

## 2.7-DITHIA-BICYCLO[2.2.1]HEPTAN-3-ONE AUS MESOIONISCHEN

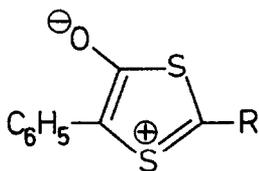
### 1.3-DITHIOL-5-ONEN UND OLEFINEN

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)

In Analogie zu den Reaktionen der Sydnone (1), Azlactone (2) und mesoionischen Oxazolone (3) mit Alkenen, die unter Kohlendioxid-Abspaltung und Wasserstoffverschiebung in Pyrazoline bzw. Pyrroline übergehen, sollte man von den mesoionischen 1.3-Dithiolonen vom Typ I (4) ein ähnliches Verhalten gegenüber der olefinischen Doppelbindung erwarten. Überraschenderweise kommt es hier nicht zur COS-Eliminierung; die primären Cycloaddukte erweisen sich unter den Reaktionsbedingungen als thermisch stabil.



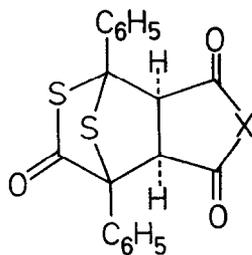
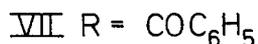
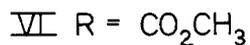
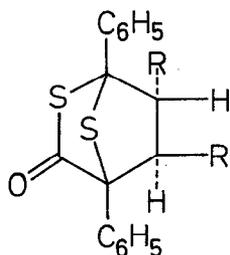
Ia R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Ib R = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

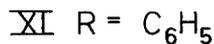
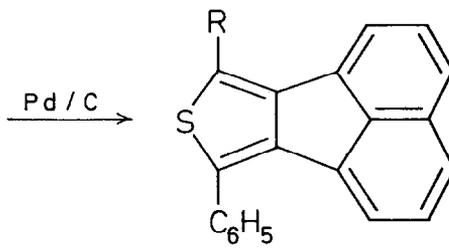
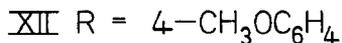
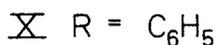
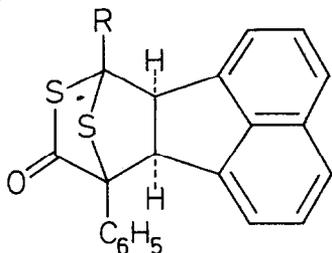
Ic R = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

2.5-stündiges Erwärmen einer Mischung aus 2.4-Diphenyl-anhydro-5-hydroxy-1.3-dithiolium-hydroxid (Ia) mit 3.0 Moläquivalenten Maleinsäure-dimethylester in Xylol auf 120° ergibt 98% 1.4-Diphenyl-2.7-dithia-bicyclo[2.2.1]heptan-3-on-dicarbonsäure-(5.6)-dimethylester (II, Zers.-P. 200-201°). Die Thiolesterbande bei 1700/cm, die Esterbande bei 1736/cm sowie die Palladium-Dehydrierung zum Thiophenderivat III (4) stützen die Konstitution.

