

- [8] K. Grob, *Helv.* 48, 1362 (1965); 51, 718 (1968).  
 [9] M. Kasha, *J. optic. Soc. America* 38, 929 (1948).  
 [10] C. R. Flynn & J. Michl, *J. Amer. chem. Soc.* 96, 3280 (1974).  
 [11] G. Quinkert, W.-W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz & F.-G. von der Haar, *Chem. Ber.* 101, 2302 (1968).  
 [12] O. Körver, J. U. Veenland & Th. J. de Boer, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 84, 806 (1965).  
 [13] a) A. Padwa, L. Brodsky & S. Clough, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 6767 (1972); b) W. G. Dauben & M. S. Kellogg, *ibid.* 94, 8951 (1972); W. G. Dauben, M. S. Kellogg, J. I. Seeman, N. D. Vietmeyer & P. H. Wendschuh, *Pure appl. Chemistry* 33, 197 (1973); c) P. Courtot & R. Rumin, *Bull. Soc. chim. France* 1972, 4238; P. Courtot, R. Rumin & J. Mahuteau-Corvest, *Tetrahedron Letters* 1973, 899.  
 [14] P. J. Vroegop, J. Lugtenburg & E. Havinga, *Tetrahedron* 29, 1393 (1973); E. Havinga, *Experientia* 29, 1181 (1973).  
 [15] J. E. Baldwin & S. M. Krueger, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 6444 (1969); C. W. Spangler & R. P. Hennis, *Chem. Commun.* 1972, 24.  
 [16] R. B. Woodward & R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); N. T. Anh, «Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung», Verlag Chemie 1972.  
 [17] S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw & R. Walsh, *Chem. Rev.* 69, 279 (1969).  
 [18] W. J. Bailey & R. A. Baylouny, *J. org. Chemistry* 27, 3476 (1962); vgl. auch M. Rey, U. A. Huber & A. S. Dreiding, *Tetrahedron Letters* 1968, 3583.  
 [19] U. Widmer, J. Zsindely, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 56, 75 (1973).  
 [20] W. Siaber, Dissertation Universität Zürich 1973.  
 [21] R. T. Arnold, J. S. Buckley & J. Richter, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 2322 (1947).  
 [22] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1965, S. 484.  
 [23] E. A. Braude, L. M. Jachman, R. P. Linstead & G. Lowe, *J. chem. Soc.* 1960, 3133.  
 [24] W. Stieber, P. Gilgen, S. Chaloupha, H.-J. Hansen & H. Schmid, *Helv.* 56, 1679 (1973).

## 238. Die Struktur einer stabilen dipolaren Verbindung aus 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-2H-azirin und Benzoylisothiocyanat

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

von Ursula Schmid<sup>2)</sup>, Heinz Heimgartner und Hans Schmid

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

Peter Schönholzer, Helmut Link und Karl Bernauer

Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, CH-4002 Basel

(1. IX. 75)

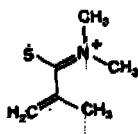
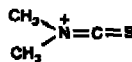
**Structure of a Stable Dipolar Compound from 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-2H-azirine and Benzoylisothiocyanate.** *Summary.* Benzoylisothiocyanate and 2,2-dimethyl-3-dimethylamino-2H-azirine (1) react to give the dipolar compound 4,4-dimethyl-2-thiazolin-5-dimethyliminium-2-benzcarboxamidate (2), whose structure has been proved by X-ray analysis. Compound 2, upon addition of water, yields the thiourea derivative 3, whereas by acid catalyzed hydrolysis the thiazolinone derivative 4 is formed. The dipolar structure 2 is also existent in organic solvents like dimethylsulfoxide or chloroform.

Eine soeben erschienene Arbeit von *Schaumann et al.* [1] über die «Röntgenstrukturanalyse eines stabilen Dipols», des 1-Isobutan-dimethyliminium-2-[(N-phenylsulfonyl)-thiocarboxamidates] aus N,N-Dimethyl-(2-methyl-1-propenyl)-amin und

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

<sup>2)</sup> Teil der geplanten Dissertation, Universität Zürich.

