

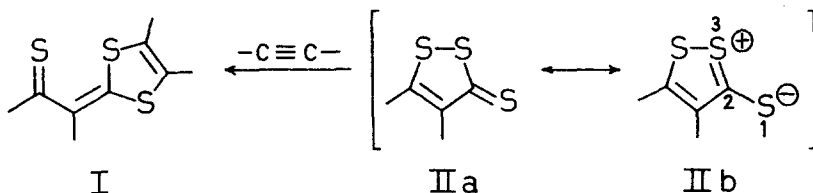
CYCLOADDITIONEN DES FORMAMIDINIUMCARBODITHIOAT-SYSTEMS
 SYNTHESE DES 4-PHENYL-1.3-DITHIOLS

H.Behringer und J.Falkenberg

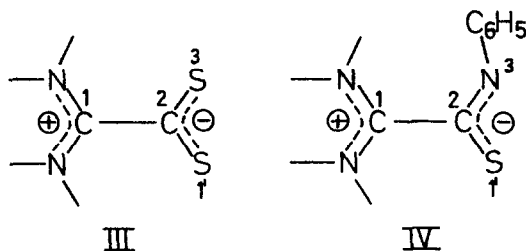
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 13 February 1967)

Derivate des 1.3-Dithiacyclopenten-(4)-ylidens-(2) vom Typ I sind in einfacher Weise aus 1.2-Dithiol-thionen-(3) (1.2-Trithionen) II und aktiven Acetylenen zugänglich (1). Die Reaktion kann als Cycloaddition der letzteren an das Dithiolthion, als einem 1.3-Dipol spezieller Art, aufgefasst werden :

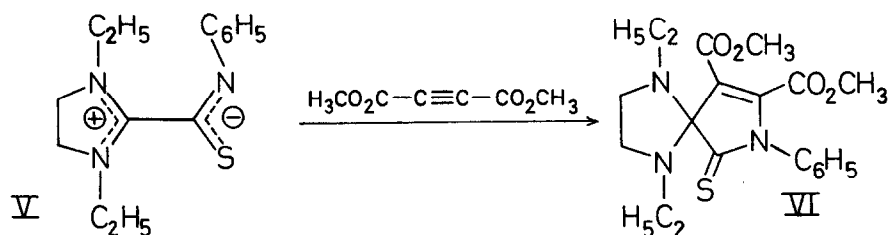


In gewisser Weise mit den 1.2-Trithionen verwandte 1.3-dipolare Systeme liegen in den betainartigen Formamidinium-carbodithioaten III bzw. carbothioarylamidaten IV vor. Man erhält sie nach H.E.Wineberg und D.D.Coffmann (2) aus Per-aminoäthylenen und Schwefelkohlenstoff bzw. Isothiocyanaten, die Betaine III nach D.H.Clemens, A.J.Bell und J.L.O'Brien (3) auch aus Ketenaminalen und elementarem Schwefel.

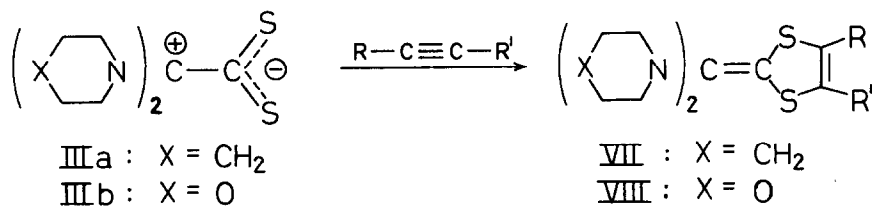


Wineberg und Coffman fanden für die dem Typ IV entsprechenden Imidazolidiniumbetaine V, dass sie mit Iso(thio)cyanaten, α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen und Acetylendicarbonsäuredimethylester anscheinend ausschliesslich

als C^1-C-N^3 -Dipol unter C/C-Verknüpfung und Bildung von Spiroheterocyclen VI reagieren, z.B.:



Wie wir feststellen konnten verläuft die Cycloaddition der symmetrischen Carbodithioate IIIa, IIIb mit dipolarophilen Acetylenen dagegen am S^1-C-S^3 -Dipol, wobei tiefgefärbige 2-(Dipiperidino- bzw. Dimorpholino-methylen)-1.3-dithiole VII bzw. VIII entstehen. Ausser Acetylendicarbonsäuredimethylester und Propinal addieren sich an die Betaine IIIa bzw. IIIb auch Arylacetylene und selbst Tolan, das mit 1.2-Trithionen nicht mehr reagiert (Tabelle, UV-Spektren siehe Figur).