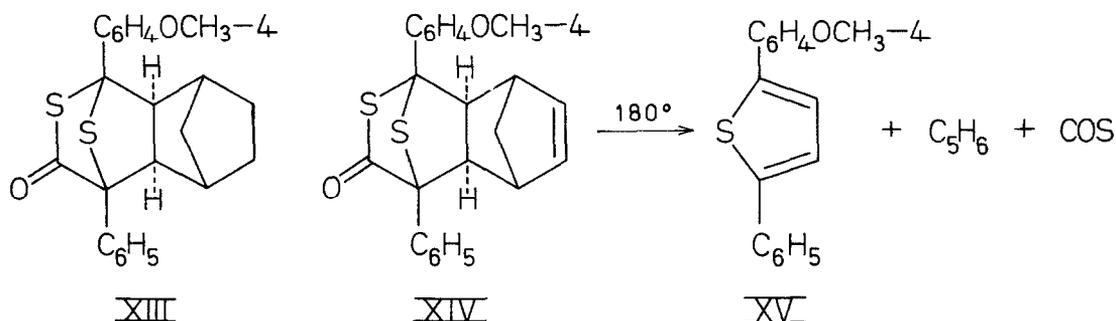




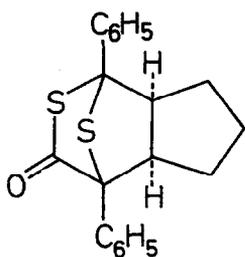
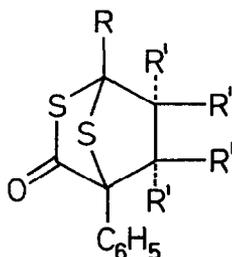
Auch die Vereinigung von Ia mit cis- bzw. trans-Dibenzoyl-äthylen bei 110° liefert ein Isomeregemisch VII, das sich auf der Kieselgel-Dünnschichtplatte in 2 Komponenten auftrennen lässt. Die Hauptkomponente zeigt Zers.-P. 210-211°; C=O 1710/cm, 1676/cm. Ia reagiert mit 1.04 Moläquivalenten N-Phenylmaleinimid in Xylol bei 150° zu einem Gemisch VIII (98%), das man chromatographisch trennt. Bei dem Isomeren mit Zers.-P. 201-202° handelt es sich vermutlich um das endo-Addukt; C=O 1716/cm, 1688/cm, 2.43 τ (3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.44, 5.36 τ (AB-System, J = 9.60 Hz, exo-CH). Die tiefer schmelzende Komponente (Zers.-P. 190-191.5°, C=O 1718/cm, 1700/cm) zeigt das AB-System bei 5.95, 5.59 τ (J = 6.84 Hz, endo-CH). Die Zuordnung stützt sich auf die Differenz der chemischen Verschiebung der tert. Protonen. Setzt man Ia mit Maleinanhydrid bei 120° in Xylol um, erhält man 93% des farblosen Cycloaddukts IX (Gemisch).



Das mesoionische Dithiolon Ia tritt mit Acenaphthylen zum farblosen X (Gemisch) in 67% Ausbeute zusammen. X lässt sich mit Palladium zu XI (Schmp. 204-205°) dehydrieren. Analog stellt man aus Ib und Acenaphthylen bei 130° 86% des Cycloaddukts XII (C=O 1695/cm) dar. Mit Zimtsäure-methylester vereinigt sich Ia bei 130° in Xylol zu 89% eines Gemisches isomerer 2.7-Dithia-bicyclo[2.2.1]heptan-3-one, das korrekte Analysenwerte ergibt. Auch Styrol liefert mit Ia bei 120° 79% Isomergemisch, dessen Hauptkomponente bei 138-139° schmilzt; C=O 1700/cm. Die Palladium-Dehydrierung des Gemisches liefert das bekannte 2.3.5-Triphenyl-thiophen (4). Das Cycloaddukt aus Ia und  $\alpha$ -Methyl-styrol (74%, Schmp. 142-143°, C=O 1688/cm) zeigt im NMR-Spektrum ein Methylsignal bei 7.94  $\tau$ , ein AB-System (6.82, 6.14  $\tau$ , J = 13.60 Hz) und ein Multiplett bei 2.70  $\tau$  (3 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).



Ib cycloaddiert sich bei 110° in Xylol an die winkelgespannte Doppelbindung des Norbornens zu 85% XIII; Schmp. 149-150°, C=O 1690/cm. Analog setzt sich Ib mit überschüssigem Norbornadien bei 100° zu 99% XIV um; Schmp. 138-139°, C=O 1690/cm. Zum Konstitutionsbeweis wird XIV bei 180° thermolysiert; unter Verlust von Cyclopentadien und COS werden 87% des Thiophens XV (Schmp. 165-166.5°), identisch mit einem authent. Präparat, erhalten.

XVIXVII R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>XVIII R = 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R' = CN

Zu entsprechenden Cycloaddukten vereinigt sich Ia mit Cyclopenten bei 140° (68% XVI, Schmp. 147.5-148.5°, C=O 1687/cm, 1704/cm) und mit Tetramethyläthylen bei 145° (18% XVII, Zers.-P. 246-248°, C=O 1698/cm). Das Kernresonanzspektrum von XVII zeigt die 4 Methylsignale bei 9.28, 8.99, 8.69 und 8.60 τ. Schon bei Raumtemperatur setzt sich Ib mit Tetracyanäthylen in Methylenchlorid zu 75% XVIII um; Schmp. 192-193°, C=O 1726/cm, C≡N 2248/cm sehr schwach.

Der Anwendungsbereich dieser neuen Reaktionen sowie die photochemischen Eigenschaften der mesoionischen 1.3-Dithiolone und Cycloaddukte sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für freundliche Unterstützung gedankt.

## LITERATUR

1. H. Gotthardt und R. Huisgen, Chem. Ber. 101, 552 (1968).
2. R. Huisgen, H. Gotthardt und H.O. Bayer, Tetrahedron Letters, 1964, 481.
3. H. Gotthardt, R. Huisgen und F.C. Schaefer, Tetrahedron Letters 1964 487.
4. H. Gotthardt und B. Christl, vorstehende Mitteilungen.
5. Wenn nicht anders vermerkt, wurden alle NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  mit internem TMS-Standard auf einem Varian A60-Gerät bei 60 MHz aufgenommen.