

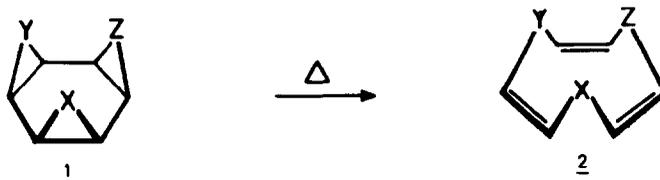
EIN EINFACH ÜBERBRÜCKTES *cis*-THIA-TRIS- σ -HOMOBENZOL-SYSTEM
SYNTHESE und THERMOLYSE

S. Kagabu und H. Prinzbach *

Chemisches Laboratorium der Universität, 78 Freiburg, BRD

(Received in Germany 11 November 1974; received in UK for publication 25 November 1974)

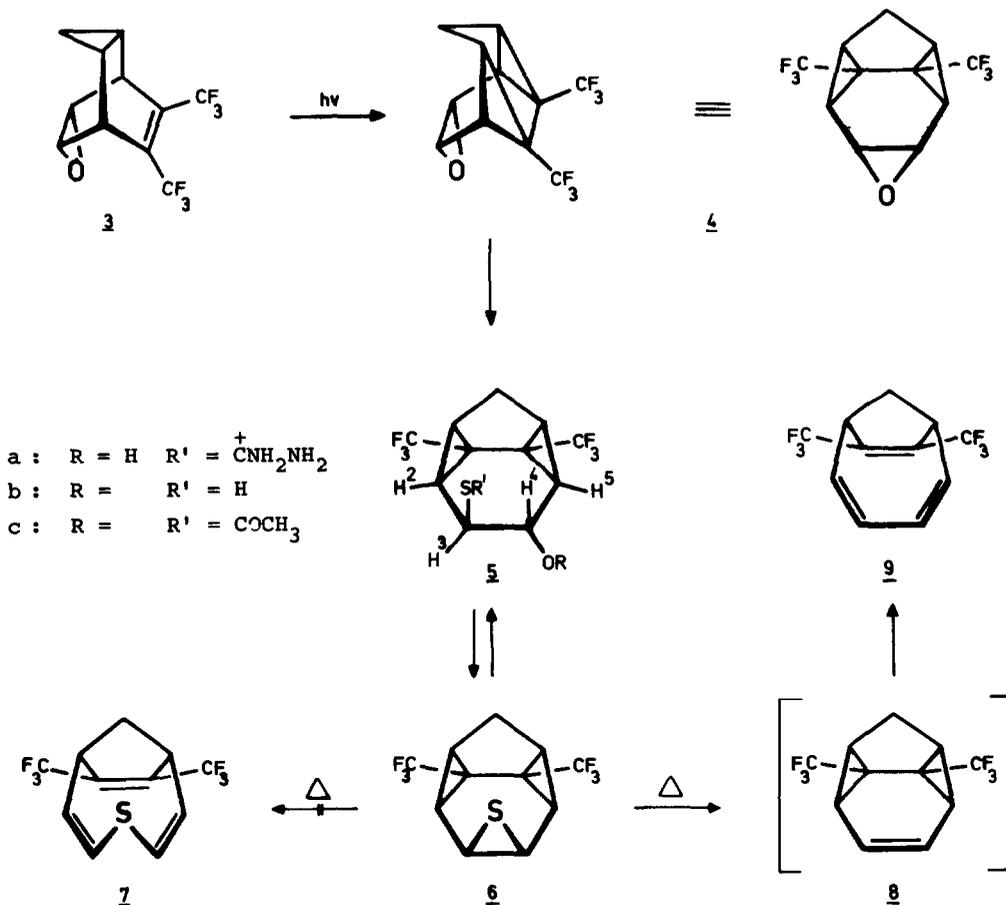
Die im Falle der carbocyclischen *cis*-Tris- σ -homobenzole 1a in der Regel¹⁾ komplikationslose $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Spaltung zu den Cyclononatrienen 2a²⁾ findet mit vergleichbarer Einheitlichkeit auch in den Heteroanalogen mit einem (1b, 1c)^{2a)}, zwei (1d)³⁾ oder drei Oxiran- (1e)⁴⁾ bzw. Aziridin-Ringen (1f)⁵⁾ statt. Der Frage kam somit erhebliches Interesse zu, ob sich *cis*-Thia- σ -homobenzole mit einem,



a :	X =		Y =		Z =	CH ₂
b :	X =	O	Y =		Z =	CH ₂
c :	X =	NR	Y =		Z =	CH ₂
d :	X =		Y =	O	Z =	CH ₂
e :	X =		Y =		Z =	O
f :	X =		Y =		Z =	NR
g :	X =		Y =		Z =	S

zwei oder drei Thiiran-Ringen (1g) gleichermaßen verhalten. Im Hinblick auf die relativ leichte Spaltung der C-S-Bindung in Thiiranan bestand im vornhinein Zweifel, ob der 6-Elektronenprozeß 1g \rightarrow 2g mit der C-S-Spaltung noch konkurrieren kann. Beurteilt nach den für die Umwandlungen 1 \rightarrow 2 bekannten Aktivierungsschwellen bot sich als Testsubstanz ein System mit einem Thiiran- und zwei Cyclopropan-Ringen an.

