

Robert Weiß¹⁾

Über Thioacylisocyanate, VI²⁾

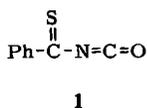
Die Anlagerung von Thiobenzoylisocyanat an Norbornen und Norbornadien

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 8. September 1966)

Thiobenzoylisocyanat bildet mit Norbornen und Norbornadien 1:1-Addukte, mit letzterem auch ein 2:1-Addukt. — Die Struktur der Verbindungen wurde an Hand der NMR- und IR-Spektren weitgehend geklärt.

Thiobenzoylisocyanat (1), seit einiger Zeit bequem zugänglich, ist zu einer Reihe von Cycloadditionen befähigt³⁾.

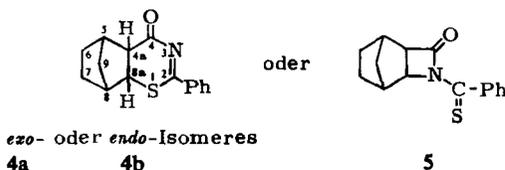


Es war von Interesse, das Verhalten dieser hochreaktiven Substanz gegenüber winkelspannten Doppelbindungen kennenzulernen. Modellsubstanzen waren Norbornen (2) und Norbornadien (3).

A) Reaktion von 1 mit Norbornen (2)

Die Umsetzung des violetten 1 — aus 2-Phenyl-thiazolin-dion-(4.5) in situ hergestellt — mit der äquivalenten Menge 2 in absol. Toluol bei 100° führte mit 51-proz. Ausbeute zu einem 1:1-Addukt, das farblos und chromatographisch einheitlich war.

A priori schienen folgende Strukturen möglich:



Die Farblosigkeit des erhaltenen Addukts schloß die Konstitution 5 mit dem Chromophor C=S aus. Dagegen sprach ferner die IR-Absorption der C=O-Bande bei 1680/cm, die für den gespannten Vierring zu tief liegt.

Die damit wahrscheinlich gemachte Gerüststruktur 4 steht im Einklang mit dem IR- und NMR-Spektrum.

1) Auszug aus der Diplomarbeit R. Weiß, Univ. Bonn 1965.

2) V. Mittel.: J. Goerdeler und K. Jonas, Chem. Ber. 99, 3572 (1966).

3) J. Goerdeler und H. Schenk, Chem. Ber. 98, 2954 (1965).

B) Reaktionen von 1 mit Norbornadien (3)

Setzte man 3 mit 1 in absol. Toluol im Molverhältnis 1:1 um, so erhielt man zwei Reaktionsprodukte:

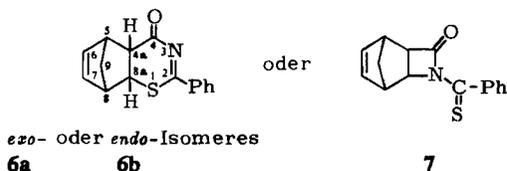
1. eine in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwerlösliche, farblose, mikrokristalline Substanz, chromatographisch als ein Gemisch von 2 Stoffen erkannt;

2. farblose, derbe Kuben, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, chromatographisch einheitlich.

Die Farblosigkeit zeigte an, daß auch hier in beiden Fällen der C=S-Chromophor mit in die Reaktion eingetreten sein mußte. Nach der Analyse ist die schwerlösliche Komponente das Diaddukt (15%), die leichtlösliche das Monoaddukt (40%) von 1 an 3 (Ausbeuten bezogen auf eingesetztes 1).

War 1 in doppelter Menge vorhanden, so isolierte man das Diaddukt in 47-proz. Ausbeute, das Monoaddukt ließ sich noch in der Mutterlauge nachweisen.

Herstellung von 1 in reinem 3 schließlich lieferte in 86-proz. Ausbeute das reine Monoaddukt. Für dessen Struktur sind prinzipiell die gleichen Möglichkeiten wie beim Norbornen-Addukt zu diskutieren:



Die 5 entsprechende Struktur 7 konnte aus den gleichen Gründen wie 5 ausgeschlossen werden ($\nu_{\text{C=O}}$ 1680/cm, Farblosigkeit). Da im NMR um $\tau = 3.7$ 2 Vinylprotonen erkennbar waren, schied ein Nortricyclic-Derivat aus, so daß nur noch zwischen 6a und 6b unterschieden werden mußte.

