

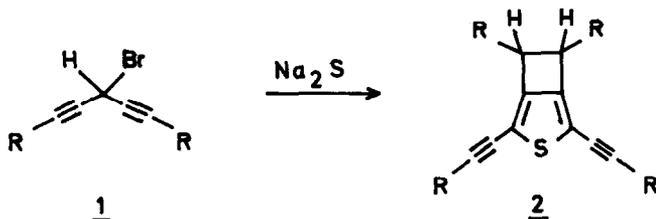
DIMERISIERENDE CYCLISIERUNGEN VON 1,5-DI-TERT.BUTYL-3-BROM-PENTA-1,4-DIIN ZUM THIENOCYCLOBUTEN-SYSTEM SOWIE ZU 1,4-DITHIACYCLOALKANEN MIT ANELLIERTEM CYCLOBUTANRING

Hagen Hauptmann

Fachbereich Chemie der Universität Regensburg

(Received in Germany 6 August 1974; received in UK for publication 28 August 1974)

Wir berichten über einen einfachen Zugang zu bicyclischen Systemen des Thiophens und der Dithiacycloalkane mit angegliedertem Cyclobutanring durch Umsetzung von 1,5-Di-tert.butyl-3-brom-penta-1,4-diin 1 mit Na_2S bzw. Dinatriumdithiolaten. 1 reagiert mit äquivalenten Mengen Natriumsulfid in Aceton bei Raumtemperatur zum Thieno[c]cyclobuten 2.



2, farblose Kristalle, Fp = 114-115°C (aus Äthanol); Ausb. 36%;

¹H-NMR-Spektrum (CCl_4): $\delta = 0,93$ (s, 18 H), 1,23 (s, 18 H), 2,8 (s, 2 H);

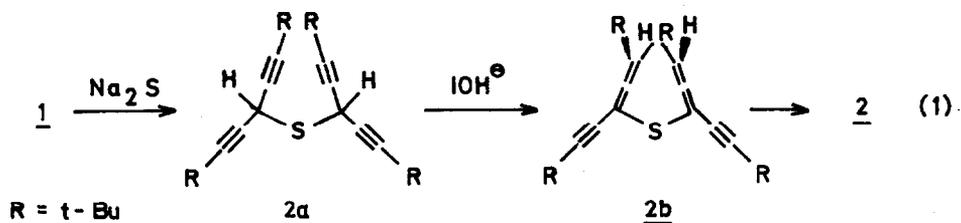
UV-Spektrum (Äthanol, λ_{max} [nm], (log ϵ)): 320 (4,46), 305 (4,43), 303 (4,43), 288 (4,20), 278 Sch (4,07), 229 (4,24), 210 (4,12);

IR-Spektrum (KBr): 2210 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$);

Massenspektrum (rel.Int.) m/e = 382 (M^+ , 31%), 326 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$, 100%).

Von den Thieno[c]cyclobutenen sind sowohl der Grundkörper als auch halogen- und arylsubstituierte Vertreter bekannt ²⁾.

Die Bildung von 2 ist plausibel zu erklären durch basenkatalysierte Acetylen-Allen-Umlagerung des in einer zweifachen nucleophilen Substitution intermediär entstandenen Disulfids 2a zu 2b und dessen intramolekulare thermische Dimerisierung zu 2³⁾. Die Stellung der tert.Butylgruppen am Cyclobutenring läßt sich dem ¹H-NMR-Spektrum nicht entnehmen. Aus Gründen sterischer Spannung ist jedoch eine trans-Anordnung anzunehmen.

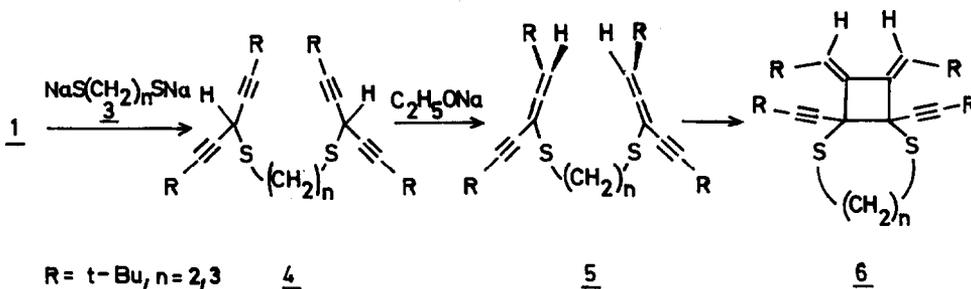


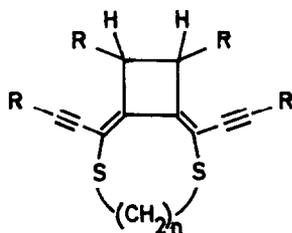
Während die intermolekulare Dimerisierung substituerter Allene zu 1,2-Bis-alkylidencyclobutanderivaten an zahlreichen Beispielen beschrieben wurden ⁴⁾, sind intramolekulare Cyclisierungen von Diallenen wie 2b bisher nur wenig untersucht ⁵⁾.

Läßt man äquivalente Mengen von 1 und den Dinatriumdithiolaten 3 in Äthanol 12 Stdn. bei Raumtemperatur reagieren und versetzt anschließend mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (weitere 12 Stdn. Reaktionszeit), so lassen sich die in der Tabelle aufgeführten bicyclischen Heterocyklen 6 isolieren.