IIIa : X = CH₂
IIIb : X = O

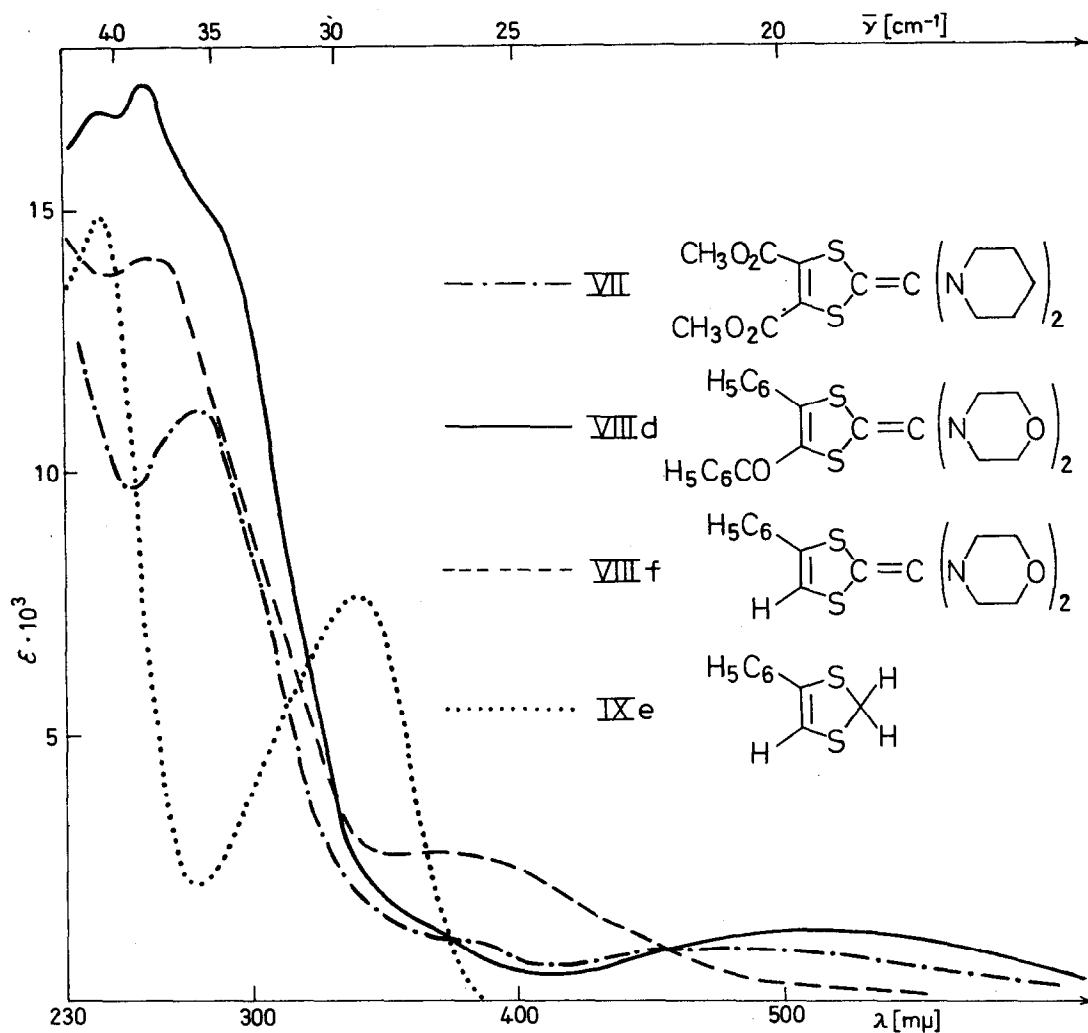
VII : X = CH₂
VIII : X = O

(R, R' vgl. Tabelle)

TABELLE

Addukte aus Formamidinium-carbodithioaten IIIa, IIIb und Acetylenen

Betain	Acetylen		Addukt	Schmp.	Ausbeute %
	R =	R' =			
IIIa (X=CH ₂)	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	VII	104-105°	92
IIIb (X=O)	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	VIIIa	198-201°	96
"	CHO	H	VIIIb	133-135°	89
"	CONH ₂	CONH ₂	VIIIc	178°	53
"	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅	VIIIId	151-153°	53
"	C ₆ H ₅ CO	(p)CH ₃ OC ₆ H ₄	VIIIe	141-143°	85
"	C ₆ H ₅	H	VIIIIf	129-130°	87
"	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	VIIIg	198-201°	65



