

# Rhodanierung von 1,6-Methano[10]annulen

Richard Neidlein<sup>\*a</sup>, Take Constantinescu<sup>a</sup>, Roland Boese<sup>\*b</sup> und Dieter Bläser<sup>b</sup>

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>a</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen

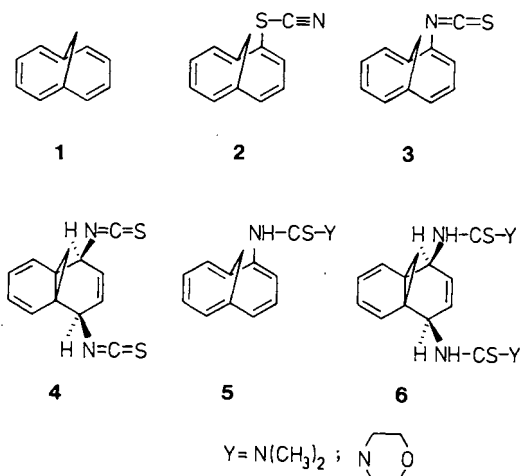
Eingegangen am 28. April 1988

## Thiocyanation of 1,6-Methano[10]annulene

The thiocyanation of 1,6-methano[10]annulene (**1**) affords — in addition to the thiocyanato substitution product **2** — the unexpected isothiocyanato isomer **3**, as well as the "abnormal" diisothiocyanato addition product **4**. The structure of the latter is supported by X-ray analysis data.

Vor mehr als zwei Jahrzehnten wurde über die Synthese eines außergewöhnlichen neuen Aromaten berichtet<sup>1)</sup>, 1,6-Methano[10]annulen (**1**). Wir möchten hier kurz über einige unerwartete Produkte der Rhodanierung von **1** berichten.

Die direkte Substitution aromatischer Verbindungen mit Dirhodan ergibt Thiocyanato-Derivate  $\text{Ar}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ , jedoch nicht die isomeren Isothiocyanate  $\text{Ar}-\text{N}=\text{C}=\text{S}^{2-4)$ . Unsere Versuche, **1** zu rhodanieren, ergaben nicht nur 2-Thiocyanato-1,6-methano[10]annulen (**2**), sondern auch kleine, jedoch bedeutsame Mengen von zwei unerwarteten Produkten: 2-Isothiocyanato-1,6-methano[10]annulen (**3**) und das 2,5-Diisothiocyanato-Addukt **4**. **4** ähnelt dem schwer faßbaren *cis*-Dibrom-Addukt von **1**<sup>3)</sup>, allerdings mit dem Unterschied, daß **4** eine „Norcaradien“- und nicht eine „Cycloheptatrien“-Struktur besitzt. Jedoch paßt das Addukt **4** in keines der bekannten Additionsmuster<sup>2-4)</sup> von Dirhodan.



Systematische Untersuchungen über die  $(\text{SCN})_2$ -Addition an Mehrfachbindungen zeigten<sup>6-10)</sup>, daß die zuerst addierte Gruppe — unter homolytischen oder heterolytischen Bedingungen — stets die Thiocyanatogruppe —SCN ist, da das Schwefel-Atom in  $(\text{SCN})_2$  stärker elektrophil als das Stickstoff-Atom ist. In einem weiteren Schritt bestimmt der ambidente Charakter des erhaltenen SCN-Ions/Radikals (in Verbindung mit Lösungsmittleigenschaften und Substitutionseffekten) den Verlauf der Addition der 2. Gruppe, ent-

weder als —SCN- oder als —NCS-Rest. Die Additionsprodukte sind daher 1,2-Dithiocyanato- oder 1-Thiocyanato-2-isothiocyanato-Verbindungen und aus dieser Sicht scheint das 2,5-Diisocyanato-Addukt **4** ein „abnormales“ Reaktionsprodukt zu sein.