C) Diskussion der NMR-Spektren der 1:1-Addukte

Für die Klärung der Struktur und der stereochemischen Verhältnisse war es wichtig, daß sich das Norbornadien-Monoaddukt katalytisch hydrieren ließ zu einem Produkt, das mit dem Norbornen-Addukt identisch war.

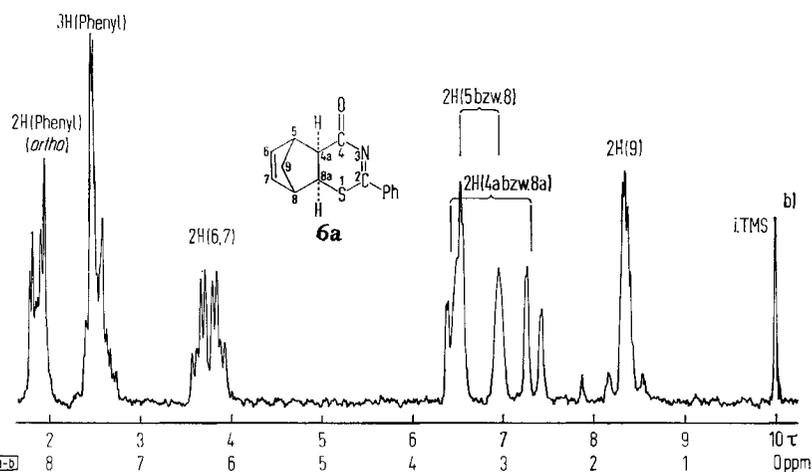
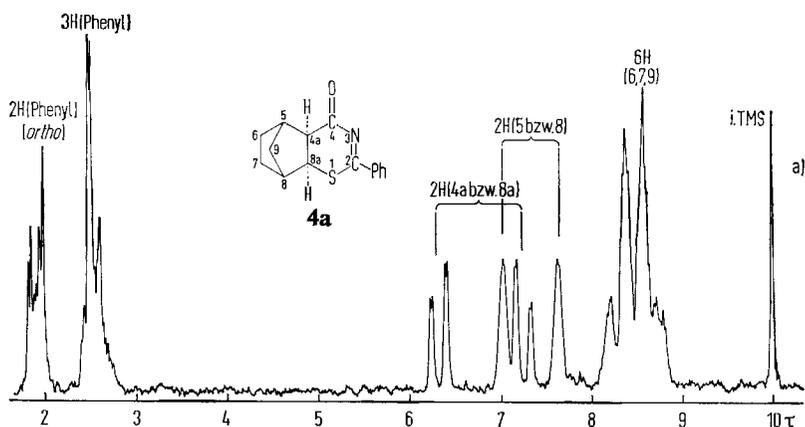
Im NMR-Spektrum des Norbornen-Addukts treten Signale für zwei einzelne Protonen bei $\tau = 7.03$ und $\tau = 7.64$ auf. Durch Einführung der Doppelbindung (also beim Übergang zum Norbornadien-Monoaddukt) werden sie zu tieferem Feld verschoben ($\tau = 6.51$ bzw. 6.95). Demnach sind sie den beiden Brückenkopfprotonen zuzuordnen, die allylständig wurden⁴⁾.

Außerdem zeigen die NMR-Spektren beider 1:1-Addukte ein AB-Spektrum mit der gleichen Kopplungskonstanten $J_{\text{AB}} = 8.3$ Hz (im Falle des Norbornadien-Monoaddukts teilweise verdeckt durch das Signal eines Brückenkopfprotons). Dieses Teilspektrum läßt sich zwanglos aus der Kopplung von H-4a mit H-8a verstehen. Die Größe von J entspricht dabei derjenigen analog gebauter Verbindungen^{5,6)}.