Benzolsulfonylisothiocyanat [2], veranlasst uns, Befunde über die aus der Umsetzung von 2,2-Dimethyl-3-dimethylamino-2*H*-azirin (1) mit Benzoylisothiocyanat resultierende dipolare Verbindung  $C_{14}H_{17}N_3OS$  vom Smp. 234–235° (Zers.) bekanntzugeben. Der Stoff wurde in der Zwischenzeit von *Schaumann et al.* beschrieben [3] und ihm die Formel **a** zugeteilt. Im Massenspektrum dieser Verbindung treten neben dem Molekularionenpik ( $m/e$  275) Pike bei  $m/e$  129 ( $C_6H_{11}NS$ ) und  $m/e$  88 ( $C_8H_6NS$ ) auf, die von den Fragmentionen **d** bzw. **e** stammen. Sie stehen nicht im Einklang mit der Formel **a**, wohl aber mit der modifizierten Formel **2** eines 4,4-Dimethyl-2-thiazolin-5-dimethyliminium-2-benzcarboxamidates. Diese Formel wurde durch eine Röntgenstrahl-Kristallstrukturanalyse bewiesen.

**d****e**

Die dipolare Verbindung **2** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* ( $Z = 8$ );  $a = 16,217$ ,  $b = 11,649$ ,  $c = 14,800$  Å. Betreffend die Methodik der Kristallstrukturanalyse vgl. [4]. Es wurden 1966 Reflexe beobachtet. Die Struktur wurde nach einer «multisolution method» mit Hilfe des Computerprogrammes MULTAN [5] gelöst und bis zu einem R-Wert von 4,1% verfeinert. Die Parameter der H-Atome wurden als konstante Werte mitgeführt. Die Struktur ist in Form einer Stereoprojektion wiedergegeben. Die Tabelle enthält die Bindungslängen.

Tabelle. Bindungslängen (Å) mit Standardabweichungen  $\times 1000$ 

Bindung	Länge	Bindung	Länge
S(1)-C(2)	1,844 (2)	S(1)-C(5)	1,719 (2)
C(2)-N(3)	1,272 (3)	C(2)-N(11)	1,352 (3)
N(3)-C(4)	1,452 (3)	C(4)-C(5)	1,531 (3)
C(4)-C(6)	1,539 (3)	C(4)-C(7)	1,544 (3)
C(5)-N(8)	1,299 (3)	N(8)-C(9)	1,481 (3)
N(8)-C(10)	1,475 (3)	N(11)-C(12)	1,343 (3)
C(12)-O(13)	1,238 (3)	C(12)-C(14)	1,499 (3)
C(14)-C(15)	1,390 (3)	C(14)-C(19)	1,392 (3)
C(15)-C(16)	1,383 (3)	C(16)-C(17)	1,384 (4)
C(17)-C(18)	1,374 (4)	C(18)-C(19)	1,393 (4)

Die Molekel ist durch eine Ebene charakterisiert, in der alle Gerüst-Atome ausser den C-Atomen C(6), C(7), C(9) und C(10) und denjenigen des Benzolkerns liegen (maximale Abweichung 0,04 Å). Die Ebene des Benzolkerns (maximale Abweichung  $\leq 0,009$  Å) ist gegenüber der Hauptebene um 5,29° gedreht. Das C(7) der Methyl-

