Zur Tautomerie von *O*-Acyl- und *O*-Alkylidenpropandinitril-Gruppen in Trihalotropolonen und Dithiotropolonen

Klaus Hartke* und Michaela Sauerbier

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg, Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 20. Dezember 1991

Die Thallium(I)-trihalotropolonate **4** bilden mit Benzoylchlorid (**5**) die *O*-Benzoyl-trihalotropolone **6** und mit Chlorbenzylidenpropandinitril (**7**) die *O*-Benzylidenpropandinitril-trihalotropolone **8**. Beide zeigen eine schnelle Wanderung der O-Substituenten zwischen den Sauerstoffatomen, für die sehr ähnliche $\Delta G^{\#}$- und k_{25}-Werte aus NMR-Messungen ermittelt wurden. Natriumdithiotropolonat (**10**) läßt sich zu den thermolabilen Dithiotropolonethern **12** alkylieren. **12b,c** zersetzen sich beim Erwärmen vor einer möglichen Thio-*Claisen*-Umlagerung. *O*-Thiobenzoyl-tropolon (**18**) ist aus Tropolon (**13**) und Thiobenzoylchlorid (**15**) oder Natriumtropolonat (**19**) und Dithiobenzoesäureanhydrid (**20**) erhältlich. Es zeigt ebenfalls eine schnelle Wanderung der Thiobenzoylgruppe.

Tautomerism of *O*-Acyl and *O*-Alkylidenpropanedinitrile Groups in Trihalotropolones and Dithiotropolones

The thallium(I)-trihalotropolonates **4** react with benzoyl chloride (**5**) or (1-chlorobenzylidene)propanedinitrile (**7**) to form the *O*-benzoyl-trihalotropolones **6** or the *O*-(benzylidenepropanedinitrile)trihalotropolones **8**. Both of them show a rapid migration of the O-substituents between the oxygen atoms with very similar $\Delta G^{\#}$ and k_{25} values obtained from NMR spectra. Alkylation of sodium dithiotropolonate (**10**) gives rise to the thermolabile dithiotropolone ethers **12**, which decompose on heating before undergoing a thio-*Claisen* rearrangement. *O*-Thiobenzoyl-tropolone (**18**) has been prepared from tropolone (**13**) and thiobenzoyl chloride (**15**) or from sodium tropolonate (**19**) and dithiobenzoic acid anhydride (**20**). **18** too shows a rapid migration of the thiobenzoyl group.

Außer Wasserstoff können auch andere Atome oder Atomgruppen zwischen zwei benachbarten nucleophilen Zentren hin- und herpendeln, so daß man heute neben der klassischen prototropen Tautomerie auch viele andere Tautomerien kennt, z.B. metallotrope, acylotrope, silylotrope, usw.[1]. Unser Arbeitskreis hat sich seit Jahren mit der acylotropen Tautomerie von *O*-acylierten 1,3-Diketonen sowie verwandten Systemen beschäftigt und kürzlich gezeigt, daß auch carbonylanaloge Gruppen wie der Alkylidenpropandinitril- oder der Alkylidencyanamid-Rest zu einer vergleichbaren Tautomerie befähigt sind[2]. Als Träger für solche wandernden Gruppen eignen sich Tropolone besonders gut, da hier die geometrischen und elektronischen Gegebenheiten eine Umlagerung im Sinne von **1** ⇄ **2** ⇄ **3** begünstigen[3] (vgl. Schema 1).

Nach unseren Erfahrungen[2] sind im 7-Ring unsubstituierte Tropolone wie **1** wegen fehlender Indikatorgruppen für quantitative NMR-Messungen zum Studium der acylotropen Tautomerie wenig geeignet. Wählt man Alkylsubstituenten als Indikatorgruppen, so wird die Elektronendichte im 7-Ring erhöht. Dies führt zu einer so starken Beschleunigung der Tautomerie, daß selbst beim Abkühlen der Probe auf -100 °C die Wanderungsgeschwindigkeit NMR-spektroskopisch nicht meßbar ist[2a]. Aus diesem Grunde haben wir die trihalogensubstituierten Tropolone **4a-c**[4,5] gewählt, die auf Grund ihres –I-Effektes eine Verminderung der acylotropen Wanderungsgeschwindigkeit relativ zum ringunsubstituierten Tropolon um etwa eine bis zwei Zehnerpotenzen erwarten ließen[6].

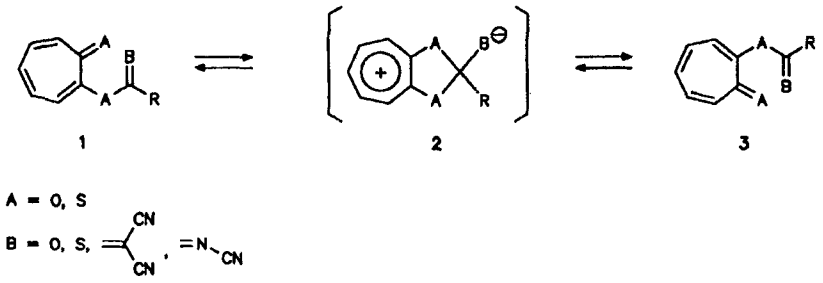
Die direkte Kondensation der Trihalotropolone mit Benzoylchlorid (**5**) oder α-Chlorbenzylidenpropandinitril (**7**)[7] in Gegenwart von tert. Aminen gelingt nicht. Setzt man jedoch die Thallium(I)-trihalotropolonate **4**[7,8] ein, so erhält man befriedigende Ausbeuten an **6** und **8**. *N*-Cyanimidate (vgl. **1**, R = =N–CN) sind selbst auf diesem Weg nicht zugänglich (vgl. Schema 2).

