

Darstellung von Vinylisothiocyanaten durch Schwefel-Eliminierung aus Δ^3 -1,3-Thiazolin-2-thionen

Ahmad Q. Hussein, Ahmed Abu-Taha und Johannes C. Jochims*

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 14. Juni 1978

Syntheses of Vinyl Isothiocyanates by Sulfur Elimination from Δ^3 -1,3-Thiazoline-2-thiones

The Δ^3 -thiazoline-2-thiones **1a**, **b** eliminate sulfur thermally, photolytically, or with trimethyl phosphite to give the vinyl isothiocyanates **2a**, **b**. Compound **2a** forms a thiosemicarbazone **3a** which cyclizes thermally to **4**. This easily splits off the isopropyl group to give the triazolinethione **5**. The vinyl isothiocyanate **2b** rearranges thermally or photochemically to the isoquinoline-1-thione **7** which itself is photolabile.

Kürzlich beschrieben wir Synthesen¹⁾ der bis dahin anscheinend unbekannt^{2,3)} Δ^3 -1,3-Thiazolin-2-thione (**1a**, **b**) und erwähnten die auffällige Lichtempfindlichkeit der roten Lösungen dieser sehr reaktionsfähigen Heterocyclen. Die Produkte der Thermo- und Photolyse wurden nunmehr isoliert und charakterisiert.

Bestrahlt man Verbindung **1a** in Benzol mit dem ungefilterten Licht einer Quecksilberhochdrucklampe, so erhält man unter Schwefel-Eliminierung das Vinylisothiocyanat **2a**^{4,5)}, welches photochemisch und thermisch stabil ist und mit Methylhydrazin das Thiosemicarbazid **3a** bildet. Dieses cyclisiert thermisch zum Triazolidinthion **4**, welches sehr sauerstoffempfindlich ist und leicht die Isopropylgruppe abspaltet, wobei das bekannte⁶⁾ Triazolinthion **5** entsteht. Die Isopropylgruppe wird thermisch auch bei Ausschluß von Luft in CHBr_3 abgespalten, wobei kein Propan oder Propen gebildet wird (¹H-NMR-Spektren). Wir nehmen an, daß bei dieser neuartigen Eliminierung ein Isopropyl-Radikal mit dem Lösungsmittel reagiert. In CHBr_3 als Lösungsmittel findet man die Protonenresonanzsignale von CH_2Br_2 ($\delta = 4.97$) und Isopropylbromid (CH_3 $\delta = 1.74$, CH 4.32).

Das Δ^3 -1,3-Thiazolin-2-thion **1b** reagiert bei Bestrahlung zu einer Vielzahl von Produkten. Eines dieser Produkte, nämlich das Vinylsenfö **2b** erhält man als einziges Produkt, wenn man **1b** thermisch in siedendem Xylol unter Lichtausschluß zersetzt oder mit Trimethylphosphit in siedendem Benzol entschweifelt. **2b** bildet mit Methylhydrazin ein Thiosemicarbazid (**3b**), welches unzersetzt bei 165°C schmilzt. Das Isothiocyanat **2b** ist im Gegensatz zu **2a** photolabil. Bei Be-

¹⁾ J. C. Jochims und A. Abu-Taha, Chem. Ber. **109**, 139 (1976).

²⁾ Vgl. aber E. B. Knott, J. Chem. Soc. **1960**, 4244.

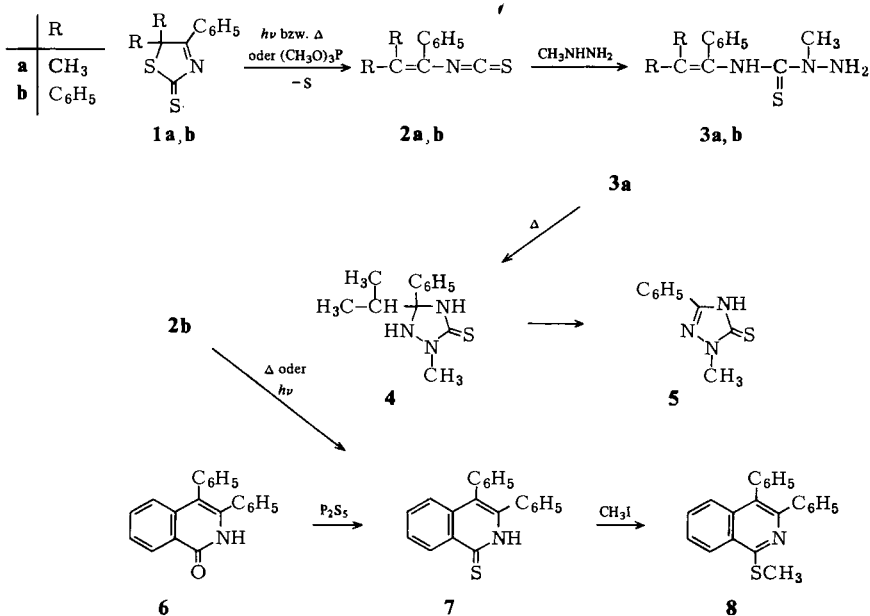
³⁾ E. B. Knott, Chimia **15**, 106 (1961).

