

Lichtinduzierte [2 + 2]-Cycloadditionen von Thionen an cyclische Alkene

Hans Gotthardt* und Sonja Nieberl

FB 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Gesamthochschule Wuppertal,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 18. Juli 1977

Bei $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung mit Natrium-Licht vereinigt sich Xanthion (**1**) mit Acenaphthylen, Inden bzw. *N*-Phenylmaleinimid in guten Ausbeuten zu den Spirothietan-Derivaten **3**, **7** bzw. **8**. Die analogen Photoreaktionen ($\lambda \approx 400$ nm) der 2-Thioparabansäure **4** in Gegenwart von Inden, Benzo[*b*]furan bzw. *N*-Phenylmaleinimid verlaufen unter Bildung der Spirothietane **6a**, **b** bzw. **9**. Spektroskopische Daten sichern die Konstitutionen.

Light-induced [2 + 2] Cycloaddition Reactions of Thiones with Cyclic Alkenes

Under $n \rightarrow \pi^*$ excitation using sodium light, xanthione (**1**) combines with acenaphthylene, indene or *N*-phenyl maleoylimide in good yields with formation of the spirothietane derivatives **3**, **7**, or **8**, respectively. The analogous photoreactions ($\lambda \approx 400$ nm) of the 2-thioparabansäure **4** in the presence of indene, benzo[*b*]furan or *N*-phenyl maleoylimide proceed with formation of the spirothietanes **6a**, **b**, or **9**, respectively. The thietane structures are consistent with spectroscopic data.

In unseren bisherigen Studien über die präparativ und mechanistisch interessanten, bereits mit sichtbarem Licht induzierten Thietan-Synthesen gelangten Verbindungen mit C=S-Chromophoren in Gegenwart offenkettiger olefinischer Substrate zum Einsatz¹⁾. Weniger untersucht sind dagegen die Photoreaktionen von Thionen mit cyclischen Alkenen. So findet man in der Literatur nur Umsetzungen von Thiobenzophenon mit α -Phellandren²⁾ und 1,3-Cyclooctadien³⁾ sowie mit Cyclooctatetraen, 6,6-Diphenylfulven und Acenaphthylen⁴⁾. Hier berichten wir über einige weitere lichtinduzierte Cycloadditionen von Thionen an cyclische Alkene.

Wie frühere Untersuchungen lehren, reagieren Xanthion (**1**) bzw. 2-Thioparabansäuren **4** bei $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung des C=S-Chromophors vorzugsweise aus dem Triplett- n, π^* -Zustand mit Alkenen unter Bildung von Thietanen. Die zur Erreichung optimaler Ausbeuten notwendige gezielte $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung gelingt bei **1** bereits mit gelbem Licht⁵⁾; im Falle von **4** ist dagegen blaues Licht der Wellenlängen um 400 nm erforderlich¹⁾. Bei den nachstehend beschriebenen Umsetzungen wurde durch richtige Wahl des Bestrahlungslichts ausschließlich der n, π^* -Zustand in den eingesetzten Thionen angeregt.

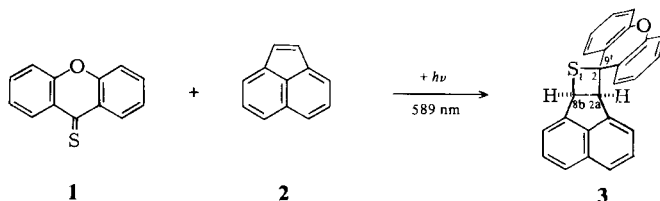
¹⁾ H. Gotthardt und S. Nieberl, Chem. Ber. **109**, 2871 (1976), und dort zitierte Literatur.

²⁾ Y. Omote, M. Yoshioka, K. Yamada und N. Sugiyama, J. Org. Chem. **32**, 3676 (1967).

³⁾ K. Yamada, M. Yoshioka und N. Sugiyama, J. Org. Chem. **33**, 1240 (1968).

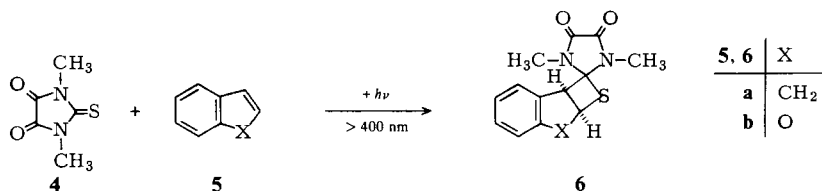
⁴⁾ T. S. Cantrell, J. Org. Chem. **39**, 853 (1974).

⁵⁾ H. Gotthardt, Chem. Ber. **105**, 2008 (1972).