Die ^{1}H-NMR-Spektren von **6** und **8** zeigen bei Raumtemp. verbreiterte Signale für die beiden Siebenring-Protonen, was auf einen Austauschprozeß hindeutet. Die Koaleszenztemp. liegen oberhalb 25 °C, während bei -30 °C der Austauschprozeß eingefroren ist mit der Folge, daß scharfe Signale erhalten werden. In den ^{13}C-NMR-Spektren von **6** und **8** kommen bei der normalen Meßtemp. von 20 °C alle Siebenring-Kohlenstoffe getrennt zur Resonanz; sie sind mit Ausnahme von C-4 jedoch stark verbreitert.

Die $\Delta G^{\#}$-Werte für die Aktivierungsenthalpie und die k_{25}-Werte für die Geschwindigkeitskonstante wurden aus den ^{1}H-NMR-Spektren (Meßtemp.: 25 °C, 20 °C, 15 °C, 10 °C, 0 °C, -10 °C, -20 °C, -30 °C) über eine Linienformanalyse mit Hilfe des Programms DNMR 5[9] ermittelt. Die $\Delta G^{\#}$- und k_{25}-Werte für die Benzoylgruppe in **6** und die Benzylidenpropandinitril-Gruppe in **8** zeigen eine erstaunliche Übereinstimmung. Für die Tautomerie beider Gruppen am Tropolongerüst ist in etwa die gleiche Aktivierungsenthalpie erforderlich, die zu einer vergleichbaren Geschwindigkeitskonstanten führt. Die Halogensubstitution im Tropolonring vermindert die Wanderungshäufigkeit merklich. So wurde beispielsweise für das unsubstituierte *O*-Benzoyltropolon ein $\Delta G^{\#}$-Wert von 48.1 kJ/mol gefunden[10].

Wie verändert sich das tautomere Verhalten beim Übergang von Tropolon zum Dithiotropolon (**9**)? Zeigen die Dithiotropolonderivate **1** (A = S) ebenfalls eine mit **6** und **8**

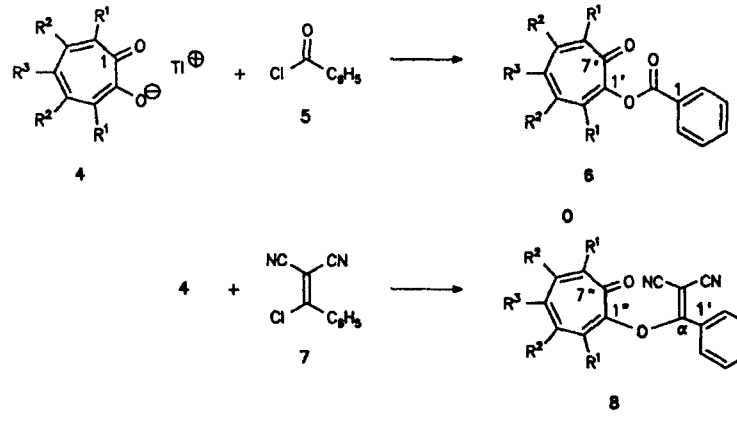
 © VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1992 0365-6233/92/0808-477 $ 3.50 + .25/0



A = O, S

B = O, S,

Schema 1



4,6,8	R^1	R^2	R^3
a	Br	H	Br
b	Cl	H	Cl
c	H	Cl	Cl

	%Ausb.	$\Delta G^{\#}$ [kJ/mol]	$k_{25}[s^{-1}]$
6a	74	61,1 ± 2	121 ± 3
6b	62	62,3 ± 2	74 ± 2
6c	71	61,9 ± 2	86 ± 5
8a	39	61,2 ± 2	114 ± 4
8b	51	60,8 ± 2	133 ± 4
8c	57	59,6 ± 2	222 ± 2

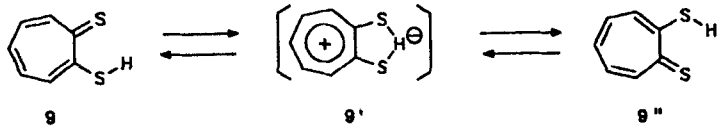
Schema 2

vergleichbar schnelle Wanderung der Acyl- oder Alkylidenpropandinitril-Gruppe? Entsprechende Studien stehen noch aus, obwohl die Synthese des Dithiotropolons schon 1970 beschrieben wurde[11].

