

## Synthese von spirocyclischen Isothiazoliumsalzen und deren basenkatalysierte Umsetzung zu Thianthrenen<sup>1)</sup>

Bärbel Schulze, Barbara Friedrich und Sven Wagner

Leipzig, Institut für Organische Chemie, Universität

Peter Fuhrmann

Berlin, Institut für Kristallographie, Freie Universität

Eingegangen am 30. Januar 1996

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper zum 70. Geburtstag gewidmet

### Synthesis of Spirocyclic Isothiazolium Salts and their Base Catalysed Reaction to Thianthrenes

**Abstract.** *N*-Phenyl-substituted isothiazolium salts **1** with active 7-methylene group react under the influence of bases to the spirocyclic isothiazolium salts *rac-cis*- and *rac-trans*-**4**; the salts *trans*-**4** are not stable and react to the thianthrene derivatives *rac-trans*-**6**. Thus, a very simple separation of diastereoisomeric salts *rac*-

*cis*- and *rac-trans*-**4** is possible. The influence of donor and acceptor substituents in the phenyl group of **1** on the diastereoselective synthesis of **4** and **6** was studied. The structure of *rac-cis*-**4** and *rac-trans*-**6** was confirmed by X-ray analysis.

Isothiazoliumsalze mit aciden Methylengruppen in 2- und 5-Position sind wertvolle Synthesebausteine, die leicht baseninduzierte Reaktionen unter Deprotonierung und anschließender oxidativer Dimerisierung zu thieno-anellierten 6aλ<sup>4</sup>-Thia-1,6-diazapentalenen [1, 2] bzw. unter Schwefelextrusion zu Pyrrolen [3, 4] eingehen. Kürzlich konnten wir zeigen, daß Isothiazoliumsalze **1** auch als Edukte für eine neue Klasse von 3-Hydroperoxysultamen mit oxidierenden Eigenschaften dienen [5].

Ziel der vorliegenden Arbeit sind Untersuchungen zur Reaktivität der Isothiazoliumsalze mit reaktiver 7-Methylengruppe [6], um den stereochemischen Reaktionsverlauf und mögliche Folgereaktionen in Abhängigkeit von Substituenten im 2-Arylring bei der basischen Dimerisierung der bicyclischen Salze **1** zu studieren.

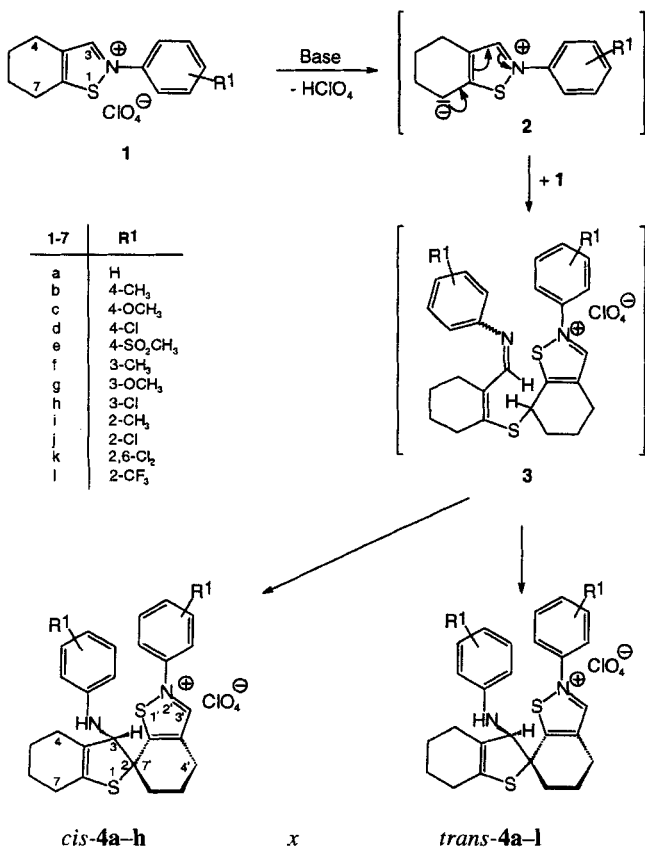
Die bicyclischen Perchlorate **1** sind aus 2-Thiocyanato-cyclohexen-1-carbaldehyd und substituierten Anilinen leicht zugänglich [1, 2]. Sie werden im folgenden mit verschiedenen Basen umgesetzt. Hierbei entstehen aus im 2-Arylring *p*- und *m*-substituierten Salzen **1a–h**

mit sekundären Amininen, z. B. Dicyclohexylamin in Methanol (Variante A), in Ausbeuten von 36–53% spirocyclische Salze **4** (Schema 1), deren Struktur durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten sowie eine Röntgenkristallstrukturanalyse (Abb. 1) als *rac-cis*-**4a–h** bestimmt wurde. In Abb. 1 (**4f**) ist ersichtlich, daß sich die Anilino-Gruppe in *cis*-Stellung zum Isothiazolring befindet.

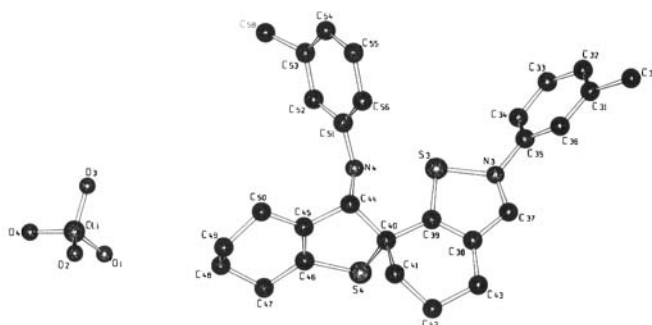
Charakteristisch für die Spirosalze *rac-cis*-**4a–h** sind in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) ein Singulett des 3'-H-Protons bei 8.60–9.10 ppm, zwei Dubletts bei 4.60–4.80 ppm (NH) und 4.10–4.30 ppm (3-H) und in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ein quartäres C-2/7'-Atom bei 63–65 ppm, ein Dublett für C-3 bei 74–77 ppm und ein weiteres Dublett für C-3' bei 154–156 ppm.

