

1.3-DIPOLARE CYCLOADDITIONEN MESOIONISCHER 1.3-DITHIOL-5-ONE
AN ALKINE. EINE NEUE SYNTHESE VON THIOPHENEN.

Hans Gotthardt und Brigitte Christl

Institut für Organische Chemie der Universität München

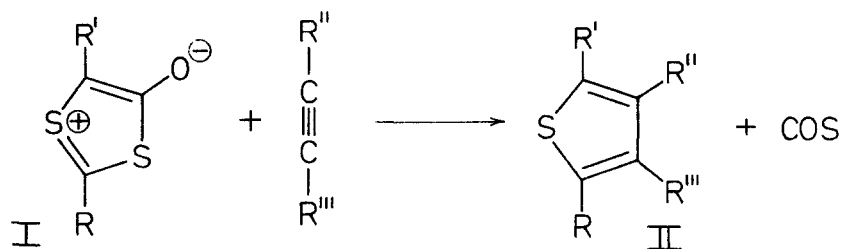
(Received in Germany 5 August 1968; received in UK for publication 12 August 1968)

Die von uns erstmalig durch Einwirkung von Acetanhydrid und Triäthylamin auf Dithiobenzoessäure-carboxybenzyl-ester unterhalb 10° erhaltenen mesoionischen 1.3-Dithiol-5-one (1) des Typs I entfalten gegenüber der CC-Dreifachbindung 1.3-Dipolare Reaktivität.

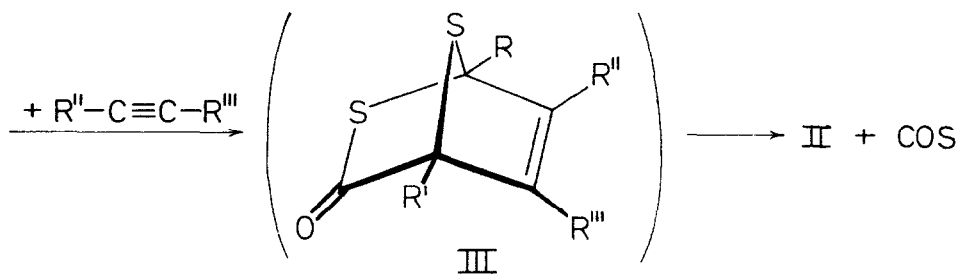
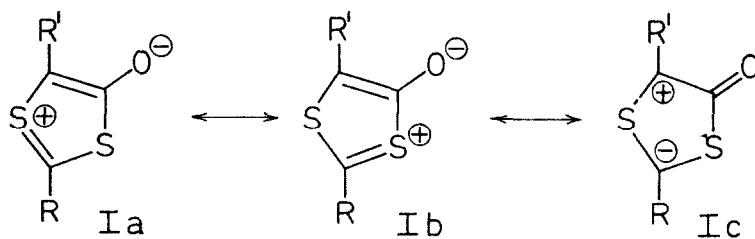
Erwärmt man 2.4-Diphenyl-anhydro-5-hydroxy-1.3-dithiolium-hydroxid (I, $R = R' = C_6H_5$) mit Acetylendicarbonsäure-dimethyl-ester in Xylol 10 Min. auf 130° , so verschwindet unter Kohlenoxysulfid-Entbindung die intensive violette Farbe des mesoionischen Dithiolons. Die Aufarbeitung liefert 99% des kristallinen 2.5-Diphenyl-thiophen-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylesters, dessen Konstitution durch Verseifung, Decarboxylierung und Vergleich mit authentischem 2.5-Diphenyl-thiophen gesichert ist.

Fast alle der in guter Ausbeute erhaltenen Thiophene der Tabelle wurden durch Abbau oder unabhängige Synthese strukturell geklärt. Mit zunehmender Geschwindigkeit reagieren die folgenden Alkine: Phenylacetylen \leftarrow Benzoylphenylacetylen \leftarrow Phenyl-propionsäureester \leftarrow Propionsäureester \leftarrow Acetylendicarbonsäureester.

Der Mechanismus dieser neuen Thiophen-Synthese findet in demjenigen der Entstehung von Pyrazolen (2) und Pyrrolen (3) aus Sydnonen bzw. mesoionischen Oxazolonen mit Alkinen eine Parallele. Der Vereinigung des mesoionischen Dithiolons I mit dem acetylenischen Dipolarophil zum bicyclischen Addukt



R	R'	R''	R'''	II % Ausbeute	Schmp.
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	91	142 - 143°
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅	78	156 - 158°
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	82	138 - 139°
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	H	83	ö1
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	99	166 - 167.5°
4-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	90	110.5 - 111.5°
4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	65	89 - 90°
C ₆ H ₅	CH ₃	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	67	78 - 79.5°



LITERATUR

1. H. Gotthardt und B. Christl, vorstehende Mitteilung.
 2. R. Huisgen und H. Gotthardt, Chem. Ber. 101, 536, 1059 (1968).
 3. R. Huisgen, H. Gotthardt, H.O. Bayer und F.C. Schaefer
Angew. Chem. 76, 185 (1964).
 4. R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963);
Angew. Chem., Internat. Edit. 2, 565 (1963).
-