Das überbrückte *cis*-Mono-thia-tris- σ -homobenzol 6 haben wir jetzt analog der Mono-oxa- bzw. Mono-aza-Verbindung⁷⁾ herstellen können. Ausgangsprodukt ist wiederum das aus dem *endo,exo*-Bishomobarrelen 3 durch $[2\pi+2\sigma]$ -Photocycloaddition leicht zugängliche *trans*-Mono-oxa-tris- σ -homobenzol 4⁸⁾. Wie gegenüber Oxa- und Aza-nucleophilen ist 4 auch gegenüber thianucleophilen Partnern wie Thioessigsäure, Kaliumrhodanid (DMF), Benzylmercaptan oder Na₂S (DMF) derart resistent, daß erst oberhalb 110 °C ausreichend rasche Umsetzung - zu durchweg komplexen Produktgemischen - einsetzt. Mit Thioharnstoff hingegen reagiert 4 unter



Säurekatalyse⁹⁾ (konz. Schwefelsäure/Wasser/Äther) bei 20 °C einheitlich zu dem Thiuronium-Salz 5a (nach 10 Tagen 85% farbloses Pulver, Fp. 188 - 190 °C (Zers.); $\tau = 5.88$ (3-H), 5.66 (4-H); $J_{2,3} = 2.8$, $J_{3,4} = 8$, $J_{4,5} \sim 0$ Hz; $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$; 360 MHz). Der Aufschlammung von 5a in Wasser wird bei 20 °C Natriumcarbonat bis pH 8 zugesetzt. Der Chloroformextrakt enthält laut DC-Kontrolle zwei Komponenten, die sich an Kieselgel/n-Hexan trennen lassen. Bei dem zuerst eluierten farblosen Öl (10%) handelt es sich um das Bicyclo[4.2.1]nonatetraen-Derivat 9, bei dem anschließend isolierten farblosen kristallinen Produkt um das angestrebte Thiiran 6 (36%, Fp. 96 °C (bei schnellem Aufheizen)). Der durch die ¹H-NMR-Daten ausgewiesenen *cis*-Geometrie entspricht das Ergebnis der Umsetzung mit Natriummethylat (zu 5b: isoliert nach Veresterung als 5c ($\tau = 5.77$ (3-H), 4.90 (4-H); $J_{2,3} \sim J_{3,4} \sim 5.5$, $J_{4,5} \sim 1.5$ Hz; CDCl_3). Das Sulfid 6 (Fp. 63 - 64 °C) unterscheidet sich charakteristisch von dem analogen Oxid bzw. N-Acetylamin. Während letztere im Bereich von 140 - 160 °C einheitlich die 3 σ -3 π -Spaltung

eingehen⁷⁾, verliert 6 beim Erwärmen ab 100 °C rasch Schwefel¹⁰⁾, wobei einheitlich das Trien 9 auftritt. Bei Zusatz von überschüss. Triäthylphosphit zu einer CHCl₃-Lösung (20 °C) von 6 ist die Bildung von 9 praktisch momentan. 9 ist auch das bei der Einwirkung von m-Chlorperbenzoesäure (0 °C) auf 6 allein isolierte Produkt¹¹⁾.

Das thermische Verhalten des *cis*-Mono-thia-tris- σ -homobenzols 6 erlaubte die Prognose, daß auch in *cis*-Tris- σ -homobenzolen mit zwei oder drei Thiiran-Ringen die 3 σ -3 π -Öffnung keine Chancen haben sollte¹²⁾.

