

180. 1,3-Dipolare Cycloadditionen von 2-(Benzonitrilio)-2-propanid mit 4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-thiazolin-5-thion und Schwefelkohlenstoff

von Daniel Obrecht, Roland Prewo, Jost H. Bieri und Heinz Heimgartner¹⁾

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(1. VI. 82)

1,3-Dipolar Cycloadditions of 2-(Benzonitrilio)-2-propanide with 4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-thiazolin-5-thione and Carbon Disulfide

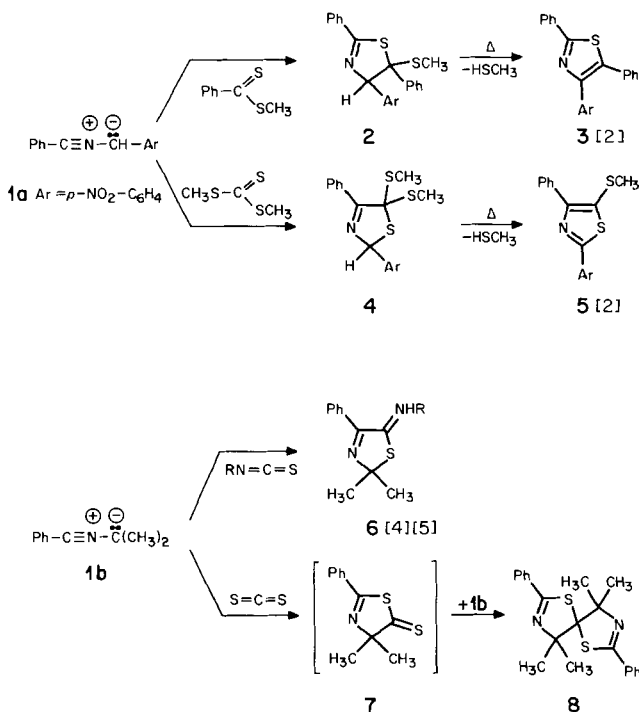
Summary

Irradiation of 2,2-dimethyl-3-phenyl-2 *H*-azirine (**11**) in the presence of 4,4-dimethyl-2-phenyl-2-thiazolin-5-thione (**7**) yields a mixture of the three (1:1)-adducts **8**, **12** and **13** (*Schemes 3* and *6*). The formation of **8** and **12** can be explained by 1,3-dipolar cycloaddition of 2-(benzonitrilio)-2-propanide (**1b**) to the C,S-double bond of **7**. Photochemical isomerization of **12** leads to the third isomer **13** (*Schemes 3* and *7*). Photolysis of the azirine **11** in the presence of carbon disulfide gives a mixture of two (2:1)-adducts, namely **12** and **13** (*Scheme 4*). A reaction mechanism *via* the intermediate formation of the 3-thiazolin-5-thione **b** is postulated. The structure of the heterocyclic spiro compound **13** has been established by single-crystal X-ray structure determination (*cf. Fig. 1* and *2*).

Substrate mit C,S-Doppelbindungen sind bisher nur selten als Dipolarophile bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit Nitril-ylden eingesetzt worden (vgl. die Zusammenfassung [1]). Die wenigen bekannten Beispiele beschränken sich auf Reaktionen mit Thioestern [2] [3], Thiokohlensäureestern [2], Isothiocyansäureestern [4] [5] und Schwefelkohlenstoff [2] [6]. Dabei fällt auf, dass die Regioselektivität dieser Cycloadditionen offenbar stark von der Art der Substituenten an der Thio-carbonylgruppe abhängig ist (vgl. *Schema 1*). Während z.B. *in situ* erzeugtes Benzonitrilio(*p*-nitrophenyl)methanid (**1a**) mit Dithiobenzoesäure-methylester in guten Ausbeuten ein Gemisch der stereoisomeren 2-Thiazoline **2** bzw. nach dem Erwärmen des Reaktionsgemisches das Thiazol **3** liefert, führt die Umsetzung von **1a** mit Trithiokohlensäure-dimethylester schon bei 0° direkt zum Thiazol **5** [2]. Letzteres entsteht offensichtlich durch Eliminierung von Methanthiol aus dem Primäraddukt **4**. Aus *Schema 1* ist ersichtlich, dass die Cycloaddition von **1a** an die beiden C,S-Doppelbindungssysteme mit entgegengesetzter Regioselektivität verläuft: Im Thiazol **3** ist das S-Atom mit dem Phenyl-substituierten «Nitril-