FIGUR

UV-Spektren in Chloroform von

2-(Dipiperidinomethylen)-4,5-dimethoxycarbonyl-1,3-dithiol (VII),

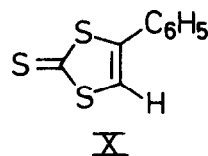
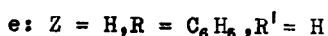
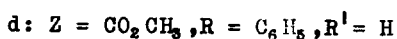
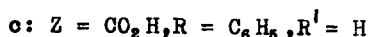
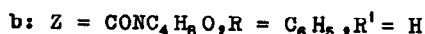
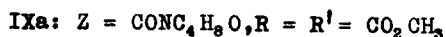
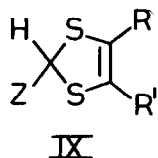
2-(Dimorpholinomethylen)-4-phenyl-5-benzoyl-1,3-dithiol (VIII d),

2-(Dimorpholinomethylen)-4-phenyl-1,3-dithiol (VIII f),

4-Phenyl-1,3-dithiol (IX e).

Die Struktur VII bzw. VIII der Addukte wird durch die folgenden Umwandlungen der Verbindungen VIIIA und VIIIf bewiesen:

Hydrolyse mit verdünnter wässriger Salzsäure führte zu den Morpholiden der entsprechenden 1.3-Dithia-cyclopenten-(4)-carbonsäuren IXa und IXb. Eine Entschwefelung des Morpholids IXa mit Raney-Nickel in Tetrahydrofuran lieferte N-Acetylmorpholin und Bernsteinsäuredimethylester.



Das durch saure Verseifung aus dem Addukt von IIIb und Phenylacetylen hervorgegangene Morpholid IXb liess sich mit verdünnter Natronlauge zum Natriumsalz der 4-Phenyl-1.3.-dithiacyclopenten-(4)-carbonsäure-(2) weiterhydrolysieren. Die zugehörige Säure IXc decarboxylierte langsam schon bei Zimmertemperatur. Mit Diazomethan konnte jedoch ein stabiler, wenngleich luftempfindlicher Methylester (Kp. 140-143° (0.01 Torr)) IXd hergestellt werden. Die Decarboxylierung zum 4-Phenyl-1.3-dithiol (Schmp. 46-47°) IXe wurde präparativ (Ausb. 96%) durch Kochen in Cyclohexan durchgeführt. Das PMR-Spektrum in Tetrachlorkohlenstoff (innerer Standard Tetramethylsilan) zeigte drei Signale bei 2.70, 3.75 und 5.50 p.p.m. mit dem Flächenverhältnis 5:1:2.

Hiermit eröffnet sich ein neuer Weg in die Reihe der 1.3-Dithiole, von denen bislang nur die alkaliinstabile 4.5-Dicyanoverbindung und das 4.5-Dicarbamido-Derivat bekannt waren (4). Diese negativ substituierten 1.3-Dithiole lassen sich nach R. Mayer und B. Gebhardt (5) mit elementarem Schwefel nicht in die entsprechenden 1.3-Dithiol-thione-(2) überführen. Dagegen entstand aus IXe

beim Erhitzen mit Schwefel auf 190° das bekannte 4-Phenyl-1.3-dithiol-thion-(2)
X (6).

Die Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch eine
Sachbeihilfe unterstützt, wofür wir ergebenst danken.

Literatur

- (1) H. Behringer und R. Wiedenmann, Tetrahedron Letters **41**, 3705 (1965);
P. B. J. Eaton and D. Leaver, Chemical Communications **1965** (Nr. 22), 585.
- (2) H. E. Wineberg and D. D. Coffmann, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2776 (1965).
- (3) D. H. Clemens, A. J. Bell and J. L. O'Brien, Tetrahedron Letters **37**, 3257 (1965).
- (4) G. Bähr, G. Schleitzer und H. Bieling, Chem. Technik **8**, 597 (1956);
E. Klingsberg, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 5290 (1964); vgl. auch (5).
- (5) R. Mayer und B. Gebhardt, Chem. Ber. **97**, 2198 (1964).
- (6) D. Leaver, W. A. H. Robertson and D. M. McKinnon, J. Chem. Soc. **1962**, 5104.