Aus dem Etherextrakt der Salze *rac-cis*-**4** wird als Nebenprodukt ein gelbes Pulver isoliert, das charakteristische NMR-Signale für eine Azomethin-Gruppierung bei 8.10–8.20 ppm und 158–163 ppm, ein CH-Proton bei 5.60–5.70 ppm und zwei quartäre C-Atome bei 64–65 ppm und 66–67 ppm sowie ein Dublett bei 71–74 ppm zeigt.

<sup>1)</sup> Teil des Vortrages von B. Schulze, "1,2-Thiazoliumsalze als Synthesebausteine zu neuen 6aλ<sup>4</sup>-Thia-1,6-diheteropentalenen", 2. Fachtagung über Iminiumsalze, Stimpfach / Rechenberg, 20.–22.09. 1995



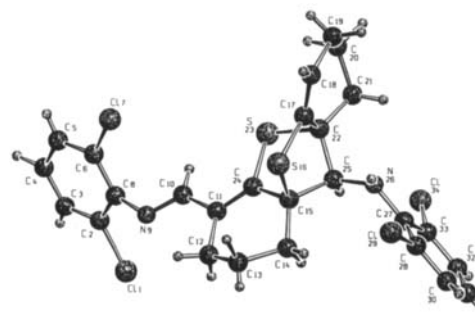
Schema 1



**Abb. 1** Molekülstruktur von *cis-4f*. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (in Klammern Standardabweichung): S(3)-C(39) 1.697(5), S(3)-N(3) 1.737(4), S(4)-C(46) 1.783(5), S(4)-C(40) 1.860(5), N(3)-C(37) 1.313(6), C(38)-C(39) 1.366(7), C(39)-S(3)-N(3) 88.6(2), C(46)-S(4)-C(40) 89.9(2), C(51)-N(4)-C(44) 122.7(4).

Die Methylgruppe in der 3-Anilinfunktion ist fehlgeordnet.

Unsere Vermutung, daß es sich bei diesem Azomethin um das Folgeprodukt *rac-trans-6*, einem Thianthrenderivat des unter basischen Reaktionsbedingungen nicht stabilen diastereomeren Spirosalzes *rac-trans-4* handeln könnte (Schema 2), wurde durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse (Abb. 2) bestätigt.



**Abb. 2** Molekülstruktur von *trans-6k*. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (in Klammern Standardabweichung): C(15)-S(16) 1.867(5), S(16)-C(17) 1.772(5), C(17)-C(18) 1.327(7), C(11)-C(24) 1.334(8), C(22)-S(23) 1.853(8), S(23)-C(24) 1.778(6), N(9)-C(10) 1.247(6), C(17)-S(16)-C(15) 90.9(2), C(24)-S(23)-C(22) 91.3(2), C(27)-N(26)-C(25) 122.8(4), C(10)-N(9)-C(8) 118.7(5)

Bei der Variation der Basensysteme fanden wir, daß sich beim Lösen der *p*-substituierten Perchlorate **1a–e** in einem Ethanol–Wasser-Gemisch (1:1) und Zugabe eines Überschusses an festem Natriumacetat (Variante B) nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag in hohen Ausbeuten (85–98%) bildet. Das nach Etherextraktion dieses Feststoffes verbleibende Pulver ist wiederum spirocyclisches Salz *rac-cis-4a–e* (70–82%), und aus dem Etherextrakt werden die Thianthrenderivate *rac-trans-6a–e* (11–25%) isoliert.