¹⁾ Korrespondenzautor.

Schema 1

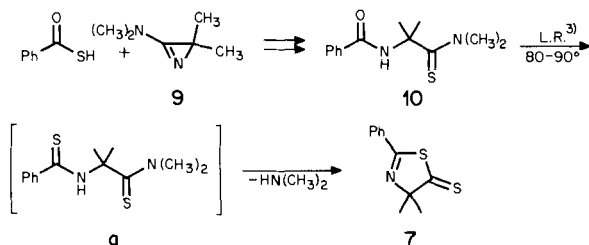


C-Atom» von **1a** verknüpft, im Thiazol **5** dagegen mit dem *p*-Nitrophenyl-substituierten ursprünglichen «Ylid-C-Atom». Auch für die 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitril-yliden an C,S-Doppelbindungen von Heteroallenen sind unterschiedliche Regioselektivitäten beschrieben worden. So führt die Reaktion des photochemisch erzeugten 2-(Benzonitrilio)-2-propanids (**1b**) mit Methyl- oder Phenylisothiocyansäureester unter Verknüpfung des S-Atoms mit dem «Ylid-C-Atom» zu 3-Thiazolinen des Typs **6** [4] [5], während **1b** mit Schwefelkohlenstoff das Bisaddukt **8** liefern soll [6]. Beim Vorläufer von **8** müsste es sich um das bis vor kurzem unbekannte 4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-thiazolin-5-thion (**7**) handeln, bei dessen Bildung das S-Atom des Schwefelkohlenstoffs mit dem «Nitril-C-Atom» von **1b** verknüpft werden müsste²⁾.

Vor kurzem ist es uns nun gelungen, 4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-thiazolin-5-thion (**7**) beispielsweise auf dem in *Schema 2* skizzierten Wege zu synthetisieren [7]. Umsetzung von Thiobenzoesäure mit 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2-*H*-azirin (**9**) bei etwa 0° lieferte in 90% Ausbeute das Monothio-diamid **10**. Diese Reaktion entspricht vollkommen der schon früher mit **9** und Carbonsäuren beschriebenen [8].

²⁾ Bei der Reaktion von **1a** mit Schwefelkohlenstoff sind in sehr geringer Ausbeute ein (1:1)-Addukt und dessen Dehydromeres isoliert worden, für deren Bildung willkürlich die entgegengesetzte Additionsrichtung angenommen wurde [2].

Schema 2

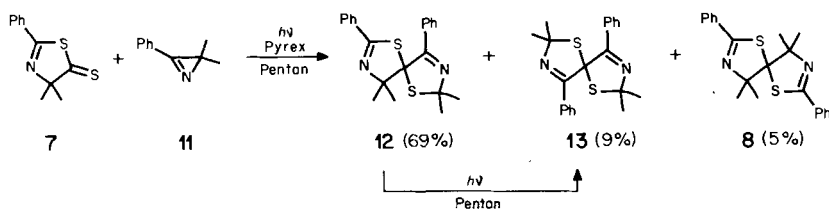


Die Schwefelung von **10** mit *Lawesson-Reagenz*³⁾ in Toluol bei 60° führte unter spontaner Cyclisierung des als Zwischenprodukt wahrscheinlichen Dithio-diamids **a** in 89% Ausbeute zum 2-Thiazolin-5-thion **7**.