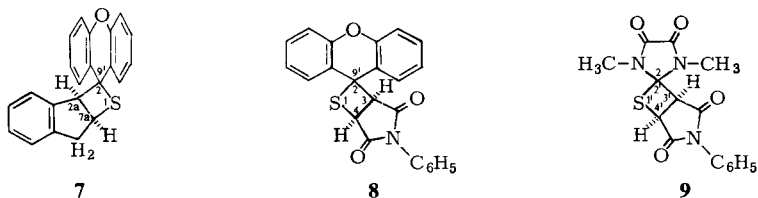


Nach 4 d Belichtung einer entgasten benzolischen Lösung aus Xanthion (**1**, 0,067 M) und Acenaphthylen (**2**, 0,07 M) mit 589-nm-Licht einer Natrium-Niederdrucklampe wechselte die Farbe von Gelbgrün nach Bläßgelb. Durch Kristallisation ließ sich in 84proz. Ausbeute der Spirothietan-Abkömmling **3** isolieren, dessen Konstitution mit spektroskopischen Daten übereinstimmt. So bietet das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz) von **3** neben den Signalen der 14 aromatischen Protonen noch die zwei tertiären Thietan-Wasserstoffe mit einer Kopplungskonstante von $J = 7,0$ Hz zum AB-System bei $\tau_A = 5,01$ und $\tau_B = 4,75$ aufgespalten. Bei der Elektronenstoßanregung im Massenspektrometer fragmentiert **3** vorzugsweise in Umkehrung seiner photochemischen Bildung, nämlich in $m/e = 212$ (85%, 1^+) und 152 (100%, 2^+).

Nach einer unlängst erschienenen Mitteilung⁴⁾ entsteht bei der Photocycloaddition von Thio-benzophenon an **2** ebenfalls ein Thietan-Derivat vom Typ **3** in allerdings nur 7proz. Ausbeute.



Auch die 2-Thioparabensäure **4** vereinigt sich bei $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung mit cyclischen Olefin-Abkömmlingen zu Spirothietanen. So reagierte **4** (0,19 M) bei Bestrahlung mit blauem Licht (400 nm) in Gegenwart von Inden (0,43 M) unter Bildung des kristallinen Thietans **6a** (49%). An Benzofuran (**5b**) cycloaddierte **4** in glatter Reaktion zur analogen Spiroverbindung **6b** (87%), die im Kernresonanzspektrum die beiden tertiären Wasserstoffe als AB-System, diesmal bei $\tau_A = 4,64$ und $\tau_B = 3,88$ mit $J = 6,60$ Hz, zeigte. Beide $[2+2]$ -Cycloaddukte **6** bieten im Massenspektrum korrekte Molekülionen und zerfallen unter anderem in die Radikalkationen der Ausgangsverbindungen.



In gleicher Weise vereinigte sich **1** (0,10 M) bei Lichtanregung (589 nm) mit Inden (0,26 M) in 91proz. Ausbeute zum öligen **7**, dessen Konstitution ebenfalls mit spektroskopischen Daten in Einklang ist.

In Analogie zu den streng regiospezifisch ablaufenden [2 + 2]-Photocycloadditionen von **1** bzw. **4** an ringoffene Alkene nehmen wir auch hier an, daß die Reaktionen über den $^3(n,\pi^*)$ -Zustand der Thione verlaufen^{1,6}. Die in den Spirothietanen **6** und **7** skizzierten Additionsrichtungen leiten sich somit aus der energetisch günstigsten Stabilisierung der im Zuge der Reaktion zu durchlaufenden biradikalischen Triplettzwischenstufen ab^{1,6}.

Die Photocycloaddition von **1** (0.067 M) an *N*-Phenylmaleinimid (0.071 M) erbrachte 82% schwerlösliches **8**. Schließlich lieferte die analoge Umsetzung von **4** mit *N*-Phenylmaleinimid das Thietan **9** (81%). Im 90-MHz-Kernresonanzspektrum zeigt **9** in Deuterioacetonitril beispielsweise das AB-System der Thietanwasserstoffe bei $\tau_A = 5.80$ und $\tau_B = 5.39$ mit $J = 6.84$ Hz.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Förderung dieses Forschungsprogramms gedankt. Für die Aufnahmen der IR-, UV- und Massenspektren sowie für die Ausführung der Mikroanalysen danken wir den Herren *H. Huber*, *R. Seidl*, *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz*, München.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrograph 125; ¹H-NMR-Spektren: Varian A-60 bzw. EM-390 (Tetramethylsilan als interner Standard); Massenspektren: AEI MS 902-Gerät (70 eV).