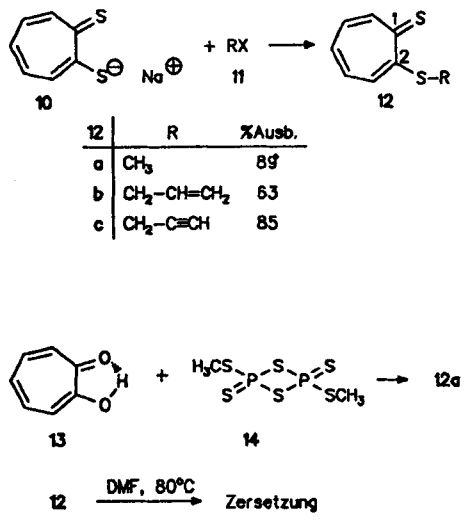
Die chemischen Eigenschaften des Dithiotropolons (**9**) sind bisher weitgehend unbekannt. Überraschenderweise erscheinen im ^{13}C-NMR-Spektrum der Stammverbindung **9** für alle 7 Kohlenstoffatome scharfe, getrennte Signale. Dies besagt eindeutig, daß die vermutete prototrope Tautomerie **9** ⇄ **9'** ⇄ **9''** bei Raumtemp. in der NMR-Zeitskala als langsamer Prozeß abläuft. Messungen bei wesentlich höherer Temp. verbietet die Thermolabilität der Substanz. Im Gegensatz dazu wandert der Wasserstoff im sauerstoffanalogen Tropolon (**13**) extrem schnell und verursacht auch bei sehr tiefen Temp. partielle Signalkoaleszenz in den NMR-Spektren (vgl. Schema 3).

Die unbekannten Dithiotropolon-ether **12** sind durch Alkylierung des Natrium-dithiotropolonats (**10**) mit reaktiven Alkylhalogeniden erhältlich. **12a** läßt sich noch einfacher durch direkte Schwefelung von Tropolon (**13**) mit *S*-Methyldithioxodithia-diphosphetan (**14**)[13] gewinnen. Beim Erwärmen zersetzen sich **12b,c** vollständig, bevor die von den analogen Monothio-tropolonethern[14] bekannte Thio-*Claisen*-Umlagerung (DMF, 180 °C) ablaufen kann (vgl. Schema 4).

Trotz zahlreicher Versuche ist es uns nicht gelungen, das Natriumdithiotropolonat (**10**) mit Acylhalogeniden oder Chloralkylidenpropandinitrilen umzusetzen; entweder lie-



Schema 3

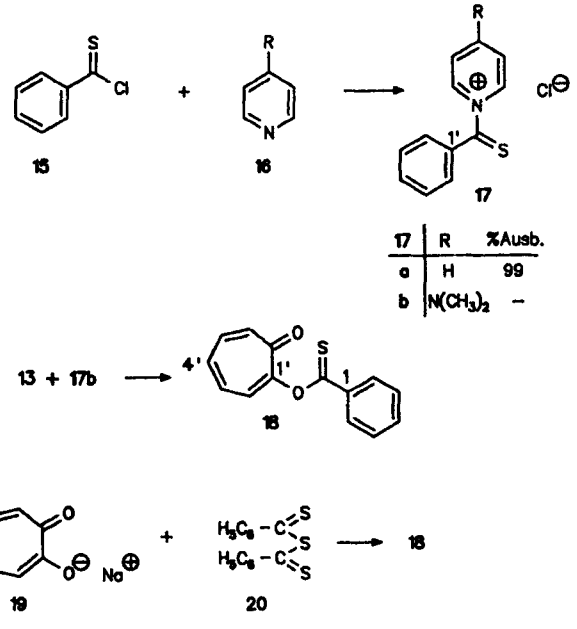


Schema 4

fen nur Zersetzungsreaktionen ab, oder es wurden die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen. Aussagen zu einer erwarteten acylotropen Tautomerie im *S*-acylierten Dithiotropolon (**1**, A = S, B = O) sind daher wegen Instabilität der Zielmoleküle nicht möglich.

Schwefel läßt sich jedoch in die wandernde Acylgruppe von Tropolon (**13**) einführen; man erhält dabei Thioacylderivate der allgemeinen Struktur **1** (A = O, B = S). Als Beispiel hierfür haben wir das Thiobenzoyl-tropolon (**18**) aus Tropolon (**13**) und Thiobenzoylchlorid (**15**)[15] oder aus Natrium-tropolonat (**19**) und Dithiobenzoesäureanhydrid (**20**)[16] hergestellt. Für die erste Reaktion benötigt man ein Mol Pyridin als Hilfsbase. Dabei entsteht mit Pyridin selbst das *N*-Thiobenzoylpyridiniumchlorid (**17a**) als isolierbares und spektroskopisch eindeutig charakterisierbares Zwischenprodukt. **17a** reagiert mit Tropolon (**13**) jedoch erst in siedendem Dimethoxyethan (7 h). Wesentlich reaktiver, jedoch auch viel instabiler, ist **17b** aus 4-Dimethylaminopyridin, das bereits bei Raumtemp. Tropolon (**13**) thioacyliert (vgl. Schema 5).

Das ^{13}C-NMR-Spektrum des *O*-Thiobenzoyl-tropolons (**18**) ist dem sauerstoffanalogen O-Benzoyl-tropolon sehr ähnlich. Wie letzteres zeigt es bei Raumtemp. für die 7-Ringkohlenstoffe nur das Signal für C-4'; alle übrigen sind als Folge der Tautomerie **1** ⇄ **2** ⇄ **3** unscharf und werden vom Grundrauschen überdeckt. Die Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\#}$ und die Geschwindigkeitskonstante k_{25} für diesen Prozeß dürften somit denen von *O*-Benzoyl-tropolon sehr ähnlich sein, so daß wir auf eine detaillierte Untersuchung verzichtet haben.