Während der Rhodanierung von **1** wird HNCS gebildet, so daß die Reaktionsmischung  $\text{SCN}^-$ -Ionen enthält. Wenn das Addukt **4** in Essigsäure oder in DMF mit KSCN behandelt wird, erhält man eine Mischung aus **2** und **3**, zusammen mit Spuren von **1**. Demgemäß kann diese Reaktion — zumindest teilweise — für die Bildung von **2** und **3** während der Rhodanierung von **1** verantwortlich sein.

Die während der Reaktion von **4** mit KSCN isolierten geringen Mengen an **1** veranlaßten uns, **4** mit anderen milden Nucleophilen zu behandeln. Beispielsweise ist KI in DMF oder  $\text{CH}_3\text{CN}$  geeignet, die Eliminierung sowohl von  $(\text{SCN})_2$  als auch von HNCS zu bewirken. Die durchgeführten Reaktionen ergaben jeweils eine Mischung aus nahezu gleichen Teilen **1** und **3**.

Die Rhodanierungsversuche zeigten, daß es bisher keine experimentellen Reaktionsbedingungen gibt, die gleichzeitig **2** (31.8%), **3** (5.0%) und **4** (3.6%) in besseren Ausbeuten entstehen lassen. Der Einfluß der Temperatur (zwischen  $-60$  und  $+20^\circ\text{C}$ ) und der Lösungsmittel (Essigsäure, Dichlormethan, Benzol oder Nitromethan) scheint nicht wesentlich zu sein; hingegen beeinflussen das Reaktantenverhältnis und Katalysatoren (Fe,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ) das Ergebnis entscheidend.

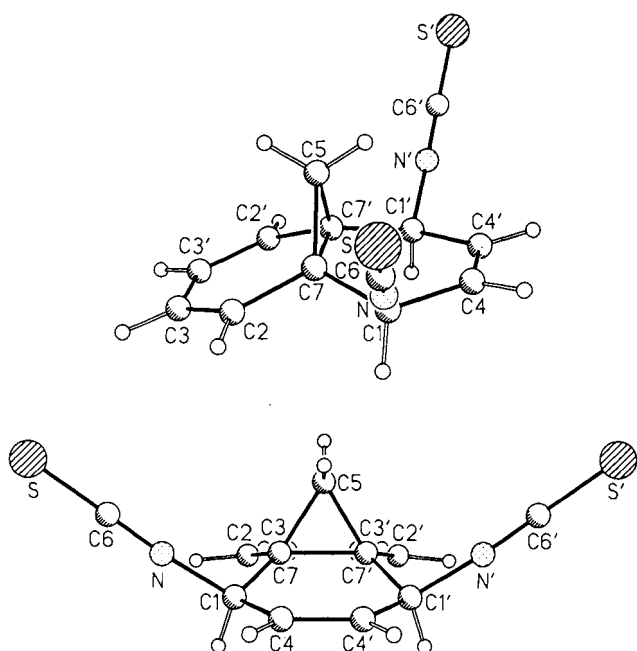


Abb. Molekülstruktur von **4**: Seitenansicht (oben), Frontansicht (unten)

Die nichtkatalysierte Rhodanierung kommt bald zum Stillstand, wobei nichtumgesetztes **1** die Isolierung des Isothiocyanats **3** erschwert; **1** und **3** werden säulenchromatographisch zusammen eluiert. Hingegen führt die Anwesenheit von  $\text{FeCl}_3$  zur vollständigen Umsetzung von **1**, jedoch entsteht gleichzeitig kein Addukt **4**. Nachteilig bei Verwendung eines Katalysators ist die Bildung von Sekundärprodukten, die das Thiocyanat **2** verunreinigen. In Abhängigkeit vom Überschuss an  $(\text{SCN})_2$  können **3** und **4** verschwinden, darüberhinaus werden größere Mengen an Parathiocyanogen,  $(\text{SCN})_n$ , erhalten.

Unter Inertgas bleibt **4** bei ca.  $4^\circ\text{C}$  stabil, allerdings kann es sich bei längerer säulenchromatographischer Reinigung zersetzen oder wenn es bei der Umkristallisation erhitzt wird.

