

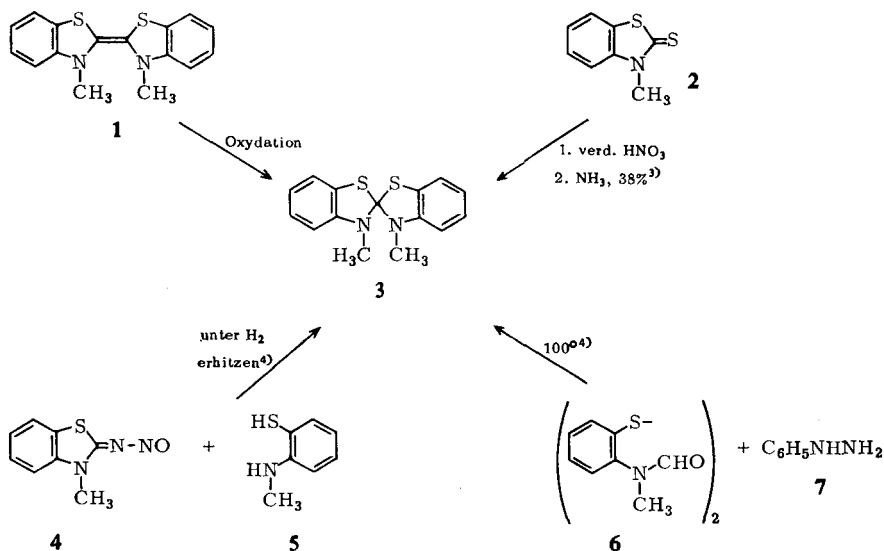
Helmut Quast und Edeltraut Schmitt

Notiz zur Darstellung heterocyclischer Spirane

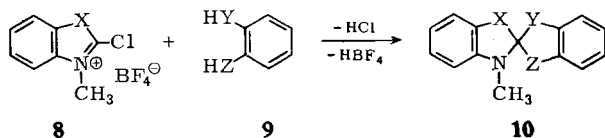
Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 29. September 1967)

Das 3,3'-Dimethyl-2,2'-spirobi-[2,3-dihydro-benzothiazol] (**3**) verdient Interesse als Oxydationsprodukt des Bis-[3-methyl-2,3-dihydro-benzothiazolylidens-(2)] (**1**)^{1,2)}. Seine Darstellung erfolgte bisher in mäßigen Ausbeuten auf etwas unübersichtlichen Wegen^{3,4)}:



Wir fanden, daß **3** (= **10a**) bequem und in guter Ausbeute aus 2-Chlor-3-methyl-benzothiazolium-tetrafluorborat (**8a**) und *o*-Methylamino-thiophenol (**9a**) zugänglich ist. Diese Synthese bestätigt zugleich die Struktur von **3**.



¹⁾ J. J. Vorsanger, Bull. Soc. chim. France 1964, 119.

²⁾ H. Quast und S. Hünig, Chem. Ber. 99, 2017 (1966); Angew. Chem. 76, 989 (1964).

³⁾ B. Rassow, W. Döhle und E. Reim, J. prakt. Chem. [2] 93, 183 (1916); R. Möhlau und V. Klopfer, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 3164 (1898).

⁴⁾ ^{4a)} W. H. Mills, L. M. Clark und J. A. Aeschlimann, J. chem. Soc. [London] 123, 2353 (1923); ^{4b)} W. H. Mills und R. C. Odams, ebenda 125, 1913 (1924).

Heterocyclische Spirane **10** aus 2-Chlor-quartärsalzen **8** und *o*-substituierten Benzolderivaten **9** in Acetonitril

8	X	9	Y	Z	10	% Ausb.	Schmp.
8a	S	9a	S	NCH ₃	10a (= 3)	93	202—204°
	S	9b	O	O	10b	95	117—119°
8b	NCH ₃	9a	S	NCH ₃	10c	94	223—224°
	NCH ₃	9c	O	NCH ₃	10d	56*)	235—239°
	NCH ₃	9d	NCH ₃	NCH ₃	10e	32*)	sublimiert

*) Nach Umkristallisieren.

Die Reaktion läßt sich bei entsprechender Variation der Ausgangskomponenten **8** und **9** allgemein zur Darstellung heterocyclischer Spirane vom Typ **10** mit verschiedenen Heteroatomen verwenden. Ein Spezialfall der Reaktion ist die Bildung von Dibrenzcatechinortho-carbonat aus 2.2-Dichlor-benzodioxolen und Brenzcatechin⁵⁾.

Wir danken Herrn Professor *S. Hünig* für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte sind nach Kofler bestimmt und korrigiert. Einige wurden mit dem Gerät der Fa. Büchi unter Verwendung von Anschütz-Thermometern gemessen (jeweils vermerkt).

NMR-Spektren wurden mit dem Gerät Varian A 60 aufgenommen und gegen TMS intern standardisiert (Angaben in ppm, TMS = 0). Die Verbindungen **9** wurden vor der Verwendung i. Vak. unter Reinststickstoff destilliert. Als Lösungsmittel wurden gereinigtes Acetonitril²⁾, über P₂O₅ destilliertes Äthylenchlorid und über Natrium getrocknetes Triäthylamin verwendet.

*2-Chlor-3-methyl-benzothiazolium-tetrafluorborat (8a)*⁶⁾: In Anlehnung an l. c.⁷⁾ wurden 8.5 g (50 mMol) *2-Chlor-benzothiazol* in 50 ccm Äthylenchlorid mit 8.5 g (57 mMol) *Trimethyloxonium-tetrafluorborat*⁸⁾ 1/2 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen 13.5 g (100%). Aus Äthylenchlorid/Acetonitril (4:1) farblose Nadeln vom Schmp. 197—199°.