Schema 5

Die vorstehenden Beispiele lehren, daß das Tropolon und seine Derivate zum Studium tautomerer Prozesse besonders geeignet sind. So wandert nicht nur die Acylgruppe in *O*-Acyltropolonen sondern auch die *O*-Thioacylgruppe und die *O*-Alkylidenpropandinitrilgruppe mit vergleichbaren kinetischen Parametern. Diese Analogie läßt sich vermutlich nicht auf das Dithiotropolon und seine Derivate übertragen. Schon das Dithiotropolon (**9**) selbst zeigt keinen schnellen Protonentransfer zwischen den beiden Schwefelatomen. Eine Ursache hierfür könnten die im Vergleich zu C-O wesentlich längeren C-S-Bindungen sein, die die Zwischenstufe **9'** mit einem 5-gliedrigen Ring energetisch anheben. Leider hat die Instabilität der *S*-Acyl- und *S*-Alkylidenpropandinitril-dithiotropolone weitere Studien verhindert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Geräte 257 und 398 der Fa. Perkin-Elmer.- NMR-Spektren (TMS als innerer Standard): Geräte T 60 (Meßtemp. 37 °C) der Fa. Varian sowie JNM-FX 100 (25 °C) und JNM-GX 400 (20 °C) der Fa. Jeol.- Massenspektren: Gerät Vacuum Generators 70-70.- Schmp. (unkorrigiert): Leitz-Heiztischmikroskop HM-Lux.

3,5,7-Trichlor-2-hydroxy-2,4,6-cycloheptatrien-1-on(3,5,7-Trichlortropolon) **4b**

4.70 g (13 mmol) 3,5,7-Tribromtropolon (**4a**)[4] werden unter Inertbegasung in 50 ml Benzol gelöst und mit 10 ml frisch destilliertem $SOCl_2$ 5 h auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Eindampfen i.Vak. wird der Rückstand mit wäßriger $NaHCO_3$-Lösung versetzt und der ausgefallene gelbe Niederschlag abfiltriert. Man wäscht mit Wasser und CH_2Cl_2, schlämmt in Wasser auf, säuert die Suspension mit verd. HCl leicht an und schüttelt dreimal mit je 50 ml $CHCl_3$ aus. Die vereinigten Extrakte werden über $CaSO_4$ getrocknet, und nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert: 2.05 g (70%) gelbgrüne Nadeln mit Schmp. 108 °C (Lit.[4]: 112-116 °C).- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 7.92 (s, 2H, Ar-H), 8.60 (bs, 1H, OH).- ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 129.1 (t, ^3J = 7.25 Hz, C-5), 133.0 (d, ^3J = 7.25 Hz, C-3, -7), 137.8 (d, ^1J = 167.5 Hz, d, ^3J = 6.6 Hz, C-4, -6), 163.9 (d, ^3J = 9.2 Hz, C-1, -2).

(2,4,6-Tribrom-7-oxo-1,3,5-cycloheptatrienyl)benzoat **(6a)**

Zu einer Suspension von 2.81 g (5 mmol) Thallium(I)-3,5,7-tribromtropolonat (**4a**)[8] in 50 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 wird unter Rühren bei -16 °C eine Lösung von 0.70 g (5 mmol) Benzoylchlorid (**5**) in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Anschließend gibt man 0.10 ml Pyridin hinzu und läßt nach 3 h auf Raumtemp. erwärmen. Der Ansatz wird filtriert, der Filter noch zweimal mit 5 ml CH_2Cl_2 gewaschen und das Filtrat eingedampft. Nach Umkristallisieren des Rückstandes aus Ethanol: 1.71 g (74%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 157 °C.- $C_{14}H_7Br_3O_3$ (462.9) Ber. C 36.3 H 1.52 Br 51.8 Gef. C 36.5 H 1.71 Br 51.6.- MS (160 °C): m/z = 466 (0.7%) $M^{+\cdot}$, 105 (100) $C_7H_5O^+$.- ^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, -30 °C): δ (ppm) = 7.55-7.76 (m, 3H, 3-, 4-, 5-H), 8.03 (d, ^4J = 1.7 Hz, 1H, 3'-H), 8.16-8.20 (m, 2H, 2-, 6-H), 8.46 (d, ^4J = 1.7 Hz, 1H, 5'-H).- ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 20 °C): δ (ppm) = 124.0 (C-1), 127.9 (C-4'), 128.6 (C-3, -5), 129.0 (C-2'), 130.6 (C-2, -6), 134.2 (C-4), 138.2 (bd, ^1J = 177 Hz, C-3'), 140.1 (C-6'), 142.3 (bd, ^1J = 174 Hz, C-5'), 151.7 (C-1'), 162.2 [C=O (Ester)], 170.3 (C-7').