Tabelle: Daten der Heterocyklen 6

<u>6</u>	Ausb. [%]	Fp [°C]	¹ H-NMR [δ] (in CCl_4)	UV λ_{max} [nm] (log ε) (in Äthanol)	MS m/e (rel. Int.)	IR [cm^{-1}] (KBr)
n=2 <u>6a</u>	50	156-157	1,23 (s, 18 H) 1,27 (s, 18 H) 2,83 (s, 4 H) 5,55 (s, 2 H)	268 (4,13)	442 (M^+ , 33%) 357 (M^+ -85, 100%)	2220 (C≡C) 1650 (C=C) 872, 863 (=C-H)
n=3 <u>6b</u>	20	200-202	1,18 (s, 18 H) 1,23 (s, 18 H) 2,17 (m, 2 H) 2,77 (m, 4 H) 5,50 (s, 2H)	268 (4,15) 277 Sch (4,06) 262 Sch (4,01)	456 (M^+ , 7%) 399 (M^+ -57, 100%)	2220 (C≡C) 1650 (C=C) 870 (=C-H)





R = t-Bu, n = 2, 3

7

Analog zu (1) ist die Bildung von 6 über die Zwischenstufen 4 und 5 erklärbar. Die Allendimerisierung von 5 könnte sowohl zu den Bicyclen mit heterocyclischem 8- bzw. 9-Ring - 7 - als auch 6- bzw. 7-Ring führen. Im Gegensatz zur Reaktion 2b → 2 entstehen aus dem Diallen 5 Produkte mit kleinerem Heterocyclus.

Die Dimerisierung von Allenderivaten mit sterisch anspruchsvollen Resten wie Phenyl oder Mesityl ergibt 1,2-Bisbenzylidencyclobutangemische, die beträchtliche Anteile der Formen mit innenständigen Phenyl-⁶⁾ oder Mesitylresten enthalten⁷⁾.

Die Singulettts in den ¹H-NMR-Spektren von 6 für die exocyclischen H-Atome bei 5,55 bzw. 5,50 ppm sprechen eindeutig, in Übereinstimmung mit vergleichbaren Daten aus der Literatur⁸⁾, für ihre innenständige Lage. Das Singulett im ¹H-NMR-Spektrum von 6a bei 2,83 ppm für zwei äquivalente 6-Ring-Methylengruppen gibt deren konformative Beweglichkeit wieder und erlaubt keine Rückschlüsse auf cis- oder trans-Verknüpfung beider Ringe.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) H. Hauptmann, Tetrahedron Lett. (1974) vorstehend.
- 2) P.J. Garratt und D.N. Nicolaidis, Chem.Comm. (1972) 1014;
S.W. Longworth und J.F.W. McOmie, ibid. (1972) 623;
M.P. Cava, M.V. LakshmiKantham und M. Behforouz, J.Org.Chem. 39,
206 (1974).
- 3) Bei Allendimerisierungen diskutiert man Bis-allyldiradikale als Zwischenstufen:

- J.D. Roberts und C.M. Sharts, *Org.Reactions*, 12, 1 (1962);
W.R. Moore, A.D. Bach und T.M. Ozretich, *J.Amer.Chem.Soc.* 91, 5918 (1969);
W.R. Dolbier, Jr., und S.-H. Dai, *ibid.* 92, 1174 (1970);
J.J. Gajewski und Ch.N. Shih, *ibid.* 94, 1675 (1972).
- 4) J.E. Baldwin und R.H. Fleming, *Fortschr.Chem.Forsch.* 15, 281 (1970);
M.P. Cava und M.J. Mitchell: *Cyclobutadiene and Related Compounds*,
Academic Press, New York 1967;
D. Seebach in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*.
Thieme, Stuttgart 1971, Bd. IV/4, S. 151 ff.
- 5) Die Bildung eines Thiophensulfonderivates aus einem Diallylsulfon
beschrieben:
S. Braverman und D. Seger, *J.Amer.Chem.Soc.* 96, 1245 (1974).
Weitere Beispiele intramolekularer Allendimerisierungen:
D. Seebach in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*.
Thieme, Stuttgart 1971, Bd. IV/4, S.70f.;
J.F. Harris, Jr., *Tetrahedron Lett.* (1965) 1359;
W.R. Roth, M. Heiber und G. Erker, *Angew.Chem.* 85, 511 (1973);
Angew.Chem.Internat.Edit. 12, 504 (1973);
W. Grimme und H.-J. Rother, *Angew.Chem.* 85, 512(1973);
Angew.Chem.Internat.Edit. 12, 505 (1973);
C.M. Bowes, D.F. Montecalvo und F. Sondheimer, *Tetrahedron Lett.* (1973) 3181.
- 6) E.V. Dehmlow und G.C. Ezimora, *Tetrahedron Lett.* (1972) 1265.
- 7) O.J. Muscio, Jr., und T.L. Jacobs, *ibid.* (1969) 2867.
- 8) T.L. Jacobs, J.R. McClenon und O.J. Muscio, Jr., *J.Amer.Chem.Soc.* 91,
6083 (1969);
O.J. Muscio, Jr., und T.L. Jacobs, *Tetrahedron Lett.* (1970) 4829.