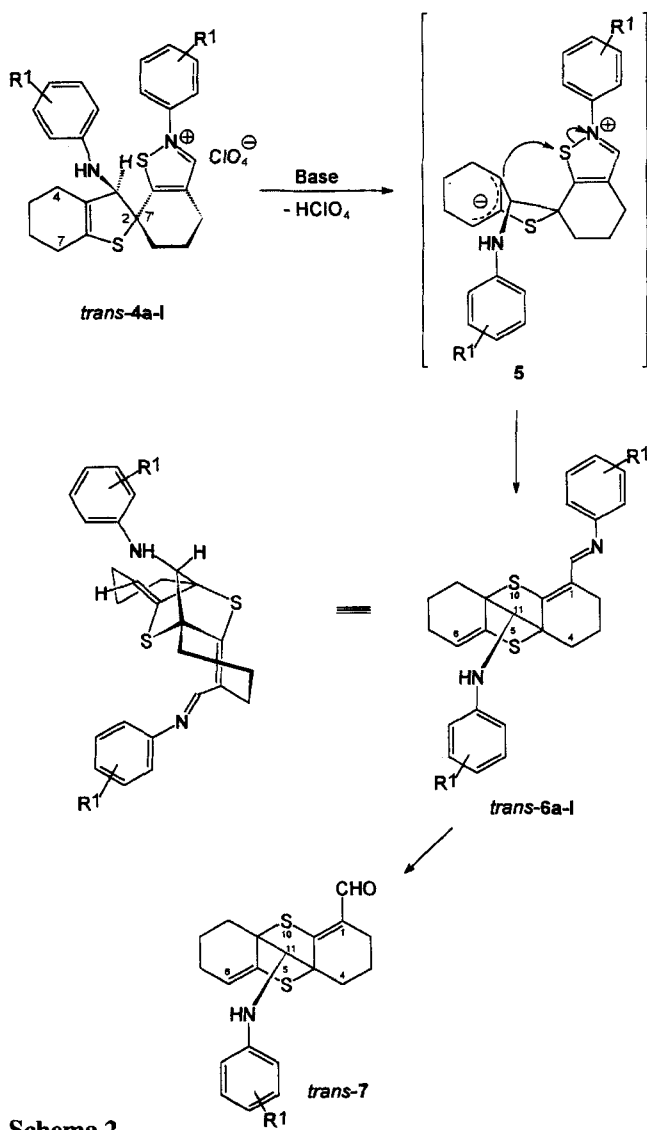
Die *p*-substituierten bicyclischen Isothiazoliumsalze **1a–e** werden demnach in Gegenwart von Natriumacetat in sehr guten Gesamtausbeuten zu einem 5:1-Gemisch der diastereomeren Spirosalze *rac-cis*- und *rac-trans-4* umgesetzt (Schema 1). Hierbei überwiegt bei der intramolekularen Addition an die Azomethin-Gruppe im bisher spektroskopisch nicht nachweisbaren Intermediat **3** aus sterischen und elektronischen Gründen der *Re*- gegenüber dem *Si*-Angriff. Während das *cis*-Spirosalz **4** stabil ist und ausfällt, lagert sich das *trans*-Spirosalz unter den angegebenen Reaktionsbedingungen spontan in das entsprechende Thianthrenderivat *rac-trans-6* um.

Die *m*-donorsubstituierten Salze **1f,g** ergeben mit Natriumacetat die diastereomeren Spirosalze **4f,g** im Verhältnis 1:1 in wesentlich geringeren Ausbeuten (~25%) neben einigen nicht identifizierten Zersetzungsprodukten. Aus **1h** ist aber kein Spirosalz *rac-cis-4h* isolierbar, sondern nur das *rac-trans-6h* (93%); vgl. die analog reagierenden *o*-substituierten Salze **1i–l** (s. u.).

Damit eröffnet sich durch die selektive baseninduzierte Sekundärreaktion der Spirosalze *rac-trans-4* eine einfache Möglichkeit der Diastereomerentrennung. Gleichzeitig ist diese chemische Transformation, die zugleich das Synthesepotential der Spirosalze **4** erkennen läßt, ein neuer synthetischer Zugang zu Thianthrenen [7, 8].

Interessant ist der Befund, daß aus den *o*-substituierten Perchloraten **1i–l**, wie für **1h** mit Natriumacetat als Base bereits beschrieben, weder nach Variante A noch B Spirosalze **4** isoliert werden konnten, sondern ausschließlich die Thianthrene *rac-trans*-**6i–l** erhalten wurden. Die im 2-Arylring *o*-substituierten Salze **1i–l** reagieren also mit Basen in hoher Diastereoselektivität (außer **1i** nach B) bei der intramolekularen Spiroanellierung von **3** nicht zu den *cis*-, sondern zu den *trans*-Spirosalzen *rac-trans*-**4**. Die Salze *rac-trans*-**4h–l** sind instabil, und es erfolgt nach Deprotonierung zum Zwitterion **5** ein sterisch ungehinderter intramolekularer Ringschluß unter Bindungsspaltung der labilen S,N-Bindung im Isothiazolring von **5** unter Ausbildung der Thianthrene *rac-trans*-**6h–l** (Schema 2).

Aus der Röntgenkristallstrukturanalyse von *rac-trans*-**6k** (Abb. 2) folgt in der Tat, daß sich die C-11-Anilino-Gruppe in *trans*-Position zur Azomethin-Funk-



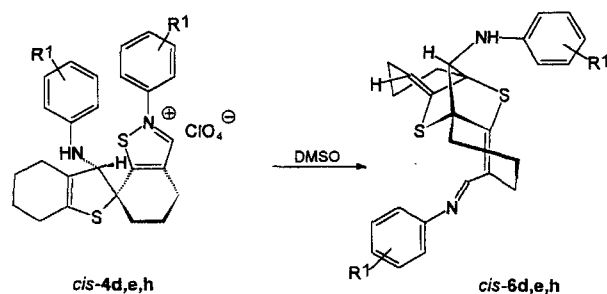
Schema 2

tion befindet. Die Bindungslängen und -winkel des Dithian-Ringes stimmen mit Literaturwerten [7, 8] überein; die Anilinomethano-Brücke [C(22)-C(25)-C(15)] entspricht mit 1.542(7) Å und 1.544(7) Å zwei normalen Einfachbindungen mit einem Winkel von 99.8°.

Die Thianthrene *rac-trans*-**6a–l** sind durch die leicht hydrolysierbare Azomethin-Funktion in den meisten Fällen mit den entsprechenden Aldehyden *rac-trans*-**7** (1–10%) verunreinigt, die weder durch Umkristallisieren noch säulenchromatographisch abtrennbar waren. In einem Fall konnte nur der Thianthren-Aldehyd *rac-trans*-**7e** isoliert und charakterisiert werden.