⁴⁾ V. I. Gorbatenko, W. A. Bondar und L. I. Samarai, Angew. Chem. **85**, 866 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 842 (1973).

⁵⁾ V. I. Gorbatenko und L. I. Samarai, Zh. Org. Khim. **10**, 1799 (1974) [Chem. Abstr. **81**, 135 583 k (1974)].

⁶⁾ H. Gehlen und P. Demin, Z. Chem. **10**, 189 (1970).

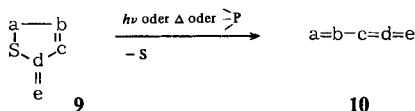
strahlen in Cyclohexan bildet sich das Isochinolinthion **7**, dessen Konstitution durch eine unabhängige Synthese, nämlich Schwefelung^{7,8)} des bekannten⁹⁾ 3,4-Diphenylisocarbostyrils **6**, bewiesen werden konnte. Ähnliche Ringschlußreaktionen sind z. B. von *Goerdeler* et al.¹⁰⁾ für *N*-Arylimidoisothiocyanate und von *Boyer* et al.¹¹⁾ für β -Styrylisocyanate beschrieben worden. Bei den Isocyanaten treten jedoch infolge CO-Abspaltung im Gegensatz zum Isothiocyanat **2b** zahlreiche Nebenprodukte auf.



Methylierung von **7** führt zu **8**. Das Isochinolin **7** kann in guter Ausbeute auch thermisch aus **2b** durch Kochen in Decalin gewonnen werden. Verbindung **7** wird photochemisch langsam weiter abgebaut.

Die Thermo- oder Photolyse von Δ^3 -1,3-Thiazolin-2-thionen ermöglicht also eine neue Synthese von Vinylisothiocyanaten, die im allgemeinen photostabil sind¹²⁾. Bei Anwesenheit eines *ortho*-unsubstituierten Phenylrestes in β -Stellung zur Senfölggruppe erhält man jedoch Folgeprodukte.

Allgemein scheint die Schwefel-Eliminierung zu **10** bei Verbindungen mit den Strukturelementen **9** sehr leicht zu verlaufen, wie z. B. *Goerdeler* et al.^{13,14)} an mehreren Beispielen zeigten.



⁷⁾ D. A. Peak und F. Stansfield, J. Chem. Soc. **1952**, 4067.

⁸⁾ A. Albert und G. B. Barlin, J. Chem. Soc. **1959**, 2384.

⁹⁾ A. Marsili, Tetrahedron **24**, 4981 (1968).

¹⁰⁾ J. Goerdeler und D. Weber, Chem. Ber. **101**, 3475 (1968).

¹¹⁾ J. H. Boyer und G. J. Mikol, J. Heterocycl. Chem. **9**, 1325 (1972).

¹²⁾ S. Hoff und A. P. Blok, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **93**, 78 (1974).

¹³⁾ J. Goerdeler, J. Haug, C. Lindner und R. Losch, Chem. Ber. **107**, 502 (1974).