Die rötlichen Kristalle von **7** (Smp. 43,2–43,4°) zeigen im IR.-Spektrum (KBr) intensive Banden bei 1610 (C=N), 1140 und 675 cm^{-1} (–S–C=S). Das UV.-Spektrum (Hexan) weist zwei sehr schwache, langwellige Absorptionsmaxima (509 und 486 nm) und drei intensive, kurzwellige (316, 258 und 241 nm) auf. Im Massenspektrum sind neben dem Molekül-Ionenpik bei m/z 221 intensive Fragmente bei m/z 145 ($\text{PhCNC}(\text{CH}_3)_2^+$) und 104 (PhCNH^+) zu beobachten und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) treten die erwarteten Signale auf. Charakteristisch für die Struktur **7** ist das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) mit einer Absorption bei 250,1 ppm für das Thiocarbonyl-C(5)-atom. Die beiden Ring-C-Atome C(2) und C(4) absorbieren bei 161,6 bzw. 96,7 ppm.

Bei der Bestrahlung einer Pentan-Lösung des 2-Thiazolin-5-thions **7** und 2,4 Äquiv. 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2*H*-azirin (**11**) mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe hinter Pyrex bildete sich ein Gemisch von drei verschiedenen (1:1)-Addukten (MS.-Evidenz), die chromatographisch getrennt wurden. Das Hauptprodukt **12** mit einem Smp. von 92,5–93,5° fiel in einer Ausbeute von 68,5% an, die beiden Nebenprodukte **13** und **8** mit Smp. von 126,4–127,3° und 146,2–146,4° in 8,5 bzw. 4,8% (*Schema 3*). Aufgrund der ^1H - und ^{13}C -NMR.-Daten handelt es sich bei **12** um die unsymmetrische, bei **13** und **8** dagegen um symmetrische Spiroverbindungen (*Tab. 1*).

Schema 3



Während z.B. **13** und **8** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur je zwei Singulette für Methylgruppen aufweisen, nämlich bei 1,82 und 1,75 ppm bzw. bei 1,92 und 1,42 ppm, sind im Spektrum von **12** drei Signale bei 1,78, 1,53 und 1,48 ppm im Intensitätsverhältnis von 2:1:1 zu erkennen. Die Bestätigung dieses Befundes bringt das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum: So liefern **13** und **8** je neun Signale, wovon drei

³⁾ Als *Lawesson-Reagenz* (L.R.) wird 2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-2,4-dithio-1,3,2,4-dithiadiphosphetan bezeichnet. Zur Verwendung dieses Reagenzes zur Schwefelung von Amiden siehe z. B. [9].

dem Ringsystem, zwei den Methylgruppen und vier den Phenylresten zuzuordnen sind. Im Spektrum von **12** sind dagegen bis auf das Signal des Spiro-C-Atoms bei 95,2 ppm alle Absorptionslinien verdoppelt, d. h. es treten z. B. vier Signale für die Methylgruppen auf.

Tabelle 1. *Spektrale Daten der drei isomeren 1,6-Dithia-3,8-diazaspiro[4.4]nonadiene 8, 12 und 13^{a)}*

