<sub>2</sub> = 2.4 Hz); 6.20 (dd, 6-H, J<sub>1</sub> = 5.8, J<sub>2</sub> = 2.0 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.3, 18.4 (SCH<sub>3</sub>); 17.9, 20.6 (CCH<sub>3</sub>); 55.3, 61.3 (C-4a, -7a); 129.7, 133.5 (C-6, -7); 133.5 (C-5); 134.9, 135.2 (C-2, -3); 140.3 (C-1'); 168.8 (C=O).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (332.5) Ber. C 46.96 H 4.85 S 38.57

Gef. C 47.03 H 4.81 S 38.17 Molmasse 332 (MS)

(4*aRS*,4*bRS*,8*aSR*,9*aSR*)-9-(Diethoxymethylen)-4*b*,8*a*,9*a*-tetrahydro-2,3,6,7-tetrakis(methylthio)-4*aH*-cyclopentabis[1,4]dithiin (**9**): Zu einer Lösung von 1.46 g (8.8 mmol) 6,6-Diethoxyfulven (**7h**)<sup>17)</sup> in 5 ml Ether tropft man während 30 min 1.6 g (8.8 mmol) **1** in 59 ml

Ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10:1). Nach 5stdg. Rühren bei Raumtemp. wird i. Vak. eingedampft. Aus dem roten, öligen Rückstand scheiden sich bei 0°C über Nacht farblose Kristalle ab, die mehrfach mit Ether gewaschen werden: 2.21 g (95%). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.45, 2.50 (2 s, SCH<sub>3</sub>); 2.8–4.7 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 4a-, 4b-, 8a-, 9a-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.4, 18.9 (SCH<sub>3</sub>); 52.2, 55.8 (C-4a, -4b, -8a, -9a); 65.9 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 99.0 (C-9); 130.0, 132.3 (C-2, -3, -6, -7); 156.7 (C-1).

(4aRS,4bRS,8aSR,9aSR)-4b,8a,9,9a-Tetrahydro-2,3,6,7-tetrakis(methylthio)-4aH-cyclopentabis[1,4]dithiin-9-carbonsäure-ethylester (10): 1.33 g (2.5 mmol) **9** werden in Ether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> leicht erwärmt. Dabei kristallisieren 0.69 g (55%) einer weißen Substanz vom Schmp. 110°C aus. — IR (KBr): 1735 (C=O), 1420, 1250, 1210, 1190, 1035, 1030, 875 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30 (t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.40 (s, SCH<sub>3</sub>); 2.43 (s, 2SCH<sub>3</sub>); 2.47 (s, SCH<sub>3</sub>); 4.23 (q, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.8–4.7 (m, 4a-, 4b-, 8a-, 9-, 9a-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 18.2 (2SCH<sub>3</sub>); 18.4, 18.7 (SCH<sub>3</sub>); 53.8, 54.0, 55.0, 55.3 (C-4a, -4b, -8a, -9a); 59.1, 61.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, C-9); 126.9, 129.6, 133.9, 134.8 (C-2, -3, -6, -7); 168.4 (C=O).

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>S<sub>8</sub> (502.8) Ber. C 38.22 H 4.41 S 51.01

Gef. C 38.07 H 4.16 S 50.14 Molmasse 502 (MS)

2,3-Bis(methylthio)naphtho[2,3]-1,4-dithiin-5,10-dion (13): Zu einer Lösung von 1.82 g (10.0 mmol) **1** in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tropft man 320 mg (2.00 mmol) 1,4-Naphthochinon in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit CCl<sub>4</sub>/Ether (20:1) aufgetrennt. Die intensiv grüne Fraktion wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus CCl<sub>4</sub> umkristallisiert: 500 mg (75%) „schwarze“ Kristalle vom Schmp. 145°C. — IR (KBr): 1665, 1650, 1590, 1550, 1285, 1275, 1140, 805, 790, 710, 640 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.52 (s, SCH<sub>3</sub>); 7.63–8.27 (m, 4 arom. H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.7 (SCH<sub>3</sub>); 126.6 (q, <sup>3</sup>J = 5 Hz, C-2); 127.0 (C-7); 131.6 (C-5a); 134.0 (C-6); 143.6 (C-4a); 177.6 (C=O).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (338.5) Ber. C 49.68 H 2.98 S 37.89

Gef. C 49.43 H 3.13 S 37.30 Molmasse 338 (MS)

2-(Methyldithio)-3-(methylthio)naphtho[2,3-b]thiophen-4,9-dion (14): Die Lösung von 500 mg (1.5 mmol) **13** in 15 ml Toluol wird 4 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Eindampfen i. Vak. wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit CCl<sub>4</sub> (Zusatz von 4% Ether) unter Elution der beiden orangefarbenen Zonen aufgetrennt. **14** hat den höheren R<sub>f</sub>-Wert, **15** den kleineren. **14** wird aus CCl<sub>4</sub> umkristallisiert und anschließend sublimiert: 250 mg (50%) oranges Pulver vom Schmp. 221°C. — IR (KBr): 1670 (C=O), 1650 (C=O), 1500, 1360, 1325, 1305, 1265, 1215, 725 cm<sup>-1</sup>. — UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 270 (4.44), 449 (3.64). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.48 (s, SCH<sub>3</sub>); 2.63 (s, SCH<sub>3</sub>); 7.53–8.33 (m, 4 arom. H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.8, 22.8 (SCH<sub>3</sub>); 126.4, 127.3 (C-6, -7); 128.7 (q, <sup>3</sup>J = 5 Hz, C-3); 132.5, 133.4 (C-4a, -8a); 133.4, 133.9 (C-5, -8); 141.7, 144.3 (C-3a, -9a); 160.0 (C-2); 176.9, 178.6 (C=O).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (338.5) Ber. C 49.86 H 2.98 S 37.89

