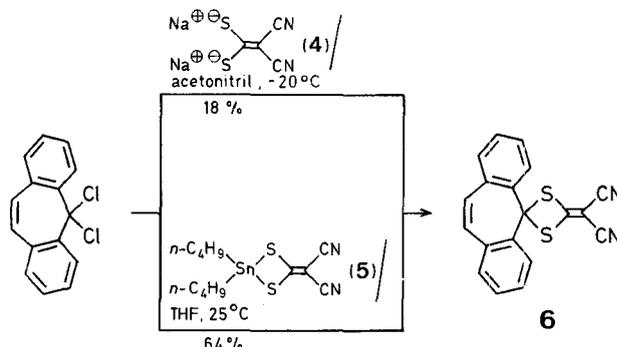
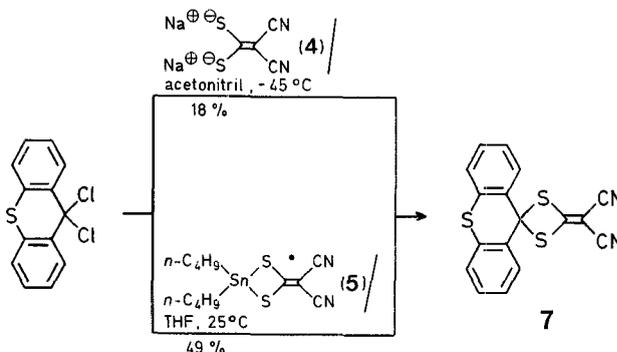


Die Umsetzung von 5,5-Dichloro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten mit dem Dinatriumsalz **4** der Dicyanodithioessigsäure<sup>7</sup> liefert das 1,3-Dithietan-Derivat **6** in mäßiger Ausbeute. In deutlich besserer Ausbeute erhält man **6**, wenn man statt **4** die Zinn-Verbindung **5**<sup>8</sup> einsetzt.



Auch für die Herstellung des Thioxanthen-Derivates **7** ist das Zinn-Derivat **5** besser geeignet als das Dinatrium-salz **4**.

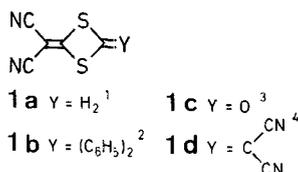


### Spirocyclische Methylene-1,3-dithietane

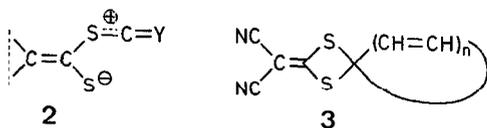
Rudolf GOMPPER\*, Ulrich HEINEMANN

Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstraße 23, D-8000 München 2

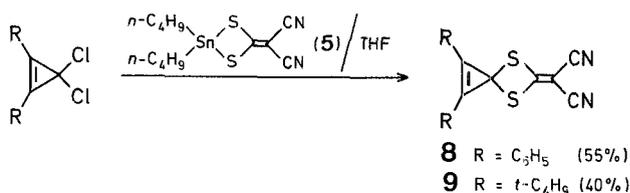
Keten Mercaptale (Keten-*S,S*-acetale) sind wichtige Zwischenprodukte für die Synthese. Unter den sich vom 1,3-Dithietan ableitenden Derivaten **1**, zu denen auch die Desaurine gehören (**1d** ist ein spezielles Beispiel), hat bisher nur **1c** präparative Verwendung gefunden, und zwar als Dicyanothioke-ten-Generator<sup>3,5,6</sup>.



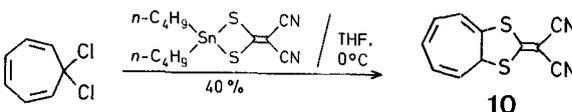
Man kann den Zerfall von 2-(Dicyanomethylen)-4-oxo-1,3-dithietan (**1c**) in Dicyanothioketen auf die intermediäre Bildung des Dipols **2c** zurückführen. Mit einer Ringöffnung gemäß **2** kann man auch die Entstehung eines Zwitterions<sup>1</sup> aus **1a** und Triphenylphosphin erklären. Das Auftreten von Zwischenprodukten des Typs **2** und zu Heterocyclen führende Abfangreaktionen sollten begünstigt werden, wenn die Gruppe *CY* in **1** bzw. **2** eine positive Ladung zu stabilisieren vermag. Wir berichten hier über die Synthese von Spirocyclen des Strukturtyps **3**, bei denen diese Voraussetzungen erfüllt sind, sowie über einige Reaktionen dieser neuen Verbindungs-klasse.