	12	8	13	
	δ [ppm]	δ [ppm]	δ [ppm]	
¹ H-NMR. (CDCl ₃)				
arom. H	7,85–6,95 (<i>m</i> , 10 H)	7,85–7,75 (<i>m</i> , 4 H) 7,5–7,3 (<i>m</i> , 6 H)	7,95–7,6 (<i>m</i> , 4 H) 7,4–7,0 (<i>m</i> , 6 H)	
CH ₃	1,78 (<i>s</i> , 6 H) 1,53 (<i>s</i> , 3 H) 1,48 (<i>s</i> , 3 H)	1,92 (<i>s</i> , 6 H) 1,42 (<i>s</i> , 6 H)	1,82 (<i>s</i> , 6 H) 1,75 (<i>s</i> , 6 H)	
¹³ C-NMR. (CDCl ₃)				
C=N	167,4 und 165,1 (C(2), C(9))	165,2 (C(2), C(7))	163,4 (C(4), C(9))	
arom. C <i>ipso</i>	135,2 und 133,0	134,3	132,3	
<i>p</i>	131,1 und 129,3	131,3	130,4	
<i>o/m</i>	129,4, 128,4, 127,7 und 127,6	128,6 und 128,2	129,5 und 128,0	
C(5)	95,2	96,0	94,1	
C(CH ₃) ₂	82,6 und 81,8 (C(4), C(7))	79,2 (C(4), C(9))	86,7 (C(2), C(7))	
CH ₃	32,4, 32,2, 27,5 und 22,1	27,5 und 22,0	32,4 und 30,8	
MS.	<i>m/z</i>	rel.-%	rel.-%	rel.-%
<i>M</i> ⁺	366	5	1	9
<i>M</i> ⁺ – PhCN	263	8	–	69
	189	20	–	73
PhCNC(CH ₃) ₂ ⁺	145	100	100	83
PhCNH ⁺	104	43	31	100
PhCN ⁺	103	8	–	14
(CH ₃) ₂ CCS ⁺	86	9	–	15
C ₆ H ₅ ⁺	77	9	5	26

^{a)} ¹H- und ¹³C-NMR.-Spektron: Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm): *s* = Singulett, *m* = Multiplett.

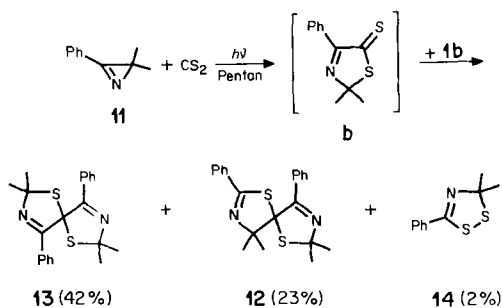
Die Zuordnung der beiden symmetrischen Strukturen (*C*₂-Symmetrie) **13** und **8** konnte nicht mit Sicherheit getroffen werden, da sich z. B. im ¹³C-NMR.-Spektrum die Atome C(4)/C(9) und C(2)/C(7) von **13** nur wenig von C(2)/C(7) und C(4)/C(9) von **8** unterscheiden. Dies entspricht im übrigen aufgrund der geringen Unterschiede der chemischen Verschiebungen der entsprechenden C-Atome von **12** durchaus den Erwartungen. Ein Indiz für die getroffene Zuordnung liefert das ¹H-NMR.-Spektrum: Die Differenz der chemischen Verschiebungen für die Methylgruppen ($\Delta\delta$ (CH₃)) der beiden Isomeren vom Smp. 126,4–127,3° und 146,2–146,4° beträgt 0,07 bzw. 0,50. Wir haben letzterem die Struktur **8** zugeschrieben, da aufgrund von Betrachtungen an *Dreiding*-Modellen die Methylgruppen in **8** stärker differenziert werden sollten. Die definitive Zuordnung der Struktur **13** erfolgte mittels Röntgenkristallstrukturanalyse (siehe unten).

Wie Kontrollversuche ergeben haben, sind die gebildeten Spiroverbindungen **8**, **12** und **13** unter den Bestrahlungsbedingungen nicht stabil. Insbesondere liefert

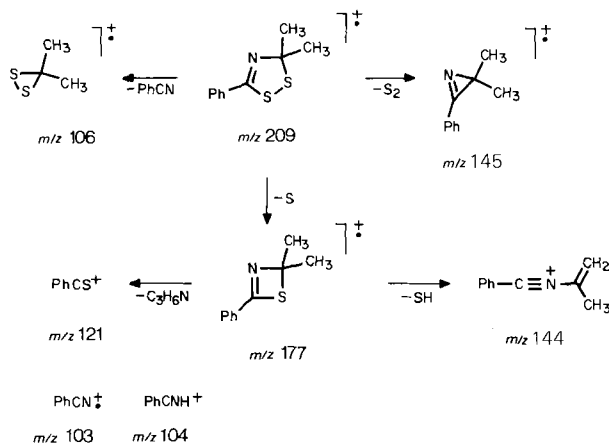
die unsymmetrische Verbindung **12** bei der Photolyse in Pentan erhebliche Mengen von **13**, während **8** offenbar nicht gebildet wird (DC.-Evidenz). Die symmetrischen Addukte **8** und **13** ergeben unter gleichen Bedingungen fast ausschliesslich Zersetzungsprodukte und polymeres Material.

