

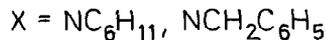
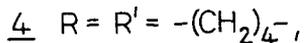
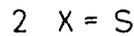
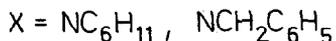
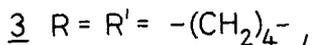
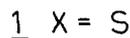
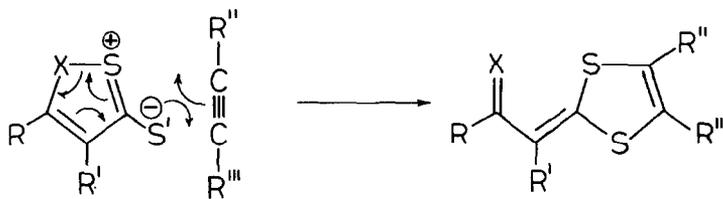
CYCLOADDITIONEN HETEROCYCLISCHER ENDO/EXO-1,3-DIPOLE  
UNTER RINGÖFFNUNG

M. Behringer, J. Kilger und R. Wiedenmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität München

(Received in Germany 17 November 1967)

1,2-Dithiacyclopenten-(4)-thione-(3) (1,2-Trithione) 1 addieren als 1,3-Dipole spezieller Art aktive Acetylene unter Ringsprengung an der Disulfidbindung, wobei Derivate des 1,3-Dithiacyclopentens-(4) (1,3-Trithion) 2 der allgemeinen Formel 2 entstehen<sup>1)</sup>.



Eine weitere 1,3-dipolare Cycloaddition dieses Typs, hier unter Spaltung der N/S-Bindung des Ausgangsheteroringes, beobachteten wir bei der Anlagerung dipolarophiler Acetylene an die von R. Mayer, J. Hartmann und J. Jentzsch<sup>2)</sup> erhaltenen N-Cyclohexyl- bzw. N-Benzyl-3,4-tetramethylenisothiazolin-thione-(5) (3) in Chloroform, Methylenchlorid oder Xylol als

Lösungsmittel. Bei den 1:1-Addukten handelt es sich um die N-Cyclohexyl- bzw. N-Benzyl-imino-Analogen 4 der entsprechenden Thioketone 2 ( $R=R' = -(CH_2)_4-$ ).

2-(2H) 1,3-Dithia- $\Delta^{4,5}$ -cyclopentenyliden-(2)-cyclohexan-thione durch Umsetzung äquimolekularer Mengen N-substituierter Tetramethylen-isothiazolin-thione-(5) mit aktiven Acetylenen

3,4-tetramethylen-isothiazolin-thion-(5) ( <u>5</u> )	Acetylen	Ausbeute in %	Schmp.
X = $NC_6H_{11}$	$R'' = R''' = CO_2CH_3$	66	98 - 99°
X = $NCH_2C_6H_5$	$R'' = R''' = CO_2CH_3$	73	119 - 120°
"	$R'' = R''' = CO_2C_2H_5$	76	84°
"	$R'' = C_6H_5, R''' = H^+)$	84	118°
"	$R'' = CHO, R''' = H$	77	126°

+) Falls  $R \neq R'$  können cis/trans-Isomeren-Gemische entstehen, wie aus dem PMR-Spektrum dieses Addukts hervorgeht.

Wie in den Trisulfiden 2 der Thiocarbonyl-Schwefel durch Sauerstoff ersetzt werden kann, so wird auch die Iminogruppe der Azomethine 4 bei der sauren Hydrolyse gegen Sauerstoff ausgetauscht. Beim Behandeln mit Thioessigsäure auf dem Wasserbad lässt sich die Iminogruppe glatt durch Schwefel substituieren. Wir haben diese Thioacetylyse-Reaktion benutzt, um am Beispiel des Addukts aus 2-Benzyl-3,4-tetramethylen-isothiazolin-thion-(5) und Acetylendicarbonsäuredimethylester 4 ( $R'' = R''' = CO_2CH_3, X = NCH_2C_6H_5$ ) den Strukturbeweis zu führen. Es entstand beim Erwärmen mit Thioessigsäure das gleiche Trisulfid 2 ( $R = R' = -(CH_2)_4, R'' = R''' = CO_2CH_3$ ) vom Schmp. 149°, das auch bei der Anlagerung von Acetylendicarbonsäuredimethylester an 4,5-Tetramethylen-1,2-dithiacyclopenten-(4)-thion-(5) (1,  $R = R' = -(CH_2)_4-$ ) erhalten wurde.



## LITERATUR

- (1) H.Behringer und R.Wiedenmann, *Tetrahedron Letters* 1965, 3705;  
D.B.J.Easton und D.Leaver, *Chemical Communications* 1965, 585
- (2) R. Mayer, h.J.Hartmann und J.Jentzsch, *J. prakt. Chem.* 4, 31, 312 (1966)
- (3) Unveröffentlichte Versuche von J.Falkenberg
- (4) J.Gördeler und J.Gnad, *Chem.Ber.* 98, 1542 (1965)