(2,4,6-Trichlor-7-oxo-1,3,5-cycloheptatrienyl)benzoat **(6b)**

Darstellung analog **6a** aus 3.44 g (8 mmol) Thallium(I)-3,5,7-trichlortropolonat (**4b**)[8], 1.13 g (8 mmol) Benzoylchlorid (**5**) und 0.10 ml Pyridin in 40 ml wasserfreiem CH_2Cl_2: 1.43 g (62%) gelbglänzende Nadeln vom Schmp. 138 °C (Ethanol).- $C_{14}H_7Cl_3O_3$ (329.6) Ber. C 51.0 H 2.14 Cl 32.3 Gef. C 51.0 H 2.29 Cl 32.6.- MS (100 °C): m/z = 328 (9%) $M^{+\cdot}$, 105 (100) $C_7H_5O^+$.- ^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, -30 °C): δ (ppm) = 7.59 (d, ^4J = 2 Hz, 1H, 3'-H), 7.55-7.75 (m, 3H, 3-, 4-, 5-H), 8.02 (d, ^4J = 2 Hz, 1H, 5'-H), 8.17-8.20 (m, 2H, 2-, 6-H).- ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 20 °C): 127.7 (C-1), 128.6 (C-3, -5), 130.5 (C-2, -6), 132.3 (^1J = 171 Hz, C-3'), 134.1 (C-4), 134.9 (^2J = 6 Hz, C-4'), 136.5 (bd, ^1J = 172 Hz, C-5'), 137.8 (C-2'), 146.8 (C-6'), 151.3 (C-1'), 162.4 [C=O (Ester)], 169.8 (C-7').

(3,4,5-Trichlor-7-oxo-1,3,5-cycloheptatrienyl)benzoat **(6c)**

Darstellung analog **6a** aus 2.58 g (6 mmol) Thallium(I)-4,5,6-trichlortropolon (**4c**)[8], 0.85 g (6 mmol) Benzoylchlorid (**5**) sowie 0.15 ml Pyridin in 40 ml wasserfreiem CH_2Cl_2: 1.40 g (71%) beigefarbene Nadeln vom Schmp. 123 °C (Cyclohexan).- $C_{14}H_7Cl_3O_3$ (329.6) Ber. C 51.0 H 2.14 Cl 32.3 Gef. C 50.8 H 2.39 Cl 32.0.- MS (90 °C): m/z = 328 (7%) $M^{+\cdot}$, 105 (100) $C_7H_5O^+$.- ^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, -30 °C): δ (ppm) = 7.34-7.59 (m, 2H, 3-, 5-H), 7.64 (s, 1H, 2'-H), 7.66 (s, 1H, 6'-H), 7.70-7.74 (m, 1H, 4-H), 8.13-8.16 (m, 2H, 2-, 6-H).- ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 20 °C): δ (ppm) = 127.5 (C-1), 128.28 (^1J = 166 Hz, C-2'), 128.29 (C-3, -5), 130.2 (C-2, -6), 133.9 (C-4), 136.04 (C-3'), 136.53 (t, ^3J = 10.5 Hz, C-4'), 136.58 (bd, ^1J = 168 Hz, C-6'), 143.9 (C-5'), 154.5 (C-1'), 163.5 [C=O (Ester)], 174.3 (C-7').

[α-(2,4,6-Tribrom-7-oxo-1,3,5-cycloheptatrienyloxy)benzyliden]-propandinitril **(8a)**

Zu einer Suspension von 2.25 g (4 mmol) Thallium(I)-3,5,7-tribromtropolonat (**4a**)[8] in 20 ml Toluol tropft man unter Rühren bei -10 °C eine Lösung von 0.75 g (4 mmol) (α-Chlorbenzyliden)propandinitril (**7**)[7] in 5 ml Toluol. Nach Zugabe von 0.10 ml Pyridin läßt man den Ansatz innerhalb 2 h auf Raumtemp. erwärmen, filtriert, wäscht den Filterkuchen mit Toluol und Diethylether und dampft das Filtrat ein. Umkristallisieren des Rückstands aus Ethanol ergibt 0.78 g (39%) gelbe, nadelförmige Kristalle mit Schmp. 161 °C (Zers.).- $C_{17}H_7Br_3N_2O_2$ (511.0) Ber. C 40.0 H 1.38 N 5.5 Gef. C 39.8 H 1.61 N 5.4.- MS (160 °C): m/z = 508 (9%) $M^{+\cdot}$, 105 (100) $C_7H_5O^+$.- ^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, -30 °C): δ (ppm) = 7.37-7.69 (m, 5H, Phenyl-H), 8.06 (d, ^4J = 1.7 Hz, 1H, 3''-H), 8.34 (d, ^4J = 1.7 Hz, 1H, 5''-H).- ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 20 °C): δ (ppm) = 71.0 (C-2), 110.7 (CN), 112.3 (CN), 124.9 (C-1'), 127.7 (C-2''), 128.24 (t, ^3J = 7 Hz, C-4''), 128.58 (C-2', -6'), 129.0 (C-3', -5'), 133.7 (C-4'), 138.6 (bd, ^1J = 171 Hz, C-3''), 139.3 (C-6''), 143.6 (bd, ^1J = 174 Hz, C-5''), 153.2 (C-1''), 169.6 (C-7''), 180.0 (C- α).

[α-(2,4,6-Trichlor-7-oxo-1,3,5-cycloheptatrienyloxy)benzyliden]-propandinitril ***(8b)***