Spektroskopische Daten und Elementaranalysen sowie die Thioharnstoff-Derivate **5** und **6** (entstanden aus **3** bzw. **4** und Amin) sprechen für die Struktur der neuen Produkte. Darüber hinaus bestätigt die Röntgenstrukturanalyse von **4** (Abb.) zweifelsfrei die 2,5-Diisothiocyanato-Struktur sowie die *syn-cis*-Konfiguration des spiegelsymmetrischen Moleküls; Bindungslängen und -winkel stimmen überein mit den bekannten Literaturangaben<sup>11)</sup> (s. Tab. 1–3).

### Röntgenstrukturanalyse von **4**<sup>12)</sup>

Ein Kristall der Dimensionen von ca. 0,23, 0,21, 0,12 mm wurde bei Raumtemp. auf einem Nicolet-R 3 m V-Vierkreisdiffraktometer vermessen; die Zelldimensionen wurden aus den Diffraktometerwinkeln von 30 Reflexen ( $20^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$ ) verfeinert:  $a = 9,863(4)$ ,  $b = 15,551(6)$ ,  $c = 8,251(3)$  Å;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;  $V = 1265,5(8)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1,36$  g/cm<sup>3</sup>; Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62). Die Datensammlung nach der  $\omega$ -Scan-Methode von 991 unabhängigen, gemittelten Intensitäten, von denen 659 als beobachtet behandelt wurden [ $F_0 \geq 4 \cdot \sigma(F)$ ] erfolgte bis  $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ . Zur Strukturlösung nach direkten Methoden und zur Strukturverfeinerung (84 Parameter) wurde das SHELXTL-PLUS-Programm und ein MicroVax-Computer verwendet;  $R = 0,084$ ,  $R_w = 0,102$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 4,78 \cdot 10^{-3} \cdot F_0^2$ ; die maximale Restelektronendichte betrug  $0,39$  e/Å<sup>3</sup>.

Die anisotropen Versetzungsfaktoren der Atome C3, C4 und N deuten auf eine Fehlordnung dieser Atome hin. Strukturverfeinerungen in der azentrischen Raumgruppe *Pna*2<sub>1</sub> führten nicht zu signifikant besseren Ergebnissen, Überstrukturreflexe waren nicht

Tab. 1. Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Thermalparameter [ $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ]

	x	y	z	U(eq) <sup>a)</sup>
S	7290(2)	5551(1)	1281(3)	90(1)
N	9041(9)	4219(5)	1336(12)	131(4)
C(1)	9879(8)	3455(5)	1367(11)	76(3)
C(2)	10376(7)	3396(5)	4332(12)	69(3)
C(3)	10830(8)	2954(6)	5574(12)	96(4)
C(4)	9606(8)	2928(6)	-81(11)	102(4)
C(5)	8424(9)	2500	3187(12)	56(3)
C(6)	8312(7)	4775(5)	1327(9)	74(3)
C(7)	9716(6)	2994(3)	2936(8)	48(2)

a) Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. 2. Bindungsabstände [pm]

S-C(6)	157,3 (8)	N-C(1)	144,8 (11)
N-C(6)	112,5 (11)	C(1)-C(4)	147,3 (13)
C(1)-C(7)	148,9 (11)	C(2)-C(3)	131,2 (13)
C(2)-C(7)	146,3 (11)	C(3)-C(3')	141,3 (18)
C(4)-C(4')	133,2 (18)	C(5)-C(7)	150,3 (9)
C(5)-C(7')	150,3 (9)	C(7)-C(7')	153,8 (10)

Tab. 3. Bindungswinkel [°]

C(1)-N-C(6)	175,0(9)	N-C(1)-C(4)	109,8(7)
N-C(1)-C(7)	110,4(7)	C(4)-C(1)-C(7)	114,7(6)
C(3)-C(2)-C(7)	122,8(7)	C(2)-C(3)-C(3')	121,6(5)
C(1)-C(4)-C(4')	123,8(5)	C(7)-C(5)-C(7')	61,6(5)
S-C(6)-N	179,0(9)	C(1)-C(7)-C(2)	115,5(6)
C(1)-C(7)-C(5)	117,2(6)	C(2)-C(7)-C(5)	119,2(6)
C(1)-C(7)-C(7')	118,8(4)	C(2)-C(7)-C(7')	115,3(4)
C(5)-C(7)-C(7')	59,2(3)		

erkennbar, weshalb die Raumgruppe *Pnma* zur Strukturverfeinerung gewählt wurde.