C₈H₇ClNSJBF₄ (271.5) Ber. Cl 13.06 S 11.81 Gef. Cl 13.07 S 11.82

2-Chlor-1.3-dimethyl-benzimidazolium-tetrafluorborat (8b): Analog vorstehender Vorschrift aus 8.3 g (50 mMol) *2-Chlor-1-methyl-benzimidazol*⁹⁾. Aus wenig Acetonitril 7.9 g (59%) farblose Kristalle vom Schmp. 176—178°.

C₉H₁₀ClN₂BF₄ (268.5) Ber. Cl 13.21 Gef. Cl 13.22

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Spirane vom Typ 10: 10 mMol **8** und 10 mMol **9** in *a* ccm Acetonitril wurden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß (im Falle von **10d** und **10e** unter Reinststickstoff) mit *b* mMol Triäthylamin versetzt und 1—2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Entsprechend der Löslichkeit des entstandenen Spirans wurde aufgearbeitet.

⁵⁾ *H. Gross, A. Rieche* und *E. Höft*, Chem. Ber. **94**, 544 (1961).

⁶⁾ Vgl. *K. Dimroth* und *P. Hoffmann*, Chem. Ber. **99**, 1325 (1966); *S. Hünig, H. Geiger, G. Kaupp* und *W. Kniese*, Liebigs Ann. Chem. **697**, 116 (1966).

⁷⁾ *H. Balli* und *F. Kersting*, Liebigs Ann. Chem. **647**, 1 (1961).

⁸⁾ *H. Meerwein* in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 6/3, S. 340, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

⁹⁾ *D. Harrison, J. T. Ralph* und *A. C. B. Smith*, J. chem. Soc. [London] **1963**, 2930.

3,3'-Dimethyl-2,2'-spirobi-[2,3-dihydro-benzothiazol] (**3** = **10a**): $a = 25$, $b = 23$. Nach 1.5 Stdn. wurde abgesaugt: 2.65 g (93%) vom Schmp. 195–198°. Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 202–204°. Der Misch-Schmp. mit nach l. c.^{4a}) dargestelltem **3** zeigte keine Depression, die IR-Spektren beider Substanzen stimmten überein. NMR (DCCl₃): 2.87 (s, 6H); 6.38–7.30 (m, 8H).

3-Methyl-[2,3-dihydro-benzothiazol]-2-spiro-2'-[1,3-benzodioxol] (**10b**): $a = 20$, $b = 23$. Nach 1 Stde. wurden 30 ccm Wasser zugetropft: 2.44 g (95%) vom Schmp. 114–116° (unkorr.). Aus Cyclohexan oder wenig trockenem Toluol fast farblose, zersetzliche Kristalle vom Schmp. 117–119° (unkorr.). NMR (DCCl₃): 3.03 (s, 3H); 6.57–7.42 (m, 8H).

C₁₄H₁₁NO₂S (257.3) Ber. S 12.46 Gef. S 12.39

3,1',3'-Trimethyl-[2,3-dihydro-benzothiazol]-2-spiro-2'-[2,3-dihydro-benzimidazol] (**10c**): $a = 20$, $b = 23$. Nach 1 Stde. wurden 20 ccm Wasser zugetropft: 2.65 g (94%) vom Schmp. 222–223° (unkorr.). Aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 223–224° (unkorr.). NMR (DCCl₃): 2.74 (s, 6H); 2.85 (s, 3H); 6.37–7.25 (m, 8H).

C₁₆H₁₇N₃S (283.4) Ber. N 14.83 S 11.31 Gef. N 14.83 S 11.53

3,1',3'-Trimethyl-[2,3-dihydro-benzoxazol]-2-spiro-2'-[2,3-dihydro-benzimidazol] (**10d**): $a = 10$, $b = 40$. Triäthylamin wurde bei 0° zugesetzt. Nach 5 Min. wurde die Kühlung entfernt, 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt, erneut abgekühlt, abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert: 1.50 g (56%) vom Schmp. 235–240°. Aus Acetonitril blaßgelbliche, viereckige Kristalle vom Schmp. 235–239°. NMR (Deutero-dimethylsulfoxid): 3.33 (s, 6H); 3.37 (s, 3H); 6.50 bis 7.60 (m, 8H).

C₁₆H₁₇N₃O (267.3) Ber. N 15.72 Gef. N 15.69

1,3,1',3'-Tetramethyl-2,2'-spirobi-[2,3-dihydro-benzimidazol] (**10e**): $a = 10$, $b = 40$. Es wurde über Nacht gerührt, mit 20 ccm Wasser versetzt, abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert: 0.90 g (32%). Aus Äthanol farblose, glänzende Prismen, die ab 140° in kubischen Kristallen sublimieren. Bei 195–205° Umwandlung unter Schmelzen in plastische, derbe Kristalle, die bei 263–267° verdampfen. NMR (DCCl₃): 2.70 (s, 12H); 6.24–7.00 (AA'BB', zentriert bei 6.62, 8H).

C₁₇H₂₀N₄ (280.4) Ber. N 19.98 Gef. N 20.19

[433/67]

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968 – Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim/Bergstraße, Pappelallee 3, Postfach 129/149 – Fernsprecher (0 62 01) 36 35 Fernschreiber 465516 vchwh d

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. – Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und l. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Preis jährlich DM 330. – zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30. – (In diesen Preisen sind 5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 9075, mitgeteilt. – Abbestellungen nur bis spätestens 6 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. – Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. –

Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. und Bad Homburg v. d. H.