¹⁴⁾ J. Goerdeler und K.-H. Köhler, Tetrahedron Lett. **1976**, 2961.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danken wir für Förderungen der Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Shimadzu IR-400-Spektrometer. — $^1\text{H-NMR}$ (Tetramethylsilan als interner Standard, δ -Skala): 100-MHz-Gerät JEOL JNM-MH-100. — Massenspektren: Varian CH-7 Spektrometer. — UV-Apparatur: 13/12 der Firma DEMA (H. Mangels) mit Philips-Hochdrucklampe HPK 125. — Das verwendete Benzin hatte einen Siedebereich von 50–70°C. — Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1-Isothiocyano-2-methyl-1-phenyl-1-propen (2a): 5.0 g (23 mmol) 5,5-Dimethyl-4-phenyl- Δ^3 -1,3-thiazolin-2-thion (**1a**)¹¹ werden in 120 ml absol. Benzol 7 h unter Argon und Rühren in der UV-Apparatur bestrahlt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhält man 2.9 g (68%) eines hellgelben Öls vom Sdp. 74–76°C/0.03 Torr. Die Verbindung ist photochemisch und thermisch stabil. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 δ = 1.76 und 2.02. — IR (Film): NCS 2100, C=C 1585 cm^{-1} . — UV (n-Hexan): λ_{max} 274 nm (ϵ = 10800), 265 (9700, Schulter).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NS}$ (189.3) Ber. C 69.80 H 5.86 N 7.40 S 16.40
Gef. C 69.79 H 5.79 N 7.49 S 16.43 Molmasse 189 (MS)

2-Methyl-4-(2-methyl-1-phenyl-1-propenyl)thiosemicarbazid (3a): Zu 1.0 g (5.3 mmol) des Senföls **2a** in 5 ml absol. Tetrahydrofuran werden unter Rühren 3 ml Methylhydrazin getropft. Es wird 30 min gerührt, i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus 30 ml Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Man erhält 1.1 g (87%) farblose Nadeln vom Schmp. 125–126°C. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 δ = 1.83 (6 H) und 3.60 (3 H), NH 3.81 (2 H) und 8.83 (1 H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ (235.4) Ber. C 61.24 H 7.28 N 17.86
Gef. C 61.03 H 7.24 N 17.60 Molmasse 235 (MS)

2-Methyl-5-(1-methylethyl)-5-phenyl-1,2,4-triazolidin-3-thion (4): 0.30 g (1.3 mmol) **3a** werden 2.5 h unter Argon in 6 ml Pyridin unter Rückfluß gekocht. Bei 0°C kristallisiert nach Zugabe von 20 ml Benzin ein farbloses Pulver, welches aus 6 ml Pyridin/20 ml Benzin umkristallisiert wird. Ausb. 0.17 g (57%) farbloses Pulver vom Schmp. 196–198°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): CH_3 δ = 0.76 und 0.80 (je d, J = 7 Hz), 3.12, CH 2.15 (Septett, J = 7 Hz), NH 6.17 und 9.44.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ (235.4) Ber. C 61.24 H 7.28 N 17.85
Gef. C 60.73 H 6.94 N 17.79 Molmasse 235 (MS)

2-Methyl-5-phenyl- Δ^5 -1,2,4-triazolin-3-thion (5): 1.17 g (5 mmol) **3a** werden in 10 ml Decalin 90 min ohne Luftausschluß bei 160°C gehalten. Nach dem Abkühlen kristallisieren nach Zugabe von 10 ml Benzin bei 0°C 0.76 g (80%) farblose Kristalle, die aus 10 ml CHCl_3 /20 ml Benzin umkristallisiert werden. Ausb. 0.70 g (74%) farblose Prismen vom Schmp. 265–267°C (Lit.⁶⁾ 272 bis 277°C. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{CDCl}_3$ 1:2): CH_3 δ = 3.74, NH 13.8.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S}$ (191.3) Ber. C 56.52 H 4.74 N 21.97
Gef. C 56.42 H 4.69 N 21.72 Molmasse 191 (MS)

Isothiocyantotriphenylethen (2b)

a) 0.20 g (0.6 mmol) 4,5,5-Triphenyl- Δ^3 -1,3-thiazolin-2-thion (**1b**)¹¹ werden unter Lichtausschluß in 3 ml absol. Xylol 55 h unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen beginnt **2b** zu kristallisieren. Nach Zugabe von 8 ml Benzin kristallisieren bei 0°C 0.13 g (72%) farblose Prismen, die nach Umkristallisieren aus 3 ml Benzol + 5 ml Benzin den Schmp. 153–154°C zeigen. — IR (CHCl_3): NCS 2120, C=C 1595 cm^{-1} .