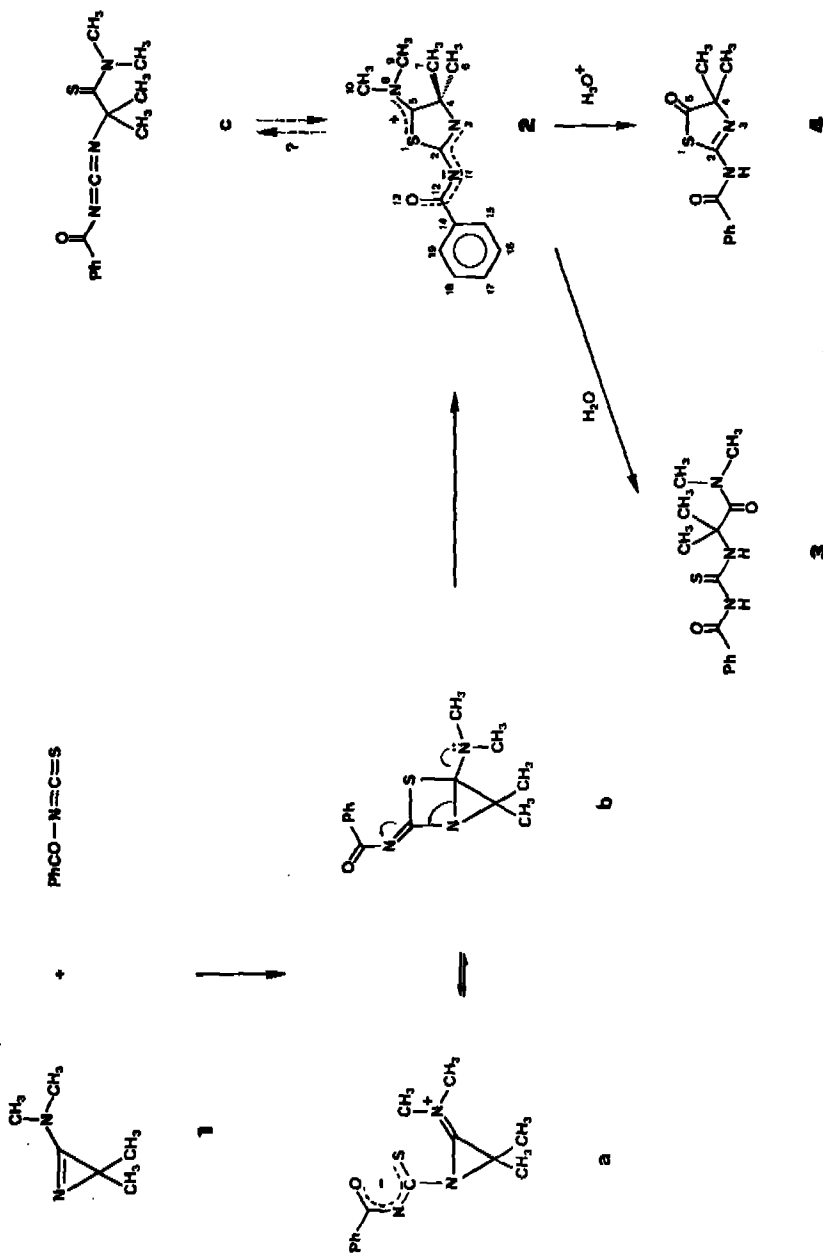
gruppe liegt 1,275 Å oberhalb, das C(6) 1,284 Å unterhalb der Hauptebene. Die Imminiumbindung ist nur sehr wenig verdrillt (C(9) 0,140 Å unterhalb, C(10) 0,054 Å oberhalb der Ebene). Der C(5)–N(8)-Abstand (1,299 Å) entspricht etwa der Länge der Imminiumbindung im eingangserwähnten dipolaren Additionsprodukt (1,288 Å) [1] und somit dem einer C=N-Bindung. Auch in **2** ist die positive Ladung somit hauptsächlich an N(8) lokalisiert. Die kleinere Bindungslänge der S(1)–C(5)- gegenüber der S(1)–C(2)-Bindung (1,719 gegen 1,844 Å) spricht für einen gewissen Doppelbindungscharakter der erstgenannten Bindung durch Beteiligung von n-Elektronen des Schwefels an der «Stabilisierung» der positiven Ladung. In Thiazoliumsalzen variieren die S–C-Bindungslängen zwischen 1,64–1,68 Å (S–C(1)-Bindung) und 1,70–1,73 Å (S–C(5)-Bindung). Die Bindungsabstände C(12)–O(13) (1,238 Å) und N(11)–C(12) (1,343 Å) entsprechen den korrespondierenden in Benzamid (C=O: 1,24 Å, C–N: 1,31 Å), während die Bindungslängen C(2)–N(3) (1,272 Å) und C(2)–N(11) (1,352 Å) für eine Amidinstruktur passen. Die negative Ladung ist somit auf die ebene, durch die Atome N(3), C(2), N(11), C(12) und O(13) bestimmte, *trans*-Amidin/*trans*-Amid-Molekelgruppierung verteilt (Bindungswinkel O(13)–C(12)–N(11) = 126,5°, N(11)–C(2)–N(3) = 124,6° und C(2)–N(11)–C(12) = 119,3°). Die *trans-trans*-Konfiguration bringt das eine partielle negative Ladung tragende Sauerstoffatom (O(13)) und das eine partielle positive Ladung aufweisende Schwefelatom des Fünfringes (S(1)) in eine nahe, energetisch günstige Lage (Abstand = 2,553 Å). Die Ladungen sind in **2** optimal delokalisiert. Die dipolare Verbindung **2** könnte in Lösung im Gleichgewicht mit der polaromeren Diimidstruktur **c** und – weniger wahrscheinlich – mit der Thiazetinstruktur **b** vorliegen (*Schema*).