⁴⁾ R. R. Frazer, Canad. J. Chem. **40**, 78 (1962).

⁵⁾ R. Huisgen, C. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies und J. M. Vernon, Chem. Ber. **98**, 3994 (1965).

⁶⁾ J. J. Tufariello, Th. F. Mich und P. S. Miller, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 2295.



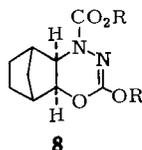
NMR-Spektren (in Deuteriochloroform, 60 MHz, Tetramethylsilan als innerer Standard)
 a) des Norbornen-Thiobenzoylisocyanat-Addukts **4a**, b) des Norbornadien-Thiobenzoyl-
 isocyanat-Monoaddukts **6a**

Um nun den beiden 1:1-Addukten die *exo*- oder *endo*-Konfiguration zuzuordnen, kann man sich mit der theoretisch voraussagbaren Feinstruktur des erwähnten AB-Spektrums eines Kriteriums bedienen, das schon von *Huisgen* und Mitarbb.⁵⁾ bei der konfigurativen Zuordnung des Phenylazid-Adduktes an Norbornen angewendet wurde. Dabei wäre nur im Falle der *endo*-Anellierung eine nochmalige Aufspaltung des AB-Spektrums zu erwarten, und zwar durch Kopplung mit den Brückenkopffprotonen. Über die Größe der dabei auftretenden Kopplungskonstanten findet sich in der Literatur⁷⁾ die Angabe $J = 3-4$ Hz (entsprechend einem Diederwinkel von ca. 45°). Die NMR-Spektren der beiden 1:1-Addukte zeigen nun zwar eine zusätzliche Aufspaltung des AB-Spektrums, doch ist deren Größe mit $J = 1.2$ Hz in beiden Fällen zu gering, als daß auf das Vorliegen der *endo*-Konfiguration geschlossen werden dürfte.

⁷⁾ *P. Laszlo* und *P. von R. Schleyer*, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1171 (1964).

Höchstwahrscheinlich ist diese Aufspaltung auf eine Fernkopplung mit dem zum heterocyclischen Ringteil anti-ständigen Methylenbrückenproton zurückzuführen. Das ist ein bekannter Effekt^{7,8)}, der mit $J_{\text{fern}} = 3-4 \text{ Hz}$ ⁹⁾ eine so beträchtliche Größe annehmen kann, daß das vorerwähnte Entscheidungskriterium nur einseitig anwendbar ist.

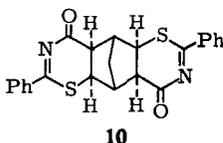
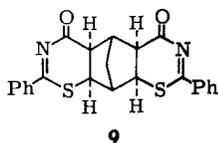
Über eine ganz analoge Aufspaltung eines AB-Spektrums berichteten bereits *Huisgen* und Mitarbb.⁵⁾ sowie *Tufariello* und Mitarbb.⁶⁾, die kürzlich zeigen konnten, daß ein 1:1-Addukt von Azodicarbonester an Norbornen (analog an Norbornadien) die Struktur **8** besitzt.



Aus **8** geht hervor, daß Azodicarbonester in ganz ähnlicher Weise wie Thioacylisocyanate zu 1.4-Heterocycloadditionen an Norbornen und Norbornadien befähigt sind. Die prinzipielle Analogie der zugehörigen NMR-Spektren ist denn auch offenkundig.

Somit dürften beide besprochenen 1:1-Addukte der *exo*-Reihe zugehören (Strukturen **4a** bzw. **6a**), woraus sich ergibt, daß die Addition von **1** an **2** und **3** sich in struktureller Hinsicht an die bisher bekannten 1.4-Heterocycloadditionen von **1** einerseits³⁾ und in stereochemischer Hinsicht an die bisher bekannten Cycloadditionen an **2** und **3** andererseits anschließt.

Die Bisaddition von **1** an **3** lieferte ein Gemisch von 2 Isomeren. Vermutlich handelt es sich um die Orientierungsisomeren **9** und **10** des *exo-exo*-Addukts. Die Schwerlöslichkeit der Addukte verhinderte hier die Aufnahme von NMR-Spektren.