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NS}$ (313.4) Ber. C 80.51 H 4.79 N 4.47 S 10.23
Gef. C 80.31 H 4.75 N 4.44 S 10.30 Molmasse 313 (MS)

b) 3.0 g (9 mmol) **1b** werden unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß mit 1.5 g (12 mmol) Trimethylphosphit in 15 ml absol. Benzol 7 h unter Rückfluß gekocht. Die gelbe Lösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 20 ml heißem Benzol gelöst. Nach Zugabe von 30 ml Benzin kristallisieren bei 5°C 2.5 g (92%) gelbliche Prismen vom Schmp. 153–154°C.

Bei der Photolyse von **1b** findet man im Dünnschichtchromatogramm mehrere Substanzen, unter anderem die Verbindungen **2b** und **7**.

2-Methyl-4-(triphenylethenyl)thiosemicarbazid (3b): Zu 0.30 g (1 mmol) **2b** in 8 ml absol. Tetrahydrofuran gibt man 0.30 g (65 mmol) Methylhydrazin in 15 ml absol. Ether. Es wird 2 h gerührt, filtriert und der Rückstand mit Ether gewaschen. Man erhält 0.36 g (95%) farblose Nadeln, die nach Umkristallisieren aus 10 ml Chloroform/20 ml Benzin den Schmp. 164–165°C zeigen. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): CH₃ δ = 3.40, NH 4.92 (2 H) und 9.30 (1 H).

C₂₂H₂₁N₃S (359.5) Ber. C 73.50 H 5.89 N 11.69
Gef. C 73.57 H 5.84 N 11.60 Molmasse 359 (MS)

3,4-Diphenyl-1(2H)-isochinolinthion (7)

a) Eine Lösung von 0.57 g (2 mmol) **2b** in 120 ml absol. Cyclohexan wird 2.5 h in der UV-Apparatur bestrahlt. Die ausgefallene gelbe Verbindung wird abfiltriert und in 20 ml warmem Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 20 ml Benzin kristallisieren bei –20°C 0.25 g gelbe Kristalle und aus den eingeeengten Mutterlaugen weitere 0.18 g (75%) vom Schmp. 268–272°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/[D₆]Aceton): NH δ = 13.25, 8-H 9.02.

C₂₁H₁₅NS (313.4) Ber. C 80.51 H 4.79 N 4.47 S 10.23
Gef. C 80.21 H 4.91 N 4.31 S 10.29 Molmasse 313 (MS)

b) 1.0 g (3 mmol) **2b** werden in 10 ml Decalin 30 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen werden die gelben Kristalle abgesaugt und in 35 ml warmem Chloroform gelöst. Nach Zugabe von 20 ml Benzin kristallisieren bei –20°C 0.75 g (75%) gelbe Nadeln vom Schmp. 268–272°C (Zers.), die nach ihren spektroskopischen Daten mit der nach a) bereiteten Substanz identisch sind.

c) 1.20 g (4.0 mmol) 3,4-Diphenylisocarbostyryl (**6**)⁹⁾ werden mit 1.07 g (4.8 mmol) P₂S₅ in 10 ml trockenem Pyridin 2 h unter Rückfluß gekocht^{7,8)}. Es wird noch heiß in 50 ml Wasser gegeben und filtriert. Man erhält 1.24 g (98%) gelbes Pulver, welches in 50 ml heißem Chloroform gelöst wird. Nach Zugabe von 50 ml Benzin kristallisieren bei –20°C 0.95 g (75%) gelbe Nadeln vom Schmp. 268–270°C, die mit der nach a) bereiteten Substanz identisch sind.

1-Methylthio-3,4-diphenylisochinolin (8): Eine Lösung von 0.5 g (1.6 mmol) **7** in 10 ml Pyridin wird bei 0°C mit 2 ml Triethylamin und 0.6 ml Methyljodid versetzt. Nach 2 h Rühren bei 22°C wird filtriert, der Rückstand mit 30 ml Chloroform und das Filtrat mit 2 N HCl und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand in 10 ml CHCl₃ gelöst. Nach Zugabe von 30 ml Benzin kristallisieren bei 0°C 0.42 g (80%) gelbliche Nadeln vom Schmp. 201°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ δ = 2.79.

C₂₂H₁₇NS (327.4) Ber. C 80.70 H 5.23 N 4.28
Gef. C 80.48 H 5.31 N 4.12 Molmasse 327 (MS)