Beim Stehen einer Lösung von **2** in Dimethylsulfoxid/Wasser bei Raumtemperatur entsteht das Wasseranlagerungsprodukt **3** (C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S) vom Smp. 135–136°. IR.-Spektrum (CHCl<sub>3</sub>): 3432, 3248 und 3184 cm<sup>-1</sup> (NH), 1675 cm<sup>-1</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONH-), 1638 cm<sup>-1</sup> (tert. Amid), 1136 cm<sup>-1</sup> (C=S); <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, *Fourier*): 2 Singulette bei 11,2 und 8,9 ppm (CONHCS bzw. CONHS), Multiplette bei 7,95–7,8 und 7,7–7,4 ppm (2 bzw. 3 arom. H), Singulett bei 3,06 ppm (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) und Singulett bei 1,77 ppm (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Die entsprechenden Signale finden sich in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO (*Fourier*) bei 11,3, 11,25, 8,1–7,9, 7,8–7,4, 2,92 und 1,61 ppm. Massenspektrum: *m/e* 293 (M<sup>+</sup>), 249 (M<sup>+</sup>–N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 221 (M<sup>+</sup>–CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>), 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>) und 72 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCO<sup>+</sup>). Die oben aufgeführten Daten beweisen die Struktur **3**. Die chemischen Verschiebungen des scharfen N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Signals in den <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren und der Pik *m/e* 72 im Massenspektrum schliessen eine alternative Formel mit einer Harnstoff- und einer N,N-Dimethylthioamid-Gruppierung aus.

Säurekatalysierte Hydrolyse von **2** (0,1N HCl, 20°) gab die Verbindung **4** (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S) vom Smp. 139°. Die spektralen Daten sprechen für die angegebene Formel **4** des 2-Benzamido-4,4-dimethyl-4H-thiazol-5-ons: IR.-Spektrum (KBr): Banden bei 3260 cm<sup>-1</sup> (NH), 1700 cm<sup>-1</sup> (4H-Thiazol-5-on), 1680 und 1510 cm<sup>-1</sup> (Amid I + II), 1620 cm<sup>-1</sup> (Amidin); <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): Breites Singulett für ArCONH–C=N bei 9,1 ppm, Aromatenmultiplette (2 bzw. 3H) bei 8,0–7,8 und 7,7–7,3 ppm, Methylsingulett (6H) bei 1,40 ppm; Massenspektrum: *m/e* 248 (M<sup>+</sup>), 220 (M<sup>+</sup>–CO), 164 (M<sup>+</sup>–COC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N), 115 (M<sup>+</sup>–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO–CO) und 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>).

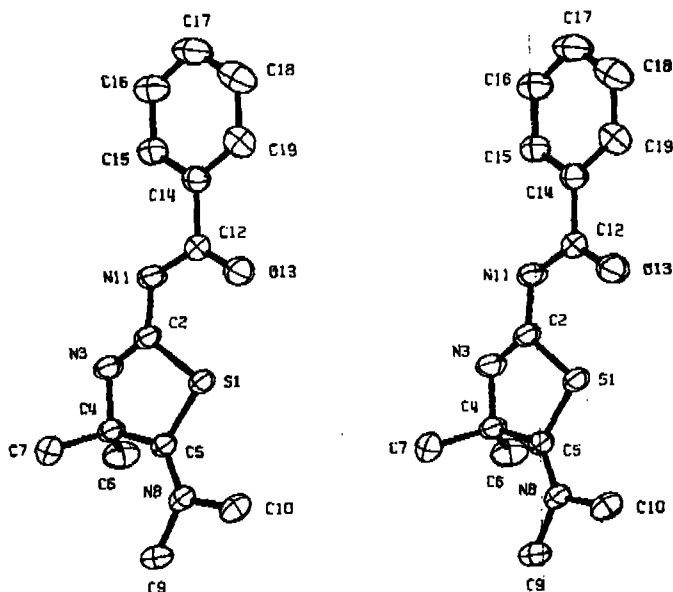
Im 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum (*Fourier*; externer Standard TMS, ca. 30°) einer frisch bereiteten Lösung der dipolaren Verbindung **2** in Dimethylsulfoxid erscheinen für