Herrn Prof. Dr. J. Goerdeler danke ich für die freundliche Unterstützung der Arbeit, Herrn Dr. D. Scharf, Bonn, für die Überlassung von Norbornen und Norbornadien.

Beschreibung der Versuche

2-Phenyl-5.8-methano-4a.5.6.7.8.8a-hexahydro-4a.8a-exo-4H-1.3-benzthiazin-on-(4) (**4a**): 1.91 g (10.0 mMol) *2-Phenyl-thiazolin-dion-(4.5)* wurden in 10 ccm Toluol bei 100° in Gegenwart von 0.94 g (10.0 mMol) *Norbornen* zersetzt. Im Verlauf von ca. 30 Min. veränderte sich die Farbe der Reaktionslösung von Rotviolett auf Hellweinrot. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, das zurückbleibende Öl mit 10 ccm Äther versetzt. Es kristallisierten farblose, derbe Kuben aus, die aus Cyclohexan 1.40 g (51%) grobe, farblose Würfel vom Schmp. 94° lieferten.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NOS}$ (257.4) Ber. N 5.45 S 12.45

Gef. N 5.79 S 12.78 Mol.-Gew. 253/255 (kryoskop. in Campher)

2-Phenyl-5.8-methano-4a.5.8.8a-tetrahydro-4a.8a-exo-4H-1.3-benzthiazin-on-(4) (**6a**): 1.91 g (10.0 mMol) *2-Phenyl-thiazolin-dion-(4.5)* wurden in 10 ccm frisch dest. *Norbornadien* 15 Min. bei 90° Badtemp. unter Rückfluß gekocht (Trockenrohr). Dabei hatte sich das Dion völlig zersetzt und die Reaktionslösung eine hellrote Farbe angenommen. Das überschüss. Nor-

8) J. Davis und T. V. Van Auken, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3900 (1965).

9) J. Meinwald und Y. Meinwald, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2514 (1963).

bornadien wurde im Rotationsverdampfer abgezogen, der ölige Rückstand mit 10 ccm Äther versetzt. Im Eisschrank kristallisierten 2.20 g (86%) Addukt als derbe, farblose Würfel aus Äther (Eisschrank), Schmp. 97°.

$C_{15}H_{13}NOS$ (255.4) Ber. N 5.45 S 12.55 Gef. N 5.30 S 12.60

Addukt aus Norbornadien und 2 Moläquiv. **1** (Gemisch von 2 Stereoisomeren) (**9, 10**): 3.82 g (20.0 mMol) *Dion* wurden in 10 ccm Toluol bei Gegenwart von 0.92 g *Norbornadien* (frisch dest.) bei 100° zersetzt. Nach 30 Min. hatte die Lösung eine hellweinrote Farbe angenommen. Beim Abkühlen fielen 2.00 g (47%) farbloses, mikrokristallines Addukt aus. Feine, farblose Nadelchen (aus viel siedendem Toluol). Schmp. 280° (Zers.).

$C_{24}H_{18}N_2O_2S_2$ (418.6) Ber. N 6.88 S 15.39 Gef. N 6.44 S 14.92

Hydrierung von 6a zu 4a: Da die Substanz schwefelhaltig war, mußte mit hohen Katalysatormengen gearbeitet werden. 0.50 g Palladium/A-Kohle (5%) wurden in 10 ccm Aceton suspendiert und unter Magnetrühren 30 Min. vorhydriert. Dann wurden 0.51 g (2.0 mMol) **6a** in 10 ccm Aceton zugefügt. Innerhalb weniger Minuten nahm die Lösung 150 ccm H_2 auf (ungef. 3fache theoretische Menge), wonach die Hydrierung abgebrochen wurde. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand in 5 ccm Äther gelöst. Im Eisschrank fielen 0.20 g farblose Kuben aus, gemäß Spektrenvergleich und Misch-Schmp. sowie Dünnschichtchromatogramm identisch mit **4a**.

[376/66]