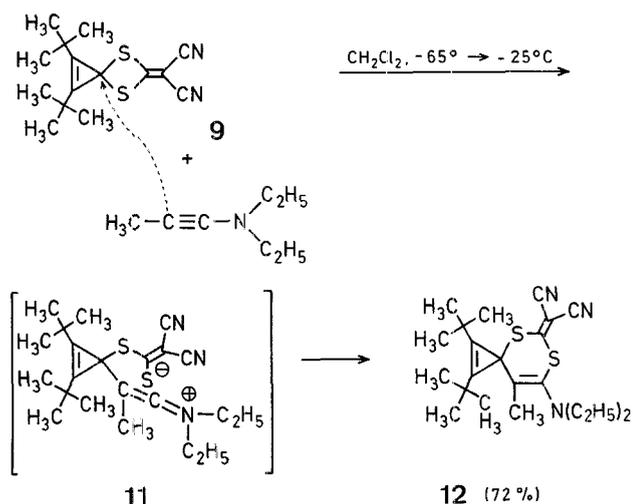
Mit **5** gelingt auch die Überführung von 3,3-Dichloro-1,2-diphenylcyclopropan und 1,2-Di-*t*-butyl-3,3-dichlorocyclopropan in die 1,3-Dithietan-Derivate **8** bzw. **9**.



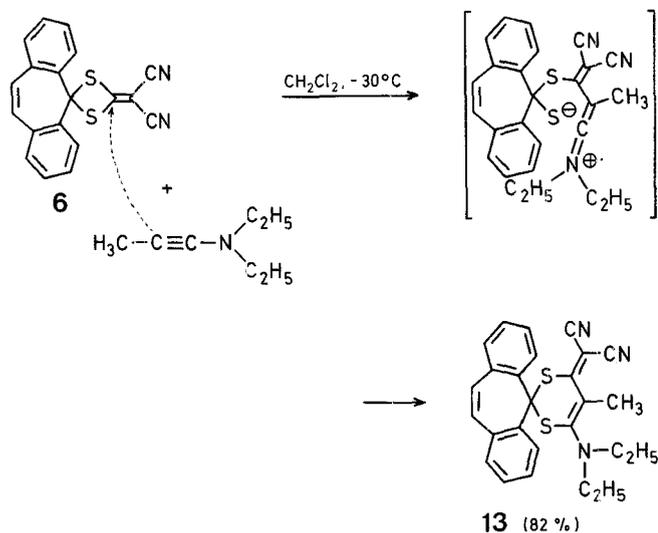
7,7-Dichlorocycloheptatrien ergibt mit **5** kein 1,3-Dithietan-Derivat, sondern 2-Dicyanomethylen-4*H*-cyclohepta[*d*]-1,3-dithiol (**10**). Die Bildung von **10** entspricht dem Verlauf der Reaktion von Tropon mit 1,2-Ethandithiol zu einem 1,2-anelierten Produkt<sup>9</sup>.



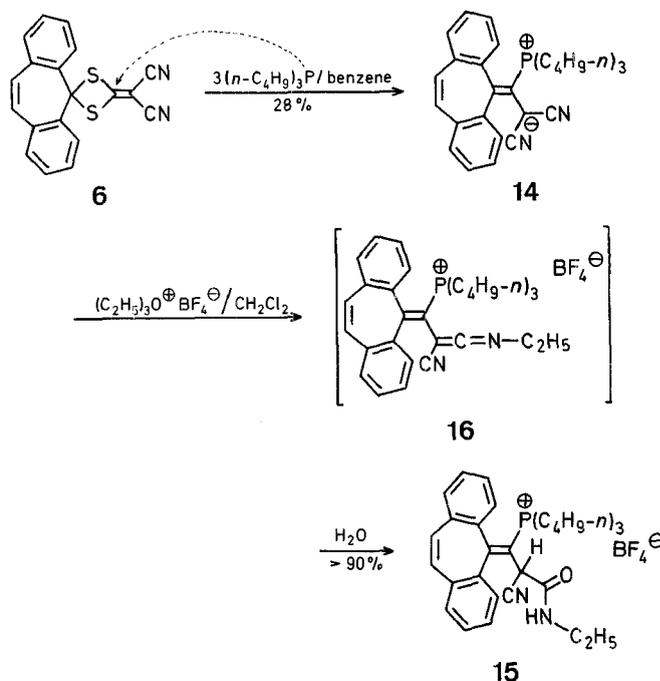
Mit elektronen-reichen Mehrfachbindungssystemen reagieren die Spirodithietane **6** und **9** nach dem Muster der „Cycloacylierung“<sup>10</sup> (ringerweiternde Cycloaddition). Aus **9** und *N,N*-Diethyl-1-propynamin entsteht in guter Ausbeute das Spiro-1,3-dithian-Derivat **12**. Man kann die Bildung von **12** durch eine Ringöffnung von **9** gemäß Formel **2** und eine nachfolgende Anlagerung des Ynamins erklären, wobei zunächst der 1,6-Dipol **11** entsteht.