Scheme



die Methylgruppen der  $\delta^+$ -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe zwei Singulette bei 3,67 und 3,57 ppm<sup>3)</sup>; die C-Methylgruppen geben ein einziges scharfes Singulett bei 1,56 ppm<sup>4)</sup>. Für die polaromere Form **c** würde man für die zwei N-Methylgruppen auch in Dimethylsulfoxid höchstens ein verbreitertes Singulett bei ca. 3,3 ppm erwarten<sup>5)</sup>. In der polaromeren Form **b** müsste die *endo*- und die *exo*-ständige C-Methylgruppe bei verschiedenem Feld absorbieren. In Dimethylsulfoxid sind somit weder **b** noch **c** in direkt nachweisbarer Menge populiert. Im IR.-Spektrum von **2** in KBr wurden Banden bei 1620, 1610 und 1590 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Eine Dimethyliminiumgruppierung sollte jedoch in der Region von 1650–1690 cm<sup>-1</sup> absorbieren [6]<sup>6)</sup>.

Da der C, N-Doppelbindungscharakter in **2** durch Konjugation mit dem Schwefelatom etwas herabgesetzt ist, kann die Bande bei 1620 cm<sup>-1</sup> dieser Gruppierung zugewiesen werden. Die Absorption von C=N und C=O in der Gruppierung -CO-N=C liegt im Bereich der beiden anderen aufgeführten IR.-Banden (vgl. in [7] angegebene Beispiele). Im IR.-Spektrum fehlt eine Absorption für kumulierte Doppelbindungen. Dasselbe gilt für die IR.-Spektren in CHCl<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. In der 1600-cm<sup>-1</sup>-Region werden Banden bei 1634 und 1597 cm<sup>-1</sup> mit einer Schulter bei 1608 cm<sup>-1</sup> (CHCl<sub>3</sub>)



Stereoprojektion der Struktur **2**

- 3) In flüssigem SO<sub>2</sub> absorbieren die beiden Methylgruppen bei 3,92 und 3,80 ppm [3].
- 4) Diese Lösung enthielt die Verbindungen **2** und **3** im Verhältnis 3:1. Nach Zugabe von 5% Wasser und längerem Stehen bei Raumtemperatur ging **2** nahezu vollständig in **3** über (NMR.-Evidenz).
- 5) Die beiden N-Methylgruppen der Teilstruktur -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CSN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in offenkettigen Verbindungen absorbieren in DMSO als Singulett bei 3,4–3,2 ppm; in CDCl<sub>3</sub>-Lösung sind bisher breite Singulette bei ca. 3,5 ppm beobachtet worden.
- 6) In der eingangs erwähnten Verbindung Isobutan-1-dimethyliminium-2-[(N-phenyl-sulfonyl)-thiocarboxamidat] liegt die IR.-Absorptionsbande der Dimethyliminium-gruppe bei 1685 cm<sup>-1</sup> [2].

bzw. 1626 und 1590  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei 1598  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) beobachtet. Die IR.-Spektren in den beiden organischen Lösungsmitteln schliessen eine Population von **c** aus, aber unserer Meinung nach nicht unbedingt von **b** [2] [7]. Sie stehen mit der Struktur **2** in Einklang.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** in  $\text{CDCl}_3$  (Fourier; ca. 30°) werden sowohl für die N-Methylgruppen als auch für die C-Methylgruppen nur je ein scharfes Singulett bei 3,63 ppm (6H) bzw. 1,71 ppm (6H) beobachtet. Dies schliesst die Population von **b** (nichtäquivalente C-Methylgruppen) und von **c** (zu erwarten: breites  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Singulett bei ca. 3,5 ppm<sup>8)</sup>) aus. Offenbar ist in dem wenig polaren Deuteriochloroform

die Barriere für eine Rotation um die  $\text{C}-\overset{\delta+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ -Bindung im Vergleich zum polaren Dimethylsulfoxid herabgesetzt<sup>7)</sup>, vermutlich infolge verschiedener Solvatation.