Die bisherigen Untersuchungen zeigten, daß die *cis*-Spirosalze *rac-cis*-**4a–h** demgegenüber relativ stabile, umkristallisierbare Salze sind. Die Umwandlung in ein entsprechendes *cis*-Thianthrenderivat kann aber sehr leicht durch successive Zugabe von DMSO-d<sub>6</sub> zur Lösung von *rac-cis*-**4d,e,h** (CDCl<sub>3</sub>) spektroskopisch verfolgt werden (Schema 3). Die Basizität des Dimethylsulfoxids reicht bei den labilen acceptor-substituierten Spirosalzen *rac-cis*-**4d,e,h** aus, um diese vollständig in Thianthrene *rac-cis*-**6d,e,h** umzuwandeln. Die donor-substituierten Salze *rac-cis*-**4a–c,f,g** sind dagegen in DMSO-d<sub>6</sub> stabil (s. exp. Teil).

Die Spirosalze **4** sind die ersten synthetisch nachweisbaren Zwischenprodukte bei der einleitend erwähnten basischen Dimerisierung von 3-unsubstituierten Isothiazoliumsalzen mit reaktiver 5-Methylen-Gruppe, die bei der bisher untersuchten Synthese von 6α<sup>4</sup>-Thiadiazapentalenen aus 5-Methylisothiazoliumsalzen nicht isolierbar waren [1, 2].



Schema 3

Während nucleophile Additionen, Ringöffnungen und Ringtransformationen von Isothiazoliumsalzen beschrieben sind, wurden stereoselektive Synthesen mit ihnen bislang nicht untersucht. Mit der Reaktion der bicyclischen Isothiazoliumsalze **1** und sekundären Aminen bzw. Natriumacetat gelang uns nun die diastereoselektive Synthese spirocyclischer Isothiazoliumsalze *rac*-**4** und deren Umwandlung in Thianthrenivate *rac*-**6**.

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie.

## Beschreibung der Versuche

IR: Specord M-80, Carl-Zeiss-Jena.– UV/VIS: Beckmann DU 650 Spektrophotometer.– NMR: Varian Unity 400 Spektrometer, TMS interner Standard.– MS: VG 12-250.– Elementaranalyse: CHN-O-S-Rapid-Analyser der Firma Haereus.– Schmelzpunkte: Mikroheiztisch Boëtius.

### Isothiazoliumperchlorate (1a–l)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: s. Lit. [1].

Die Isothiazoliumperchlorate **1a,c–e** wurden in Lit. [2] beschrieben.

#### 2-(4-Methylphenyl)-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]isothiazoliumperchlorat (**1b**)

Ausbeute 76%; Fp. 124–126 °C (Ethanol). – IR (KBr):  $\nu = 1080 \text{ cm}^{-1}$  (O–Cl–O). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 307 nm (3.93). – C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ClNO<sub>4</sub>S (329.8).

#### 2-(3-Methylphenyl)-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]isothiazoliumperchlorat (**1f**)

Ausbeute 79%; Fp. 143–145 °C (Ethanol). – IR (KBr):  $\nu = 1080 \text{ cm}^{-1}$  (O–Cl–O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 208 nm (4.16); 236 (3.85); 284 (3.19). – C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ClNO<sub>4</sub>S (329.8).

#### 2-(3-Methoxyphenyl)-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]isothiazoliumperchlorat (**1g**)

Ausbeute 80%; Fp. 130–135 °C (Ethanol). – IR (KBr):  $\nu = 1100 \text{ cm}^{-1}$  (O–Cl–O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 225 nm (4.23); 249 (4.04); 293 (3.95). – C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ClNO<sub>5</sub>S (345.8).

#### 2-(3-Chlorphenyl)-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]isothiazoliumperchlorat (**1h**)

Ausbeute 79%; Fp. 174–178 °C (Ethanol). – IR (KBr):  $\nu = 1090 \text{ cm}^{-1}$  (O–Cl–O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 210 nm (4.21); 240 (3.95); 290 (3.25). – C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>S (350.2).

#### 2-(2-Methylphenyl)-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]isothiazoliumperchlorat (**1i**)

Ausbeute 77%; Fp. 225–226 °C (Ethanol). – IR (KBr):  $\nu = 1092 \text{ cm}^{-1}$  (O–Cl–O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 205 nm (3.95); 231 (3.69); 279 (3.64). – C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ClNO<sub>4</sub>S (329.8).

#### 2-(2-Chlorphenyl)-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]isothiazoliumperchlorat (**1j**)

Ausbeute 66%; Fp. 214–216 °C (Ethanol). – IR (KBr):  $\nu = 1095 \text{ cm}^{-1}$  (O–Cl–O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 207 nm (4.14); 237 (3.93); 282 (3.83). – C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>S (350.2).

#### 2-(2,6-Dichlorphenyl)-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]isothiazoliumperchlorat (**1k**)

Ausbeute 84%; Fp. 215–216 °C (Ethanol). – IR (KBr):  $\nu = 1095 \text{ cm}^{-1}$  (O–Cl–O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 209 nm (4.43); 242 (3.95); 297 (3.57). – C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>S (384.6).

#### 2-(2-Trifluormethylphenyl)-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[d]isothiazoliumperchlorat (**1l**)

Ausbeute 60%; Fp. 173–175 °C (Ethanol). – IR (KBr):  $\nu = 1080 \text{ cm}^{-1}$  (O–Cl–O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 280 nm (3.90). – C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ClF<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>S (383.8).