Darstellung analog zu **8a** aus 2.15 g (5 mmol) Thallium(I)-3,5,7-trichlortropolonat (**4b**)[8], 0.94 g (5 mmol) (α-Chlorbenzyliden)propandinitril (**7**)[7] und 0.10 ml Pyridin in 20 ml Toluol bei -70 °C: 0.70 g (51%) gelbe Nadeln vom Schmp. 131 °C (Ethanol).- $C_{17}H_7Cl_3N_2O_2$ (377.6) Ber. C 54.1 H 1.87 N 7.4 Cl 28.2 Gef. C 53.9 H 2.17 N 7.1 Cl 28.4.- MS (120 °C): m/z = 376 (32%) $M^{+\cdot}$, 105 (100) $C_7H_7O^+$.- ^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, -30 °C): δ (ppm) = 7.45-7.63 (m, 5H, Phenyl-H), 7.63 (d, ^4J = 1.98 Hz, 1H, 5''-H), 7.92 (d, ^4J = 1.98 Hz, 1H, 3''-H).- ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 20 °C): 70.8 (C-2), 110.6 (CN), 112.3 (CN), 128.02 (C-1'), 128.34 (C-2', -6'), 128.9 (C-3', -5'), 132.7 (C-3''), 133.7 (C-4'), 135.8 (t, ^2J = 6.9 Hz, C-4''), 136.8 (C-2''), 137.5 (bd, ^1J = 163.3 Hz, C-5''), 146.3 (C-6''), 152.8 (C-1''), 169.1 (C-7''), 180.5 (C- α).

[α-(3,4,5-Trichlor-7-oxo-1,3,5-cycloheptatrienyloxy)benzyliden]-propandinitril (**8c**)

Darstellung analog **8a** aus 2.15 g Thallium(I)-4,5,6-trichlortropolonat (**4c**)[8], 0.94 g (5 mmol) (α-Chlorbenzyliden)propandinitril (**7**)[7] und 0.10 ml Pyridin in 20 ml Toluol: 1.08 g (57%) feine gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 152 °C (Cyclohexan, Zers.).- $C_{17}H_7Cl_3N_2O_2$ (377.6) Ber. C 54.1 H 1.87 N 7.4 Cl 28.2 Gef. C 53.7 H 1.93 N 7.1 Cl 28.2.- MS (160 °C): m/z = 376 (55%) $M^{+\cdot}$, 153 (100) C_6H_5-C^+=C(CN)$_2$.- ^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, -30 °C): δ (ppm) = 7.40 (s, 1H, 2''-H), 7.45-7.60 (m, 5H, Phenyl-H), 7.88 (s, 1H, 6''-H).- ^{13}C-NMR (CD_2Cl_2, 20 °C): δ (ppm) = 71.9 (C-2), 111.3 (CN), 112.8 (CN), 127.2 (bd, ^1J = 170 Hz, C-2''), 128.8 (C-1'), 129.29 (C-3', -5'), 129.59 (C-2', -6'), 134.0 (C-4'), 137.07 (bd, ^1J = 170 Hz, C-6''), 137.14 (C-3''), 138.3 (^3J = 10.5 Hz, C-4''), 145.4 (C-5''), 155.9 (C-1''), 173.2 (C-7''), 180.5 (C- α).

2-Methylthio-2,4,6-cycloheptatrien-1-thion (**12a**)

Methode A: 0.35 g (2 mmol) Natrium-dithiotropolonat (**10a**)[11] werden in 5 ml wasserfreiem Ethanol gelöst, bei -40 °C unter Inertgas mit 0.43 g (3 mmol) Methyliodid versetzt und langsam auf Raumtemp. erwärmt. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt, der Rückstand in 10 ml $CHCl_3$ gelöst, filtriert und das Filtrat flashchromatographisch ($CHCl_3$) gereinigt. Umkristallisieren aus Hexan liefert 0.30 g (89%) dunkelrote Nadeln vom Schmp. 83 °C (Lit.[12]: 75-76 °C).

Methode B: 0.61 g (5 mmol) Tropolon (**13**) und 0.72 g (2.53 mmol) S-Methyldithioxodithia-diphosphetan (**14**)[13] werden in 30 ml Benzol suspendiert und unter Inertgas gerührt. Nach 2 h bei 60 °C wird das Benzol i.Vak. entfernt, der Rückstand mit Chloroform digeriert und über wenig Kieselgel filtriert. Die Reinigung erfolgt wie unter A und liefert 0.41 g (49%) dunkelrote Nadeln vom Schmp. 83 °C.- $C_8H_8S_2$ (168.3) Ber. C 57.1 H 4.79 S 38.1 Gef. C 56.9 H 4.66 S 37.9.- MS (40 °C): m/z = 168 (42%) $M^{+\cdot}$, 153 (100) $C_7H_5S_2^+$.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 2.49 (s, 3H, S-CH_3), 6.95 (ddd, ^3J = 8.2 Hz, ^3J = 11.4 Hz, ^4J = 1.58 Hz, 1H, 4-H), 7.07-7.21 (m, 3H, 3-, 5-, 6-H), 8.54 (d, ^3J = 11.4 Hz, 1H, 7-H).- ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 19.8 (S-CH_3), 126.4 (d, ^1J = 146 Hz, d, ^3J = 8.8 Hz, C-3), 130.0 (d, ^{1} = 159 Hz, d, ^3J = 8.8 Hz, C-4), 134.0 (d, ^1J = 162 Hz, d, ^3J = 8.8 Hz, C-6), 134.3 (d, ^1J = 162 Hz, t, ^3J = 9 Hz, C-5), 149.1 (d, ^1J = 163 Hz, d, ^3J = 6.6 Hz, C-7), 170.4 (C-2), 203.3 (C-1).