Abschliessend ergibt sich, dass auch in organischen Lösungsmitteln ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ) nur die dipolare Struktur **2** und - in direkt nachweisbarer Menge - nicht **b** oder **c** populiert ist.

In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung zeigt die Verbindung **2** ein UV.-Maximum bei 265 nm ( $\epsilon = 20800$ ) mit einer langwellig gelegenen Schulter bei ca. 338 nm ( $\epsilon = 1740$ ). Diese langwellige Absorption könnte auf einen «charge-transfer»-Übergang oder auf das anionische cyaninartige Teilsystem in **2** zurückzuführen sein<sup>8)</sup>.

Die Bildungsweise der dipolaren Verbindung **2** ist im Schema angegeben. Durch Addition von Benzoylisothiocyanat an das basische N(1) des Azirins **1** oder durch [2 + 2]-Cycloaddition<sup>9)</sup> entstehen die Zwischenprodukte **a** bzw. **b**, die sich in einem «polaromeren» (valenztautomeren) Gleichgewicht befinden können. Durch eine Entspannung bewirkende Öffnung des Dreieringes geht dann **b** in die Verbindung **2** über.

Über weitere dipolare Verbindungen aus **1** werden wir später berichten.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei für die Unterstützung der Arbeit bestens gedankt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Schaumann, A. Röhr, S. Sieveking & W. Walter, *Angew. Chem.* **87**, 486 (1975).
- [2] E. Schaumann, S. Sieveking & W. Walter, *Tetrahedron* **30**, 4147 (1974).
- [3] E. Schaumann, E. Kausch & W. Walter, *Chem. Ber.* **107**, 3574 (1974).
- [4] K.-H. Pfoertner, W. Meister, W. E. Oberhänsli, P. Schönholzer & W. Veiter, *Helv.* **58**, 846 (1975).
- [5] G. Germain, P. Main & M. Woolfson, *Acta crystallogr.* **A27**, 368 (1971).
- [6] a) G. Opitz, H. Hellmann & H. W. Schubert, *Liebigs Ann. Chem.* **623**, 117 (1959); vgl. auch b) Ch. Jutz & H. Amschler, *Chem. Ber.* **96**, 2100 (1963); c) E. Schaumann, S. Sieveking & W. Walter, *ibid.* **107**, 3589 (1974).
- [7] D. Baldwin & P. van den Broek, *J. chem. Soc. (Perkin I)* **1975**, 375.
- [8] J. S. McKennis & P. A. S. Smith, *J. org. Chemistry* **37**, 4173 (1972).
- [9] V. Nair & K. H. Kim, *J. org. Chemistry* **39**, 3763 (1974).

7) Äquivalente N-Methylsignale werden auch in den NMR.-Spektren der quartären Amidiniumsalze N,N,N'-Trimethyl-N'-phenylbenzamidinium-iodid oder -tetrafluorborat in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CDCl}_3$  beobachtet (Rotationsbarriere ca. 14 kcal/mol) [8] (vgl. auch [6c]). In Trifluoressigsäure oder Ameisensäure hingegen ist durch verschiedene Assoziation oder Solvatation die Rotationsbarriere um einige kcal/mol erhöht (getrennte N-Methylsignale).

8) Vergleichsweise sei erwähnt, dass die Verbindung **4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Maxima bei 247 nm ( $\epsilon = 19150$ ) und 284 nm ( $\epsilon = 9370$ ) aufweist.

9) 3-Phenyl-2H-azirine geben mit 1 mol Benzoylisothiocyanat 2-Benzoylamido-5-phenylthiazole, wobei das intermediäre Auftreten von [2 + 2]-Cycloadditionsprodukten postuliert wurde [9].