## Spirocyclische Isothiazoliums Salze (*cis*-4a–h) und Thianthrenderivate (*trans*-6a–l) (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

### Variante A:

2 mmol Isothiazoliums Salz **1** werden in 6 ml Methanol unter leichtem Erwärmen (70–80 °C) gelöst. Zur warmen Lösung werden 4 Tropfen Dicyclohexylamin gegeben, wobei sich die Reaktionslösung sofort verfärbt. Nach dem Entfernen des Kolbens aus dem Wasserbad wird gerührt, bis sich ein Niederschlag bildet. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Ether gründlich gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt, in Ether gelöst und das entstandene Dicyclohexylammoniumperchlorat abgesaugt. Beide Etherextrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum eingeeengt. Der Niederschlag besteht aus spirocyclischem Isothiazoliums Salz *cis*-4, der Etherextrakt aus Thianthrenderivat *trans*-6.

### Variante B:

2 mmol Isothiazoliums Salz **1** werden in 4 ml Ethanol und 4 ml Wasser im Wasserbad (80–90 °C) gelöst. Zur warmen Reaktionslösung wird ein vierfacher Überschuß an festem Natriumacetat gegeben, wobei sich die Reaktionslösung nur leicht verfärbt. Nach sofortigem Entfernen des Kolbens aus dem Wasserbad wird gerührt, bis sich ein Niederschlag gebildet hat. Der Niederschlag wird abgesaugt und anschließend mit viel Ether gewaschen, bis das Filtrat farblos ist, und aus Ethanol umkristallisiert. Der entstandene Etherextrakt wird über Natriumsulfat getrocknet und anschließend im Vakuum eingeeengt. Der Niederschlag besteht aus spirocyclischem Isothiazoliums Salz *cis*-4, der Etherextrakt aus Thianthrenderivat *trans*-6.

Die Herstellung der spirocyclischen Isothiazoliums Salze *cis*-4a und *cis*-4b mit Dicyclohexylamin ist in Lit. [6] und *cis*-4c in Lit. [2] beschrieben (ohne Angaben zur Konfiguration).

#### Spiro[3-phenylamino-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzo[b]thiophen-2,7'-2'-phenyl-4',5',6',7'-tetrahydrobenzo[d]isothiazoliumperchlorat] (*cis*-4a)

Ausbeute 75% (B); Fp. 184–187 °C (Ethanol); farblose Nadeln.

#### Spiro[3-(4-methylphenylamino)-2,7'-2'-(4-methylphenyl)-4',5',6',7'-tetrahydrobenzo[d]isothiazoliumperchlorat] (*cis*-4b)

Ausbeute 82% (B); Fp. 196–198 °C (Ethanol); gelbe Nadeln.

#### Spiro[3-(4-methoxyphenylamino)-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzo[b]thiophen-2,7'-2'-(4-methoxyphenyl)-4',5',6',7'-tetrahydrobenzo[d]isothiazoliumperchlorat] (*cis*-4c)

Ausbeute 70% (B); Fp. 188–191 °C (Ethanol); gelbe Nadeln.

#### Spiro[3-(4-chlorphenylamino)-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzo[b]thiophen-2,7'-2'-(4-chlorphenyl)-4',5',6',7'-tetrahydrobenzo[d]isothiazoliumperchlorat] (*cis*-4d)

Ausbeute 53% (A), 72 (B); Fp. 189–193 °C (Ethanol); hellgelbe Nadeln. – IR (KBr):  $\nu = 1100 \text{ cm}^{-1}$  (O–Cl–O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 204 nm (4.81); 234 (4.39); 306 (4.04) – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  [ppm]: 1.62–1.75 (m, 6H, CH<sub>2</sub>); 2.06–2.21 (m, 6H, CH<sub>2</sub>); 3.04–3.06 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 4.10 (d, 1H, 3-H); 4.68 (d, 1H, -NH-); 7.03, 7.29 (4H, J<sub>AB</sub> = 8.8 Hz, *o/m*-H); 7.44, 7.48 (4H, J<sub>AB</sub> = 8.8 Hz, *o/m*-H); 8.68 (s, 1H, CH=N). –

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm]: 20.1, 22.1, 22.9, 25.7, 26.0, 29.7, 33.7 (C-4,5,6,7,4',5',6'); 64.6 (C-2/7'); 76.6 (C-3); 114.7; 119.7; 121.3; 122.5; 125.5; 129.3; 129.5; 130.1; 130.6; 135.3; 137.5; 155.0 (C-3'); 164.0 (C-7'a).

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$  Ber. C 52.05 H 4.20 N 4.67 S 10.69 (599.9) Gef. C 51.93 H 4.67 N 4.83 S 11.07

*Spiro[3-(4-methylsulfonylphenylamino)-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzo[b]thiophen-2,7'-2'-(4-methylsulfonylphenyl)-4',5',6',7'-tetrahydrobenzo[d]isothiazoliumperchlorat] (cis-4e)*

Ausbeute 38% (A), 70% (B); Fp. 178–183 °C (roh); rote Kristalle. – IR (KBr):  $\nu = 1150\text{ cm}^{-1}$  (O–Cl–O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 272 nm (4.14); 372 (3.61).