Das für Bestrahlungszwecke eingesetzte Benzol reinigte man durch Säulenchromatographie an basischem Aluminiumoxid (Woelm Akt.-St. I) und Destillation. Die Belichtungsansätze wurden in Duranreagenzgläsern (180 mm, Ø 18 mm) nach der Freeze-pump-thaw-Methode bei 0.001 Torr entgast und unter Hochvak. abgeschmolzen. Als gelbe Strahlungsquelle ($\lambda = 589$ nm) diente eine Osram-55-W-4-Natrium-Niederdrucklampe. Das blaue Licht ($\lambda \approx 400$ nm) isolierte man mit einer Kupfer(II)-tetramminsulfat-Filterlösung¹⁾ (Schichtdicke 1.6 cm) aus dem Emissionsspektrum eines Hanovia-450-W-Quecksilber-Mitteldruckbrenners.

PSC-Platten: 2 mm Kieselgel PF_{254 + 366}, Merck. Schmp.: unkorrigiert.

2ar,8bc-Dihydrospiro[2H-acenaphtho[1,2-b]thiet-2,9'-xanthen] (**3**): Die Mischung aus 0.212 g (1.00 mmol) Xanthion (**1**), 0.160 g (1.05 mmol) Acenaphthylen (**2**) und 15.0 ml Benzol bestrahlte man 4 d mit gelbem Licht und engte die hellgelbe Lösung i. Vak. ein. Der feste Rückstand lieferte nach 2 maligem Umkristallisieren aus Methanol/wenig Methylenchlorid 0.306 g (84%) **3**, blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 144.5–146 °C.

IR (KBr): 3050, 3030, 3010, 2940, 2905 (C–H), 1618, 1598, 1570 (aromat. C=C), 778 (Acenaphthen-Wagging), 750 cm⁻¹ (*o*-disubst.-C₆H₄-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 5.01, 4.75$ (2 d, AB, $J = 7.0$ Hz, 2CH), 3.70–3.42 (m, 2 aromat. H), 3.16–2.23 (m, 12 aromat. H). – MS: $m/e = 364$ (9.5%, M⁺), 212 (85, C₁₃H₈OS⁺), 152 (100, C₁₂H₈⁺).

C₂₅H₁₆OS (364.5) Ber. C 82.39 H 4.43 S 8.80 Gef. C 82.26 H 4.46 S 8.80

7',7a'-c-Dihydro-1,3-dimethylspiro[imidazolidin-2,2'(2a'rH)-indeno[2,3-b]thiet]-4,5-dion (**6a**): Nach 4 d Bestrahlung von 0.300 g (1.90 mmol) 1,3-Dimethyl-2-thioparabansäure (**4**), 0.50 ml (4.27 mmol) dest. Inden (**5a**) und 9.50 ml Benzol mit blauem Licht engte man die trübe Lösung i. Vak. ein und entfernte den Inden-Überschuß i. Hochvak. Der blaßgelbe, kristalline Rückstand erbrachte aus Methanol/Methylenchlorid 0.254 g (49%) farbloses **6a** mit Schmp. 232–234 °C (ab 215 °C Dunkelfärbung).

IR (KBr): 3070, 3050, 3035, 2970, 2935, 2920, 2842 (C–H), 1742, 1717 (C=O), 1603 (C=C), 770, 748 cm⁻¹ (*o*-disubst.-C₆H₄-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 7.58, 6.46$ (2s, 2NCH₃),

⁶⁾ *H. Gotthardt*, Chem. Ber. **107**, 1856 (1974).

6.57–5.83 (m, ABC-Teil von ABCX, 3H), 4.95 (d, $J = 7.5$ Hz, CH), 2.97–2.54 (m, C₆H₄). – MS: $m/e = 274$ (0.1%, M⁺), 158 (3, C₅H₆N₂O₂S⁺), 116 (100, C₉H₈⁺).

C₁₄H₁₄N₂O₂S (274.3) Ber. C 61.29 H 5.14 N 10.21 S 11.69
Gef. C 61.26 H 4.97 N 10.13 S 11.77

2a',7a'-Dihydro-1,3-dimethylspiro[imidazolidin-2,2'-(2H)thieto[2,3-b]benzofuran]-4,5-dion (**6b**): Die Lösung aus 0.200 g (1.27 mmol) **4**, 0.50 ml (4.62 mmol) dest. Benzofuran (**5b**) und 9.50 ml Benzol schied nach 2.5 d Bestrahlung mit blauem Licht 0.305 g (87%) blaßgelbes, kristallines **6b** mit Zers.-P. 215–219 °C ab. Nach Umkristallisieren aus Methanol/Methylenchlorid zeigte die Analysenprobe Zers.-P. 220 °C.

IR (KBr): 1750, 1723 (C=O), 1610, 1605, 1595 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 7.33$, 6.50 (2s, 2NCH₃), 4.64, 3.88 (2d, AB, $J = 6.60$ Hz, 2CH), 2.93–2.74 (m, C₆H₄). – MS: $m/e = 276$ (0.2%, M⁺), 158 (7, C₅H₆N₂O₂S⁺), 118 (100, C₈H₆O⁺).