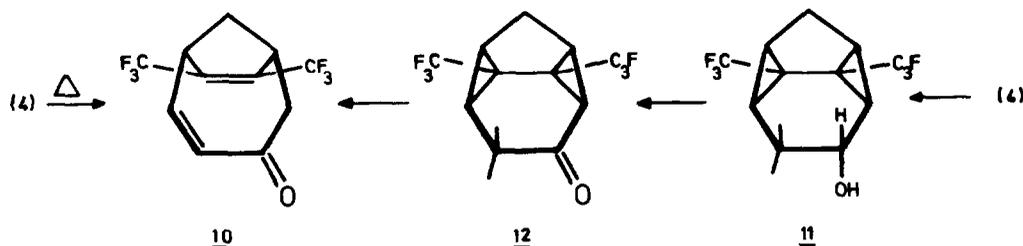
Für die neuen Verbindungen 5, 6, 9 - 12 liegen korrekte Elementaranalysen vor. Ihre Strukturen sind durch die chemischen Umwandlungen und durch Spektrenvergleich (IR, UV, MS, ¹H-, ¹³C-NMR) bestätigt.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literaturverzeichnis:

- 1) Für die bisher einzige Ausnahme im Falle eines überbrückten Systems s. H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu u. G. Philippoussian, Chem. Ber. **107**, 1971 (1974).
- 2) a) H. Prinzbach u. D. Stusche, Helv. Chim. Acta **54**, 755 (1971);
b) H.W. Whitlock, Jr. u. P.F. Schatz, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3837 (1971);
c) A. de Meijere, D. Kaufmann u. O. Schallner, Angew. Chem. **83**, 404 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 417 (1971).
- 3) E. Vogel, H.-J. Altenbach u. E. Schmidbauer, Angew. Chem. **85**, 862 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. **12**, 838 (1973).
- 4) R. Schwesinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem. **84**, 990 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. **11**, 942 (1972); E. Vogel, H.-J. Altenbach u. C.-D. Sommerfeld, Angew. Chem. **84**, 986 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. **11**, 939 (1972).
- 5) Beim Triimin 1f (R. Schwesinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem. **85**, 1107 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. **12**, 989 (1973)) wird die Aktivierungsschwelle der Isomerisierung nachhaltig von der Natur des Restes R bestimmt (H. Prinzbach, R. Schwesinger, M. Breuninger u. D. Hunkler, in Vorbereitung).
- 6) Vgl. z.B. die Konkurrenz zwischen C-S- und C-C-Spaltung bei der Pyrolyse von *cis*-1,2-Diäthynyl-episulfid (K.P. Vollhardt u. R.G. Bergmann, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 7538 (1973)) oder einfachen Thianorcaradienen (D.N. Reinhoudt u. C.G. Kouwenhoven, Tetrahedron **30**, 2093 (1974); vgl. auch J.M. Hoffmann, Jr. u. R.M. Schlessinger, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5263 (1970)).

- 7) H. Prinzbach, S. Kagabu u. H. Fritz, *Angew. Chem.* **86**, 522 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* **13**, 482 (1974).
- 8) Im Zusammenhang mit der schon frühzeitig konstatierten Geometrieabhängigkeit der $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Umwandlung in *cis/trans*-Tris- σ -homobenzol-Verbindungen^{2a)} haben wir auch das Ergebnis der Thermolyse des *trans*-Oxids 4 überprüft. Ab 200 °C wandelt sich 4 um; Hauptprodukt (ca. 30%) ist das Bicyclo[4.2.1]nonadienon 10, welches wir aus 4 auch nach LiAlH_4 -Reduktion (zu 11; Fp. 32 °C), CrO_3 -Oxidation (zu 12; Sdp._{10 Torr} 113 - 115 °C) und Thermolyse gewonnen haben.



- 9) F.G. Bordwell u. H.M. Anderssen, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4959 (1953).
- 10) Es muß noch überprüft werden, ob der $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Prozeß 6 \rightarrow 7 in einer Gasphasenpyrolyse konkurrieren kann.
- 11) Daß unter allen diesen Bedingungen das Bishomobenzol 8 nicht nachgewiesen werden kann, entspricht durchaus den Erwartungen. Allerdings wäre auch ein direkter Übergang 6 \rightarrow 9 mit concertierter Eliminierung und σ/π -Isomerisierung diskutabel. In Ermangelung des sterisch kaum plausiblen Sulfons muß die Frage offen bleiben, ob die relative Begünstigung der C-C-Spaltung in Thiirandioxiden (R. Hoffmann, H. Fujimoto, J.R. Swenson u. C.-C. Wan, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7644 (1973)) der $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Öffnung eine Konkurrenzmöglichkeit geben würde.
- 12) Das inzwischen synthetisierte *cis*-Trithia-tris- σ -homobenzol (*cis*-"Benzoltrisulfid") 1f geht beim Erhitzen in Lösung in der Tat nicht in 2f über, sondern zersetzt sich unter Bildung von u.a. Benzol (S. Kagabu u. H. Prinzbach, *Angew. Chem.*, im Druck).