$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_8\text{S}_4$  Ber. C 48.93 H 4.55 N 4.08 S 18.66 (687.2) Gef. C 48.96 H 3.99 N 4.48 S 18.24

*Spiro[3-(3-methylphenylamino)-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzo[b]thiophen-2,7'-2'-(3-methylphenyl)-4',5',6',7'-tetrahydrobenzo[d]isothiazoliumperchlorat (cis-4f)*

Ausbeute 50% (A), 14% (B); Fp. 168–171 °C (Ethanol); gelbe Kristalle. – IR (KBr):  $\nu = 1080\text{ cm}^{-1}$  (O–Cl–O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 204 nm (4.86); 240 (4.44); 304 (4.08). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] 1.68–1.80 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ); 2.05–2.19 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ); 2.31 (s, 1H,  $\text{CH}_3$ ); 2.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.07–3.10 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.07–4.12 (d, 1H, 3-H); 4.80 (d, 1H, -NH-); 6.80–6.86 (m, 4H, arom. H); 7.13–7.33 (m, 4H, arom. H); 8.91 (s, 1H, CH=N). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 1.68–1.84 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ); 1.98–2.50 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ); 2.23 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.01–3.10 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.35 (d, 1H, 3-H); 4.37 (d, 1H, NH); 9.38 (s, 1H, CH=N). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] 20.6, 21.7, 21.9, 22.6, 23.2, 23.3, 34.5 (C-4,5,6,7,4',5',6'); 26.1 ( $\text{CH}_3$ ); 26.4 ( $\text{CH}_3$ ); 64.9 (C2/7'); 76.9 (C-3); 117.0; 120.5; 120.9; 124.5; 125.2; 129.1; 130.1; 130.6; 132.2; 137.1; 135.3; 137.4; 140.5; 141.4; 144.6; 153.9 (C-3'a); 163.4 (C-7'a).

$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_4\text{S}_2$  Ber. C 60.14 H 5.58 N 5.01 S 11.46 (559.1) Gef. C 59.79 H 5.51 N 5.18 S 11.83

#### Röntgenkristallstrukturanalyse von cis-4f [9]

STADI 4 (Fa. Stoe) Diffraktometer,  $\text{C}_{56}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{S}_4$  (1118.24), Kristallgröße:  $0.55 \times 0.30 \times 0.05\text{ mm}$ , Mo- $\text{K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54179\text{ \AA}$ ),  $T = 293\text{ K}$ , trikline Raumgruppe P-1 mit  $a = 12.016(4)\text{ \AA}$ ,  $b = 22.047(8)\text{ \AA}$ ,  $c = 10.712(4)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 88.95(3)^\circ$ ,  $\beta = 99.92(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90.45(3)^\circ$ ,  $V = 2795\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho = 1.329\text{ mg/m}^3$ ,  $\mu(\text{Mo}-\text{K}\alpha) = 2.902\text{ mm}^{-1}$ , 6103 gemessene Reflexe, 5743 unabhängige Reflexe,  $2\Theta$ -Gebiet:  $3.73\text{--}50.04^\circ$ , hkl-Bereich:  $0 \leq h \leq 11$ ,  $-21 \leq k \leq 21$ ,  $-10 \leq l \leq 10$ , Verfeinerung: Full-matrix least-squares on  $F^2$ , Nummer der Parameter: 707,  $R/R_w$ : 0.0941/0.2043, zurückbleibende Elektronendichte:  $0.400\text{--}0.379\text{ e/\AA}^3$ , Programme: SHELXL93, SHELXS, SCHAKAL.

*Spiro[3-(3-methoxyphenylamino)-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzo[b]thiophen-2,7'-2'-(3-methoxyphenyl)-4',5',6',7'-tetrahydrobenzo[d]isothiazoliumperchlorat (cis-4g)*

Ausbeute 39% (A), 12% (B); Fp. 178–179 °C (Ethanol); hellgelbe Nadeln. – IR (KBr):  $\nu = 1100\text{ cm}^{-1}$  (O–Cl–O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 245 nm (4.17); 286 (3.93).

$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_6\text{S}_2$  Ber. C 56.89 H 5.29 N 4.74 S 10.85 (591.1) Gef. C 56.91 H 5.19 N 4.68 S 10.06

*Spiro[3-(3-chlorphenylamino)-2,3,4,5,6,7-hexahydrobenzo[b]thiophen-2,7'-2'-(3-chlorphenyl)-4',5',6',7'-tetrahydrobenzo[d]isothiazoliumperchlorat] (cis-4h)*

Ausbeute 36% (A); Fp. 157–167 °C (roh); hellgelbe Kristalle. – IR (KBr):  $\nu = 1110\text{ cm}^{-1}$  (O–Cl–O). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 245 nm (4.30); 294 (4.00).

$\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$  Ber. C 52.05 H 4.20 N 4.67 S 10.69 (599.9) Gef. C 51.73 H 4.32 N 4.87 S 10.51

Die Thianthrene *trans*-6a–l können nicht unzersetzt, sondern nur im Gemisch mit dem Hydrolyseprodukt, dem Aldehyd *trans*-7 (1–15%), bzw. in einem Fall als reiner Aldehyd *trans*-7e isoliert werden.

Die Darstellung der Thianthrenderivate *trans*-6a und *trans*-6b mit Dicyclohexylamin ist in Lit. [6] beschrieben, wobei aber keine detaillierten Angaben zur Konfiguration gemacht werden konnten.

*2,3,4,4a,7,8,9,9a-Octahydro-4a,9a-anilinomethano-1-phenyliminomethyl-thianthren (trans-6a)*

Ausbeute 23% (B); Fp. 105–110 °C; oranges Pulver.

*2,3,4,4a,7,8,9,9a-Octahydro-4a,9a-(4-methylanilinomethano)-1-(4-methylphenyliminomethyl)-thianthren (trans-6b)*

Ausbeute 11% (B); Fp. 55–60 °C; rotes Pulver.