2-Allylthio-2,4,6-cycloheptatrien-1-thion (**12b**)

0.53 g (3 mmol) Natrium-dithiotropolonat (**10**)[11] werden in 10 ml Dimethoxyethan gelöst. Bei -30 °C wird anschließend unter Rühren eine Lösung von 0.37 g (3 mmol) frisch destilliertem Allylbromid in 5 ml Ether/Dimethoxyethan (1:1) zugegeben. Nach 5 h läßt man den Ansatz auf Raumtemp. erwärmen, filtriert über eine Umkehrfritte und reinigt den Rückstand des eingedampften Filtrats flashchromatographisch ($CHCl_3$): 370 mg (63%) dunkelrote Nadeln vom Schmp. 46 °C (Hexan).- $C_{10}H_{10}S_2$ (194.3) Ber. C 61.8 H 5.19 S 33.0 Gef. C 61.5 H 5.06 S 32.7.- MS (50 °C): m/z = 194 (0.6%) $M^{+\cdot}$, 153 (100) $C_7H_5S_2^+$.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 3.60 (d, ^3J = 6.3 Hz, 2H, SCH_2), 5.25 (dd, ^3J = 6.8 Hz, ^2J = 1.2 Hz, 1H, =CH_2 cis), 5.39 (dd, ^3J = 14.2 Hz, ^2J = 1.2 Hz, 1H, =CH_2 trans), 5.93 (ddt, ^3J = 14.2 Hz, ^3J = 6.8 Hz, ^3J = 6.3 Hz, 1H, =CH), 6.8-7.11 (m, 4H, 3-, 4-, 5-, 6-H), 8.29 (d, ^3J = 10.3 Hz, 1H, 7-H).- ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 39.1 (C-1'), 119.7 (C-3'), 127.1 (C-3), 130.0 (C-4), 130.8 (C-2'), 134.0 (C-6), 134.6 (C-5), 148.4 (C-7), 168.8 (C-2), 203.5 (C-1).

2-(2-Propinylthio)-2,4,6-cycloheptatrien-1-thion (**12c**)

0.53 g (3 mmol) Natrium-dithiotropolonat (**10**)[11] werden in 10 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 suspendiert und unter Rühren und Inertgas auf -20 °C über eine Injektionsspritze mit 0.45 g (3 mmol) einer 80proz. Propargylbromidlösung in Toluol versetzt. Nach 2 h wird der Ansatz auf Raumtemp. erwärmt, über eine Umkehrfritte filtriert, das Filtrat eingeengt und der Rückstand flashchromatographisch gereinigt ($CHCl_3$): 0.49 g (85%) tiefrote Nadeln vom Schmp. 114 °C (CH_2Cl_2/Hexan).- $C_{10}H_8S_2$ (192.3) Ber. C 62.5 H 4.19 S 33.4 Gef. C 61.9 H 4.13 S 33.0.- MS (70 °C): m/z = 192 (6%) $M^{+\cdot}$, 153 (100) $C_7H_5S_2^+$.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 2.25 (t, ^4J = 3 Hz, 1H, ≡CH), 3.5 (d, ^4J = 3 Hz, 2H, CH_2), 6.7-7.4 (m, 4H, 3-, 4-, 5-, 6-H), 8.2 (d, ^3J = 10 Hz, 1H, 7-H).- ^{13}C-NMR ($CDCl_3$)[17]: δ (ppm) = 24.6 (C-1'), 72.6 (C-3'), 78.1 (C-2'), 127.7 (C-3), 130.7 (C-4), 134.7 (C-6), 135.5 (C-5), 149.8 (C-7), 167.7 (C-2), 203.5 (C-1).

N-Thiobenzoylpyridiniumchlorid (**17a**)

Zu einer gerührten Lösung von 0.79 g (5 mmol) Thiobenzoylchlorid (**15**)[15] in 10 ml wasserfreiem THF tropft man langsam unter Eiskühlung und Inertgas 0.40 ml Pyridin in 2 ml THF. Nach ca. 2 h fällt ein hellgelbes stark hygroskopisches Salz aus, das nach 5 h mittels Umkehrfritte abgetrennt und getrocknet wird: 1.17 g (99%) gelbes Pulver vom Schmp. 108.5 °C.- MS (80 °C): m/z = 121 (100%) $C_7H_5S^+$, 242 (8) Dimeres.- ^{1}H-NMR (CD_3CN): δ (ppm) = 7.2-8.9 (m, 10 H , Ar-H).- ^{13}C-NMR (CD_3CN, -60 °C): δ (ppm) = 128.2 (d, ^1J = 172 Hz, d, ^2J = 4.6 Hz, d, ^3J = 6.9 Hz, C-3,-5), 129.52 (C-3', -5'), 129.97 und 135.2 (C-2', -6'), 134.8 (C-4'), 138.3 (C-1'), 141.7 (d, ^1J = 189 Hz, d, ^2J = 3.9 Hz, t, ^3J = 6.7 Hz, C-2, -6), 147.0 (d, ^1J = 169 Hz, t, ^3J = 6.1 Hz, C-4), 210.6 (C=S).

(7-Oxo-1,3,5-cycloheptatrienyl)thiobenzoesäure-O-ester (**18**)

Methode A: Eine Lösung von 1.22 g (10 mmol) 4-Dimethylaminopyridin (**16b**) in 10 ml wasserfreiem Ether wird bei 20 °C unter Rühren und Inertgas zu 1.57 g (10 mmol) Thiobenzoylchlorid (**15**)[15] in 10 ml wasserfreiem Ether getropft. Es fällt ein orangegelbes Salz aus, das mittels Umkehrfritte abgetrennt, etherfeucht in 20 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 gelöst und unter Rühren zu 1.22 g (10 mmol) Tropolon (**13**) in 20 ml CH_2Cl_2 getropft wird. Nach 4 h bei Raumtemp. wird i.Vak. eingedampft, der Rückstand mit Ether digeriert und flashchromatographisch gereinigt (Ether): 1.77 g (73%) gelbe Kristalle vom Schmp. 125.5 °C (Dimethoxyethan).