Wir danken der *BASF Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. *W. Kramer*, Frau *G. Baumann* und Herrn *G. Beutel* für die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sowie für die Elementaranalysen, den Herren *H. Rudy* und *P. Weyrich* für die Anfertigung und Diskussion der IR- und Massenspektren, Herrn *D. Holzmann* für die Darstellung von Ausgangsverbindungen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte, nicht korrigiert: Schmelzpunktmikroskop der Fa. Reichert, Wien. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WM 250 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – Massenspektren: MAT 311 A der Fa. Varian, Bremen. – Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau. – Säulenchromatographie: Kieselgel Mache-rey und Nagel 0,05–0,2 mm.

**Rhodanierung von 1:** Zu einer Suspension von 8,08 g (25 mmol)  $\text{Pb}(\text{SCN})_2$  in 20 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (über  $\text{P}_2\text{O}_5$  destilliert) wird unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 3,19 g (1,02 ml, 20 mmol)  $\text{Br}_2$  in 20 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Man rührt weiter bis die Brom-Farbe verschwindet; die Lösung wird über eine Fritte abgesaugt und der  $\text{PbBr}_2$ -Niederschlag dreimal mit 3 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Die erhaltene  $(\text{SCN})_2$ -Lösung wird unter Rühren bei  $-30^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 2,84 g (20 mmol) **1** in 20 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Eisessig (1:1, v/v) getropft. Nach weiterem, 20 min. Rühren wird die Reaktionsmischung mit 200 ml Wasser versetzt und die wäßrige Schicht zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert; die vereinigten organischen Phasen werden so lange mit Wasser ausgeschüttelt, bis sie keine Rhodanid-Ionen mehr enthalten. Die Lösung wird mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, wobei die Badtemperatur  $40^\circ\text{C}$  nicht übersteigen darf. Flash-Chromatographie des öligen Rückstands (Kieselgel, Säule  $30 \times 4$  cm, Petrolether  $40-60^\circ\text{C}$ ) lieferte 0,96 g eines Gemisches aus **1** und **3**. Nach weiterem Eluieren [Petrolether/Benzol (4:1)] werden ein Gemisch aus **2** und **4** und schließlich **2** allein erhalten. Das Lösungsmittel der letzten beiden Fraktionen wird i. Vak. entfernt und die Rückstände werden bei ca.  $4^\circ\text{C}$  aufbewahrt, bis sie fest werden; das Gemisch aus **2** und **4** wird mehrmals mit kleinen Portionen Petrolether/Acton (5:1) gewaschen, bis **4** in Form farbloser Nadeln, Schmp.  $108^\circ\text{C}$ , erhalten wird [Ausb. 0,19 g (3,6%)]. Einengen der Waschlösung und Flash-Chromatographie [Kieselgel, Säule  $15 \times 2$  cm, Petrolether  $40-60^\circ\text{C}$ /Benzol (4:1)] liefern eine weitere kleine Menge von **2**; Gesamtausb. an **2**: 1,27 g (31,8%). Die Sublimation von **1** aus dem Gemisch von **1** und **3** liefert 0,20 g (5,0%) **3**, als gelbe Nadeln, Schmp.  $29^\circ\text{C}$ .