*2,3,4,4a,7,8,9,9a-Octahydro-4a,9a-(4-methoxyanilinomethano)-1-(4-methoxyphenyliminomethyl)-thianthren (trans-6c)*

Ausbeute 22% (A), 14% (B); Fp. 68–72 °C; oranges Pulver. – IR (KBr):  $\nu = 1610\text{ cm}^{-1}$ ; 1510; 1250. – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 207 nm (4.40); 241 (4.38); 363 (4.25). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm]: 1.55–2.40 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ); 3.74 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.79 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.87 (m, 2H, NH und 11-H); 5.62 (t, 1H, 6H); 6.65, 6.75 (4H,  $J_{\text{AB}} = 8\text{ Hz}$ , arom. H); 6.88, 7.10 (4H,  $J_{\text{AB}} = 8\text{ Hz}$ , arom. H); 8.15 (s, 1H, CH=N). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm]: 20.6, 21.1, 25.5, 26.2, 27.6, 29.8 (C-2,3,4,7,8,9); 55.5 ( $\text{OCH}_3$ ); 55.8 ( $\text{OCH}_3$ ); 64.5 (C-4a); 66.6 (C-9a); 73.7 (C-11); 114.3; 115.0; 115.1; 118.1; 121.3; 122.1; 122.2; 139.2; 140.9; 145.3; 152.5; 156.3; 158.0 (CH=N). –  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (490.6).

*2,3,4,4a,7,8,9,9a-Octahydro-4a,9a-(4-chloranilinomethano)-1-(4-chlorphenyliminomethyl)-thianthren (trans-6d)*

Ausbeute 31% (A), 25% (B); Fp. 145–150 °C; oranges Pulver. – IR (KBr):  $\nu = 1600\text{ cm}^{-1}$ ; 1490. – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 208 nm (4.72); 252 (4.47); 349 (4.05). –  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_2$  (499.5).

#### Umwandlung der Spiroverbindung cis-4d in DMSO- $d_6$ zu cis-6d

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 1.51–2.26 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ); 4.05 (d, 2H, NH und 11-H); 5.51 (t, 1H, 6-H); 6.91, 7.10 (4H,  $J_{\text{AB}} = 12\text{ Hz}$ ); 7.30, 7.49 (4H,  $J_{\text{AB}} = 8.8\text{ Hz}$ ); 8.31 (s, 1H, CH=N). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  [ppm]: 20.6, 23.4, 25.6, 27.6, 28.2, 28.4 (C-2,3,4,7,8,9); 65.3 (C-4a); 66.0 (C-9a); 72.8; 114.9; 115.6; 120.5; 122.9; 124.4; 128.8; 129.5; 129.9; 130.7; 137.8; 146.8; 159.2 (CH=N).

*2,3,4,4a,7,8,9,9a-Octahydro-4a,9a-(4-methylsulfonylanilinomethano)-thianthren-1-carbaldehyd (7e)*

Ausbeute 25% (B); oranges Öl. – IR(KBr):  $\nu = 1145\text{ cm}^{-1}$ ;

1290; 1600. – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 219 nm (4.02); 271 (4.41); 320 (3.72). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm]: 1.65–2.60 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ); 2.96 (s, 3H,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ); 3.97 (br., 1H, 11-H); 4.52 (br., 1H; NH); 5.66 (t, 1H, 6-H); 6.66, 7.62 (4H,  $J_{\text{AB}} = 10$  Hz, arom. H); 9.60 (CHO). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm]: 20.7, 20.9, 22.1, 25.9, 29.1, 30.1 (C-2,3,4,7,8,9); 45.5 ( $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ); 65.0 (C-4a); 67.1 (C-9a); 71.1 (C-11); 113.0; 113.2; 114.5; 128.8; 129.1; 129.8; 130.2; 152.1; 190.8 (CHO). –  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}_2$  (401.5).

*2,3,4,4a,7,8,9,9a-Octahydro-4a,9a-(3-methylanilinomethano)-1-(3-methylphenyliminomethyl)-thianthren (trans-6f)*

Ausbeute 14% (A), 10% (B); Fp. 92–96 °C; gelbes Pulver. – IR (KBr):  $\nu = 1660$   $\text{cm}^{-1}$ ; 1590. – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 207 nm (4.58); 248 (4.34); 293 (3.86); 347 (4.05). –  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_2$  (458.7).

*2,3,4,4a,7,8,9,9a-Octahydro-4a,9a-(3-methoxyanilinomethano)-1-(3-methoxyphenyliminomethyl)-thianthren (trans-6g)*

Ausbeute 18% (A), 10% (B); Fp. 50–55 °C; oranges Pulver. – IR (KBr):  $\nu = 1670$   $\text{cm}^{-1}$ ; 1590. – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 247 nm (4.39); 296 (3.93); 351 (4.18). –  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (490.6)

*2,3,4,4a,7,8,9,9a-Octahydro-4a,9a-(3-chloranilinomethano)-1-(3-chlorphenyliminomethyl)-thianthren (trans-6h)*

Ausbeute 11% (A), 93% (B); Fp. 70–75 °C (Ethanol); gelbes Pulver. – IR (KBr):  $\nu = 1660$   $\text{cm}^{-1}$ ; 1595. – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 250 nm (4.39); 345 (4.06); 301 (3.89). –  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_2$  (499.5).