Methode B: 1.37 g (5 mmol) Dithiobenzoesäureanhydrid (**20**)[16] in 5 ml THF tropft man bei Eiskühlung unter Rühren und Inertgas zu 0.22 g (2.5 mmol) Natrium-tropolonat (**19**) in 6 ml THF/Methanol (5:1). Nach 2 h Rühren wird auf Raumtemp. erwärmt, i.Vak. eingedampft und analog Methode A aufgearbeitet: 0.37 g (60%).- $C_{14}H_{10}O_2S$ (242.3) Ber. C 69.4 H 4.16 S 13.2 Gef. C 69.3 H 3.90 S 12.9.- MS (80 °C): m/z = 242 (7%) $M^{+\cdot}$, 121 (100) $C_7H_5S^+$.- ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ (ppm) = 6.70-7.63 (m, 8H), 8.08-8.18 (m, 1H), 8.33 (dd, ^3J = 8.5 Hz, ^4J = 1.3 Hz, 1H).- ^{13}C-NMR [$CDCl_3$, 20 °C (alle Tropolon-C bis auf C-4' unscharf)]: δ (ppm) = 128.1 (C-3, -5), 129.3 (C-2, -6), 133.4 (d, ^1J = 161 Hz, t, ^3J = 7.6 Hz, C-4'), 137.19 (C-4 und C-1), 208.7 (C=S).

Literatur

1 Für ein umfassendes Übersichtsreferat zur Tautomerie vgl. V.I. Minkin, L.P. Olekhnovich und Yu.A. Zhdanov, Molecular Design of Tautomeric Compounds, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo 1988.

2 a) K. Hartke, W.F. Richter, W. Massa und G. Baum, Chem. Ber. *122*, 657 (1989).
b) K. Hartke, W.F. Richter und Th. Kämpchen, Chem. Ber. *122*, 669 (1989).
c) W.F. Richter, K. Hartke, W. Massa und G. Münninghoff, Chem. Ber. *122*, 1133 (1989).

3 a) S. Masamune, A.V. Kemp-Jones, J. Green and D.L. Rabenstein, J. Chem. Soc., Chem. Commun. *1973*, 283. b) V.I. Minkin, L.P. Olekhnovich, Yu.A. Zhdanov, Z.N. Budarina und V.P. Metlushenko, Tetrahedron Lett. *1974*, 563. c) V.I. Minkin, L.P. Olekhnovich, Yu.A.

Zhdanov, Z.N. Budarina, V.P. Metlushenko und I.B. Orenshtein, Zh. Org. Khim. *13*, 777 (1977). d) L.P. Olekhnovich, N.I. Borisenko, Z.N. Budarina, V.P. Metlushenko, Yu.A. Zhdanov und V.I. Minkin, Zh. Org. Khim. *18*, 1785 (1982).

4 W. von E. Doering und L.H. Knox, J. Am. Chem. Soc. *73*, 828 (1951) und *74*, 5683 (1952).

5 G. Seitz und R. van Gemmern, Synthesis *1987*, 953.

6 Dieser Effekt der Halogensubstitution ist bereits beschrieben worden, vgl. Lit.[1)] oder Z.N. Budarina, S.V. Kurbatov, N.I. Borisenko, Yu.A. Zhdanov, V.I. Minkin und L.P. Olekhnovich, J. Org. Chem. USSR *21*, 207 (1985).

7 K. Friedrich, Angew. Chem. *79*, 980 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. *6*, 959 (1967); sowie K. Friedrich und H.K. Thieme, Synthesis *1973*, 111.

8 W.H. Nelson und M.J. Aroney, Inorg. Chem. *1973*, 132.

9 D.S. Stephenson und G. Binsch, Quantum Chemistry Program Exchange **11**, 365 (1978); für Details bei der Durchführung vgl. W.F. Richter, Dissertation Marburg 1987.

10 D. Ménard, M. St.-Jacques und J.F. Bagli, Can. J. Chem. *60*, 231 (1982).

11 C.E. Forbes und R.H. Holm, J. Am. Chem. Soc. *92*, 2297 (1970).

12 Verbindung *12a* wurde kürzlich unabhängig von unseren Arbeiten durch Schwefelung und 2-Methylthiotropon mit P_4S_{10} erhalten: T. Machiguchi, Y. Kano und T. Hasegawa, Chem. Lett. *1990*, 563.

13 H. Davy und P. Metzner, J. Chem. Res. (S) *1985*, 272.

14 H. Takeshita, K. Uchida und H. Mametsuka, Heterocycles *20*, 1709 (1983).

15 R. Mayer und S. Scheithauer in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. E5, S 618, Thieme (Stuttgart) 1985.

16 S. Kato, H. Masumoto, M. Kimura, T. Murai und M. Ishida, Synthesis *1987*, 304.

17 Für Details der Signalzuordnung vgl. M. Sauerbier, Dissertation Marburg 1991.

[Ph14]