In ebenfalls sehr guter Ausbeute reagiert Verbindung **6** mit *N,N*-Diethyl-1-propynamin zu dem Spiro-1,3-dithiin **13**, das ein anderes Substitutionsmuster aufweist als **12**.



Die Reaktion wird offenbar durch eine Michael-Addition des Ynamins an die Methylenmalonodinitril-Einheit von **6** eingeleitet. Ein solcher Additionsschritt bestimmt auch den Verlauf der Entschwefelung von **6** mit Tributylphosphin zu dem leuchtend gelben Phosphonium-Betain **14**, das sich mit Triethyloxonium-tetrafluorborat ethylieren läßt. Das I.R.-Spektrum des Ethylierungsproduktes zeigt eine Bande bei  $\nu = 2080 \text{ cm}^{-1}$ , so daß es sich wahrscheinlich um die Verbindung **16** handelt. An der Luft nimmt **16** Wasser auf und geht in das Phosphonium-salz **15** über.



#### Spiro-1,3-dithietane 6-9; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung der *gem*-Dichloro-Verbindung (10 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (25 ml) wird zu einer Lösung von 2,2-Dibutyl-4-dicyanomethylen-1,3,2-dithiastannetan (**5**; 3.73 g, 10 mmol) in wasserfreiem Tetrahydrofuran (50 ml) gegeben und das Gemisch 12 h bei Raumtemperatur stehen gelassen (bei der Synthese von **8**: Zugabe bei

Tabelle. Hergestellte Verbindungen 6-10 und 12-15

Produkt	Ausbeute <sup>a</sup> [%]	F [°C] (Solvens)	Summenformel <sup>b</sup>	I.R. (KBr) $\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	U.V. (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) $\lambda_{\text{max}}$ [nm] (lg $\epsilon$ )
<b>6</b>	64	232-234° (Zers.) (Chloroform/Petrolether)	C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (330.4)	2222, 1508	253 (4.21), 300 (4.52)
<b>7</b>	49	135-138° (Zers.)	C <sub>17</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (336.5)	2220, 1515	256 (4.43), 302 (4.27)
<b>8</b>	55	124-125° (Zers.)	C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (330.4)	2225, 1848, 1502, 1450	310 (4.68), 327 (4.62)
<b>9</b>	40	167-170° (Zers.) (Benzol/Petrolether)	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (290.5)	2220, 1830, 1483	321 (4.28), 331 (4.21)
<b>10</b>	40	176-177° (Benzol)	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (230.3)	2210, 1485, 1474	306 (4.21), 356 (4.08)
<b>12</b>	72	120-123° (Zers.) (Hexan/Ether)	C <sub>22</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (401.6)	2215, 1825, 1627, 1435	349 (4.19)
<b>13</b>	82	162-165° (Zers.) (Ether/Petrolether)	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (441.6)	2220, 2200, 1508	297 (4.25), 453 (4.40)
<b>14</b>	28	192° (Zers.)	C <sub>31</sub> H <sub>37</sub> N <sub>2</sub> P (468.6)	2160, 2115	411 (3.49)
<b>15</b>	70	≥ 90° (Zers.)	C <sub>33</sub> H <sub>44</sub> BF <sub>4</sub> N <sub>2</sub> OP (602.5)	3390, 2180, 1695, 1085	

<sup>a</sup> Ausbeute an isoliertem Produkt.

<sup>b</sup> Die Mikroanalysen (mit drei Ausnahmen) stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ±0.21; H, ±0.23; N,

±0.31; S, ±0.29. Ausnahmen: **7**: diese Verbindung kann nicht analysen-rein erhalten werden, da sie sich beim Umkristallisieren zersetzt; **9**: C, +0.37; **13**: S, +0.36.

–30°C, dann 24 h bei –10°C). Die Lösung wird im Vakuum eingengt und der Rückstand entweder mit Ether ausgefällt oder, falls ölig, an Kieselgel chromatographiert (Benzol/Chloroform).

**2-Dicyanomethylen-4*H*-cycloheptad[1]-1,3-dithiol (10):**

7,7-Dichlorocycloheptatrien (0.81 g, 5 mmol) und 2,2-Dibutyl-4-dicyanomethylen-1,3,2-dithiastannetan (5; 1.87 g, 5 mmol) werden in wasserfreiem Tetrahydrofuran (20 ml) 1 h bei 0°C gerührt. Der gebildete Niederschlag wird durch Zugabe von Benzol unter kräftigem Rühren von anhaftendem Öl befreit, abgesaugt und mit Benzol und Ether nachgewaschen; Ausbeute: 0.46 g (40%); feine gelbliche Nadelchen (aus Benzol), F: 176–177°C.