*2,3,4,4a,7,8,9,9a-Octahydro-4a,9a-(2-methylanilinomethano)-1-(2-methylphenyliminomethyl)-thianthren (trans-6i)*

Ausbeute 58% (A), 20% (B); Fp. 70–76 °C; oranges Pulver. – IR (KBr):  $\nu = 1580$   $\text{cm}^{-1}$ ; 1510; 1450. – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 244 nm (4.31); 296 (3.94); 340 (4.00). –  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_2$  (458.7)

*2,3,4,4a,7,8,9,9a-Octahydro-4a,9a-(2-chloranilinomethano)-1-(2-chlorphenyliminomethyl)-thianthren (trans-6j)*

Ausbeute 60% (B); Fp. 81–85 °C; gelbes Pulver. – IR (KBr):  $\nu = 1660$   $\text{cm}^{-1}$ ; 1590; 1505; 1320; 1040. – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 246 nm (4.39); 304 (3.91); 336 (3.95). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm]: 1.61–2.60 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ); 3.87 (d, 1H, 11-H); 4.82 (d, 1H, NH); 5.69 (t, 1H, 6-H); 6.73–6.93 (m, 4H, arom. H); 7.24–7.41 (m, 4H, arom. H); 8.08 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm]: 20.7, 24.3, 25.4, 27.2, 29.1, 29.7 (C-2,3,4,7,8,9); 64.8 (C-4a); 65.7 (C-9a); 72.4 (C-11); 112.7; 116.4; 118.3; 118.6; 119.6; 119.9; 120.1; 121.4; 126.1; 127.5; 127.8; 129.6; 129.9; 138.0; 142.8; 149.6; 159.6 ( $\text{CH}=\text{N}$ ). –  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_2$  (499.5)

*2,3,4,4a,7,8,9,9a-Octahydro-4a,9a-(2,6-dichloranilinomethano)-1-(2,6-dichlorphenyliminomethyl)-thianthren (trans-6k)*

Ausbeute 70% (A), 95% (B); 189–192 °C (Ethanol); gelbe Nadeln. – IR (KBr):  $\nu = 1605$   $\text{cm}^{-1}$ ; 1500; 1445. – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 217 nm (4.16); 245 (4.26); 298 (3.86); 344 (4.06). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm]: 1.50–2.20 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ); 2.34–2.40 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 2.85 (d, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.50 (d, 1H, 11-

H); 4.62 (d, 1H, NH); 5.70 (t, 1H, 6-H); 6.78 (t, 1H, *p*-H); 6.90 (t, 1H, *p*-H); 7.23 (d, 2H, *m*-H); 7.28 (d, 2H, *m*-H); 8.10 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{N}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm]: 20.5, 20.8, 25.0, 25.5, 27.2, 28.8 (C-2,3,4,7,8,9); 65.1 (C-4a); 66.9 (C-9a); 73.5 (C-11); 118.9; 121.1; 121.7; 124.5; 126.1; 128.1 (dopp. Int.); 130.2; 138.5; 140.9; 147.6; 154.1; 163.2 ( $\text{CH}=\text{N}$ ). –  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{S}_2$  (568.4)

### Röntgenkristallstrukturanalyse von trans-6k [9]

STADI 4 (Fa. Stoe) Diffraktometer,  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{S}_2$  (568.38), Kristallgröße: 0.50 × 0.30 × 0.10 mm, Mo- $\text{K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54179$  Å), T = 293 K, monokline Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit a = 13.971 (3) Å, b = 11.145 (3) Å, c = 16.829 (3) Å,  $\beta = 96.19$  (3)°, V = 2605.1 Å<sup>3</sup>, Z = 4,  $\rho = 1.449$  mg/m<sup>3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 5.773$  mm<sup>-1</sup>, 2674 gemessene Reflexe, 2615 unabhängige Reflexe, 2 $\theta$ -Gebiet: 3.91–50.00°, hkl-Bereich:  $-13 \leq h \leq 13$ ,  $0 \leq k \leq 11$ ,  $0 \leq l \leq 16$ , Verfeinerung: Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup>, Nummer der Parameter: 396, R/R<sub>w</sub>: 0.0450/0.1089, zurückbleibende Elektronendichte: 0.457/–0.210 e/Å<sup>3</sup>, Programme: SHELXL93, SHELXS, SCHAKAL

*2,3,4,4a,7,8,9,9a-Octahydro-4a,9a-(2-trifluormethylanilinomethano)-1-(2-trifluormethylphenyliminomethyl)-thianthren (trans-6l)*

Ausbeute 81% (B); Fp. 63–68 °C; gelbes Pulver. – IR (KBr):  $\nu = 1600$   $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 247 nm (4.42); 347 (4.14). –  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_2$  (566.6)

### Literatur

- [1] B. Schulze, K. Rosenbaum, J. Hilbig, L. Weber, J. Prakt. Chem. **334** (1992) 25
- [2] B. Schulze, U. Obst, G. Zahn, B. Friedrich, R. Cimiriaglia, H.–J. Hofman, J. Prakt. Chem. **337** (1995) 175
- [3] A. Rolfs, J. Liebscher, Angew. Chem. **105** (1993) 197
- [4] A. Rolfs, H. Borsig, J. Liebscher, J. Prakt. Chem. **337** (1995) 310
- [5] B. Schulze, S. Kirrbach, K. Illgen, P. Fuhrmann, Tetrahedron **52** (1996) 783
- [6] B. Friedrich, A. Fuchs, B. Schulze, Zh. Org. Chem. **30** (1994) 1404, engl. Ed. 1476
- [7] M. Dötze, G. Klar, Phosphorus, Sulfur and Silicon **84** (1993) 95
- [8] S. Hünig, K. Sinzger, R. Bau, T. Metzenthin, J. Salbeck, Chem. Ber. **126** (1993) 465
- [9] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung des Spirosalzes *rac-cis-4f* können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404701 und vom Thianthrenderivat *trans-6k* unter der Nr. CSD-402524 beim Fachinformationszentrum Karlsruhe D-76344 Eggstein-Leopoldshafen angefordert werden.

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. B. Schulze  
Institut für Organische Chemie  
Universität Leipzig  
Talstraße 35  
D-04103 Leipzig, Germany