C₁₃H₁₂N₂O₃S (276.3) Ber. C 56.51 H 4.38 N 10.14 S 11.61
Gef. C 56.39 H 4.46 N 10.07 S 11.81

7,7ac-Dihydrospiro[indeno[2,3-b]thiet-2(2arH),9'-xanthen] (**7**): Nach 2 d Bestrahlung (589 nm) von 0.212 g (1.00 mmol) **1**, 0.30 ml (2.56 mmol) **5a** und 9.70 ml Benzol wechselte die Farbe von Olivgrün nach Blaßgelb. Zweimalige PSC-Trennung des i. Hochvak. vom **5a**-Überschuß befreiten öligen Rückstands mit Benzol/5% Essigester lieferte 0.298 g (91%) **7** als viskoses Öl.

IR (CCl₄): 1623, 1600, 1574 (C=C), 1250 cm⁻¹ (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 6.73$ (breites s mit t-Feinstruktur, CH₂), 5.68 (Pseudo-t, 3.0 Hz Separierung, 2CH), 3.95 (d, $J = 7.0$ Hz, 1 arom. H), 3.50–2.60 (m, 10 arom. H), 1.54–1.38 (m, 1 arom. H). – MS (85 °C): $m/e = 328$ (4%, M⁺), 294 (66, M⁺ – H₂S), 212 (100, 1⁺), 116 (70, C₉H₈⁺), 115 (50, C₉H₇⁺).

C₂₂H₁₆OS (328.4) Ber. C 80.46 H 4.91 Gef. C 80.04 H 4.77

Spiro[thietan-2,9'-xanthen]-3r,4c-dicarbonssäure-phenylimid (**8**): 0.212 g (1.00 mmol) **1**, 0.185 g (1.07 mmol) *N*-Phenylmaleinimid und 15.0 ml Benzol belichtete (589 nm) man 17 d und saugte von 0.272 g ausgeschiedenen Kristallen mit Schmp. 198–201.5 °C ab. Das eingeeengte Filtrat lieferte aus Ethanol weitere 0.044 g, Gesamtausbe. 82% **8**. Die farblosen Kristalle der Analysenprobe zeigten Schmp. 199–201 °C (aus Ethanol/Chloroform).

IR (KBr): 3070, 3045, 3015, 2950, 2915, 2840 (C–H), 1774 schw, 1709 st (C=O), 1590, 1567 (C=C), 1377 (C–N), 1178 (C–O), 765, 753 (*o*-disubst.-C₆H₄-Wagging), 719, 688 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃, CAT-Methode): $\tau = 5.80$, 5.61 (2d, AB, $J = 7.6$ Hz, 2CH), 2.80–2.40 (m, 11 arom. H), 1.87–1.47 (m, 2 arom. H). – MS: $m/e = 385$ (8%, M⁺), 212 (100, 1⁺), 173 (32, C₁₀H₇NO₂⁺).

C₂₃H₁₅NO₃S (385.4) Ber. C 71.67 H 3.92 N 3.63 S 8.32
Gef. C 71.42 H 3.81 N 3.48 S 8.44

1,3-Dimethyl-4,5-dioxospiro[imidazolidin-2,2'-thietan]-3'r,4'-dicarbonssäure-phenylimid (**9**): Die gelbe Lösung aus 0.300 g (1.90 mmol) **4**, 0.360 g (2.08 mmol) *N*-Phenylmaleinimid, 13.0 ml Benzol und 2.0 ml Methylenchlorid hatte nach 13 d Belichtung (400 nm) 0.590 g rotstichiges Kristallisat mit Roh-Schmp. 202–212 °C abgeschieden. Umkristallisation aus Acetonitril/Methanol erbrachte 0.509 g (81%) farbloses **9** mit Schmp. 213.5–215 °C.

IR (KBr): 3070, 2990, 2945 (C–H), 1750, 1727, 1710 (C=O), 1597 (C=C), 710, 694 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – ¹H-NMR (90 MHz, CD₃CN): $\tau = 6.86$, 6.63 (2s, 2NCH₃), 5.80, 5.39 (2d, AB, $J = 6.84$ Hz, 2CH), 2.70–2.37 (m, C₆H₅). – MS: $m/e = 331$ (7%, M⁺), 299 (10, M⁺ – S), 173 (42, C₁₀H₇NO₂⁺), 158 (100, 4⁺).

C₁₅H₁₃N₃O₄S (331.4) Ber. C 54.37 H 3.96 N 12.68 S 9.68
Gef. C 54.67 H 4.01 N 12.77 S 9.76