**2-Dicyanomethylen-6-diethylamino-5-methyl-1,3-dithiin(4-spiro-3')-1',2'-di-*t*-butylcyclopropen (12):**

Zu einer Lösung von 4-Dicyanomethylen-1,3-dithietan(2-spiro-3')-1',2'-di-*t*-butylcyclopropen (9; 0.58 g, 2 mmol) in wasserfreiem Dichloromethan (20 ml) läßt man unter Rühren bei –65°C eine Lösung von *N,N*-Diethyl-1-propynamin (0.22 g, 2 mmol) in Dichloromethan (10 ml) tropfen. Die Lösung wird noch 1 h bei –50°C bis –55°C gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt ein rotes Öl zurück, das säulen-chromatographisch gereinigt wird (Kieselgel, Chloroform). Das erhaltene Öl kristallisiert nach Anreiben mit Hexan; Ausbeute: 0.58 g (72%); hell-orange, verwachsene Prismen (aus Hexan/Ether), F: 120–123°C (Zers.).

**4-Dicyanomethylen-6-diethylamino-5-methyl-1,3-dithiin(2-spiro-5')-5'*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (13):**

Zu einer Lösung von 4-Dicyanomethylen-1,3-dithietan(2-spiro-5')-5'*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (6; 0.33 g, 1 mmol) in wasserfreiem Dichloromethan (10 ml) läßt man unter Rühren bei –30°C eine Lösung von *N,N*-Diethyl-1-propynamin (0.11 g, 1 mmol) in Dichloromethan (5 ml) tropfen. Bei langsamem Erwärmen innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur färbt sich die Lösung tiefgelb. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein dunkelgelber kristalliner Rückstand, der mit Ether gewaschen wird. Einengen der Mutterlauge liefert weiteres Produkt; Ausbeute: 0.40 g (82%); goldgelbe Rhomben (aus Ether/Petrolether), F: 162–165°C (Zers.).

**2-(5*H*-Dibenzo[*a,d*]cycloheptenyliden)-1,1-dicyano-2-tributylphosphonio-1-ethanid (14):**

Zu einer Lösung von 4-Dicyanomethylen-1,3-dithietan(2-spiro-5')-5'*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (6; 0.99 g, 3 mmol) in wasserfreiem Benzol (20 ml) läßt man unter Rühren und Wasserkühlung eine Lösung von Tributylphosphin (1.82 g, 9 mmol) in Benzol (10 ml) innerhalb 20 min tropfen. Hierbei entsteht eine schwarzgrüne Lösung, die bei Raumtemperatur noch 6 h gerührt wird. Nach Zugabe von wasserfreiem Ether (30 ml) wird die Mischung 3 d im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Mutterlauge wird im Vakuum eingengt, erneut mit Ether versetzt und gekühlt, wobei weiteres Material resultiert; Ausbeute: 0.39 g (28%); gelbe kleine Nadelchen, F: 192°C (Zers.).

**2-Cyano-3-(5*H*-dibenzo[*a,d*]cycloheptenyliden)-*N*-ethyl-3-(tributylphosphonio)-propanamid-tetrafluorborat (15):**

Zu einer Lösung des Betains 14 (0.23 g, 0.5 mmol) in wasserfreiem Dichloromethan (10 ml) läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von Triethyloxonium-tetrafluorborat (0.10 g) in Dichloromethan (5 ml) tropfen. Das Gemisch wird 1 h gerührt, wobei die orange Lösung hellgelb wird. Das Solvens wird abgezogen, der grünlich-gelbe kristalline Rückstand mehrmals mit Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet; Ausbeute: 0.21 g (70%); gelbliche Blättchen, Zers.  $\geq 90^\circ\text{C}$ .

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Eingang: 3. August 1981

\* Korrespondenz-Adresse.

<sup>1</sup> D. C. Dittmer, H. E. Simmons, R. D. Vest, *J. Org. Chem.* **29**, 497 (1964).

<sup>2</sup> R. Gompper, W. Töpfl, *Chem. Ber.* **95**, 2861 (1962).

- <sup>3</sup> K. Dickoré, R. Wegler, *Angew. Chem.* **78**, 1023 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 970 (1966).  
<sup>4</sup> N. F. Haley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 207.  
<sup>5</sup> R. Gompper, *Angew. Chem.* **81**, 348 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 312 (1969).  
<sup>6</sup> E. Schaumann, E. Kausch, E. Rossmannith, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1543.  
<sup>7</sup> E. Söderbäck, *Acta Chem. Scand.* **17**, 362 (1963).  
<sup>8</sup> W. L. Mosby, *U. S. Patent* 3429905 (1969), American Cyanamid Co.; *C. A.* **70**, 115333 (1969).  
<sup>9</sup> M. Cavazza, G. Morganti, F. Pietra, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2137.  
<sup>10</sup> R. Gompper, J. Stetter, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 233.