**2:** IR (KBr):  $\nu = 2950$  cm<sup>-1</sup> (w), 2150 (m, scharf,  $-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1440 (m), 1170 (m), 825 (m), 760 (s). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0,3$  (s, 2H), 7,1 (t, 1H), 7,3 (m, 3H), 7,5 (d, 1H), 7,6 (d, 1H), 7,9 (d,

1 H). — MS (80 eV):  $m/z$  (%) = 199 (33) [ $M^+$ ], 171 (57), 166 (19), 141 (100), 128 (27), 115 (84).

$C_{12}H_9NS$  (199.3) Ber. C 72.33 H 4.55 N 7.03  
Gef. C 72.40 H 4.65 N 7.00

3: IR (KBr):  $\nu = 3040$  cm<sup>-1</sup> (m), 2960 (m), 2920 (m), 2860 (w), 2040–2120 (vs. br., —N=C=S), 1530 (w), 1450 (m), 1400 (w), 1260 (m), 1200 (w), 850 (m), 760 (s). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -0.5$  (dd,  $J = 10$  Hz, 1H),  $-0.3$  (dt,  $J = 10$  Hz, 1H), 7.1 (m, 2H), 7.2 (m, 2H), 7.4 (m, 2H), 7.7 (d, 1H). — MS (80 eV):  $m/z$  (%) = 199 (75) [ $M^+$ ], 166 (17) [ $M^+ - SH$ ], 154 (14), 141 (100), 127 (11), 115 (49).

$C_{12}H_9NS$  (199.3) Ber. C 72.33 H 4.55 N 7.03  
Gef. C 72.53 H 4.63 N 6.89

4: IR (KBr):  $\nu = 2180-2100$  cm<sup>-1</sup> (vs. br.), 1385 (w), 1325 (w), 1300 (s), 1035 (w), 825 (m), 740 (s). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.2$  (d,  $J = 5$  Hz, 1H), 1.9 (d,  $J = 5$  Hz, 1H), 4.4 (s, 2H), 5.6 (s, 2H), 6.0 (m, 2H), 6.3 (m, 2H). — MS (80 eV):  $m/z$  (%) = 258 (8) [ $M^+$ ], 167 (25), 141 (100), 128 (17), 115 (50), 72 (52).

$C_{13}H_{10}N_2S_2$  (258.4) Ber. C 60.43 H 3.90 N 10.84  
Gef. C 60.15 H 3.95 N 10.73

- <sup>1)</sup> E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* **76** (1964) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 228.
- <sup>2)</sup> R. G. R. Bacon in *Organic Sulfur Compounds* (N. Kharasch, Hrsg.), Kap. 27, Pergamon Press, New York 1961.
- <sup>3)</sup> R. G. Guy in *The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives* (S. Patai, Hrsg.), Teil 1, Kap. 18, J. Wiley, Chichester, New York 1977.
- <sup>4)</sup> A. Hartmann in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl) 4. Aufl., Bd. E4, S. 940, Thieme, Stuttgart 1983.
- <sup>5)</sup> T. Scholl, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* **94** (1982) 924; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 920.
- <sup>6)</sup> R. Bonnett, R. G. Guy, D. Lanigan, *Tetrahedron* **32** (1976) 2439.
- <sup>7)</sup> R. G. Guy, J. J. Thompson, *Tetrahedron* **34** (1978) 541.
- <sup>8)</sup> R. G. Guy, S. Cousins, D. M. Farmer, A. D. Henderson, C. L. Wilson, *Tetrahedron* **36** (1980) 1839.
- <sup>9)</sup> R. J. Maxwell, L. S. Silbert, J. R. Russell, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 1510.
- <sup>10)</sup> R. J. Maxwell, L. S. Silbert, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **55** (1978) 583; *Chem. Abstr.* **89** (1978) 163030m.
- <sup>11)</sup> I. Hargittai, I. C. Paul in *The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives* (S. Patai, Hrsg.), Teil 1, Kap. 2, J. Wiley, Chichester, New York 1977.
- <sup>12)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53211, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 2443-46-1 / 2: 115163-01-4 / 3: 115163-02-5 / 4: 115163-03-6

[110/88]