Gef. C 49.99 H 3.21 S 37.26 Molmasse 338 (MS)

2,3-Bis(methylthio)naphtho[2,3-b]thiophen-4,9-dion (15): Die bei **14** angefallene Substanz mit dem kleineren R<sub>f</sub>-Wert wird aus Chloroform umkristallisiert: 120 mg (25%) rote, faserige Nadelchen vom Schmp. 210°C. — IR (KBr): 1665, 1640, 1495, 1355, 1310, 1265, 1215, 725 cm<sup>-1</sup>. — UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 274 (4.31), 472 (3.69). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.47, 2.68 (2 s, SCH<sub>3</sub>); 7.6–8.3 (m, 4 arom. H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.7, 18.5 (SCH<sub>3</sub>);

126.5, 127.5 (C-6, -7); 132.7, 133.6 (C-4a, -8a); 133.5, 133.8 (C-5, -8); 141.2, 143.0 (C-3a, -9a); 157.9 (C-2); 176.6, 179.0 (C=O).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (306.4) Ber. C 54.88 H 3.29 S 31.39

Gef. C 54.72 H 3.52 S 31.27 Molmasse 306 (MS)

#### CAS-Registry-Nummern

1: 61485-47-0 / 2: 4011-16-9 / 3: 102870-20-2 / 4: 544-25-2 / (±)-5: 102870-21-3 / (±)-6b: 102870-22-4 / 7a: 2175-91-9 / 7b: 2175-90-8 / 7c: 698-07-7 / 7d: 2320-32-3 / 7e: 7338-50-3 / 7f: 701-12-2 / 7h: 704-67-6 / (±)-8a: 102870-23-5 / (±)-8b: 102870-24-6 / (±)-8c: 102920-73-0 / (±)-8d: 102870-25-7 / (±)-8e: 102870-26-8 / (±)-8f: 102870-27-9 / (±)-9: 102870-28-0 / 10: 102870-29-1 / 11: 130-15-4 / 13: 102920-74-1 / 14: 102870-30-4 / 15: 102870-31-5

- <sup>1)</sup> 39. Mitteilung: M. Fallert und K. Hartke, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.), im Druck.
- <sup>2)</sup> K. Hartke, J. Quante und Th. Kämpchen, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1482.
- <sup>3)</sup> K. Kobayashi und T. Ohi, Chem. Lett. **1973**, 645.
- <sup>4)</sup> S. Meiboom und L. C. Snyder, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1038 (1967).
- <sup>5)</sup> D. M. Bratby und G. I. Fray, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 195.
- <sup>6)</sup> A. Z. Bimanand, Y. N. Gupta, M. J. Doa, T. A. Eaton und K. N. Houk, J. Org. Chem. **48**, 403 (1983).
- <sup>7)</sup> P. S. Belov, G. S. Katyreva und T. M. Filippova, Zh. Prikl. Spektrosk. **28**, 1108 (1978) [Chem. Abstr. **89**, 196837h (1978)].
- <sup>8)</sup> L. C. Dunn, Y.-M. Chang und K. N. Houk, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7095 (1976).
- <sup>9)</sup> K. N. Houk und L. J. Luskus, J. Org. Chem. **38**, 3836 (1973).
- <sup>10)</sup> W. Friedrichsen, T. Debaerdemaeker, A. Böttcher, S. Hahnemann und R. Schmidt, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 504 (1983).
- <sup>11)</sup> K. Hartke, Th. Küssel, J. Quante und R. Matusch, Chem. Ber. **113**, 1898 (1980).
- <sup>12)</sup> D. Craig, J. J. Shipman, J. Kiehl, F. Widmer, R. Fowler und A. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. **76**, 4573 (1954).
- <sup>13)</sup> J. L. Kice und F. M. Parham, J. Am. Chem. Soc. **80**, 3792 (1958).
- <sup>14)</sup> K. Hartke, Tetrahedron Lett. **1964**, 2737; K. Hartke, E. Schmidt, M. Castillo und J. Bartulin, Chem. Ber. **99**, 3268 (1966).
- <sup>15)</sup> K.-P. Zeller in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. V/2c, S. 517, Thieme, Stuttgart 1985.
- <sup>16)</sup> R. Riemschneider und M. Krüger, Monatsh. Chem. **90**, 573 (1959).
- <sup>17)</sup> K. Hafner, G. Schulz und K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. **678**, 39 (1964).

[70/86]