Um die schon früher beschriebene Spiroverbindung vom Smp. 125–126° [6] direkt mit den Isomeren **8**, **12** und **13** vergleichen zu können, wiederholten wir den in [6] beschriebenen Versuch. Die Bestrahlung einer Pentan-Lösung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2-*H*-azirin (**11**) und überschüssigem Schwefelkohlenstoff mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe hinter Quarz⁴ lieferte zur Hauptsache die beiden isomeren Spiroverbindungen **12** und **13** (DC.-Vergleich; *Schema 4*), die nach Chromatographie an Kieselgel in 23 bzw. 42% Ausbeute isoliert wurden. Beim Hauptprodukt vom Smp. 126,4–127,3° handelt es sich dabei eindeutig um das von *Padwa & Wetmore* [6] isolierte Produkt, dem die Struktur **13** zukommt. Nach Umkristallisation aus Pentan/Äther wurden blassgelbe Kristalle von **13** erhalten, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse verwendet wurden.

Schema 4



Schema 5



⁴) Die Bestrahlung mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe verlief langsamer, lieferte als Hauptprodukte aber wiederum die beiden Isomeren **12** und **13** in vergleichbaren Mengen.

Auch für die Bestrahlung mit der Quecksilber-Niederdrucklampe haben Kontrollversuche ergeben, dass sich das unsymmetrische **12** in einer Sekundärreaktion in **13** umwandelt, allerdings begleitet von weitgehender Zersetzung. Die sekundäre Bildung des dritten Isomeren **8** liess sich aber auch hier nicht nachweisen.

Bei der chromatographischen Aufarbeitung (s. oben) fiel in geringer Menge ein weiteres Produkt an, dem wir aufgrund der spektralen Daten die Struktur des 3,3-Dimethyl-5-phenyl-3 *H*-1,2,4-dithiazols (**14**, *Schema 4*) zuschreiben.

Neben dem ¹H-NMR.-Spektrum und dem IR.-Spektrum von **14** ist dabei vor allem die Übereinstimmung der massenspektrometrischen Fragmentierung mit derjenigen anderer 3 *H*-1,2,4-Dithiazole [10] von Bedeutung: Neben dem Molekel-Ionenpek treten intensive Pike für eine Reihe von Fragmenten auf, für deren Bildung in *Schema 5* ein Zerfallsmechanismus vorgeschlagen ist.

Kristallstrukturbestimmung von **2,2,7,7-Tetramethyl-4,9-diphenyl-1,6-dithia-3,8-diazaspiro [4.4]nona-3,8-dien (13)**.

Kristalldaten. Blassgelbe Kristalle, aus Pentan kristallisiert, Kristalltemperatur während der Messung ca. –140°; Raumgruppe *P*₁; Gitterparameter (aus 96 automatisch zentrierten Reflexen einer Hemisphäre, 40° < 2θ < 50°, λ = 0,71069 Å): *a* = 9,143 (1), *b* = 10,286 (1), *c* = 10,888 (1) Å, *a* = 75,47 (1), β = 86,94 (1), γ = 69,74 (1)°; *Z* = 2.

Intensitätsmessung und Strukturbestimmung. Mit einem Nicolet-R3-Vierkreisdiffraktometer mit Tieftemperaturzusatz *LT-1* wurden bei etwa –140° 6716 symmetrieunabhängige Reflexe bis 2θ = 65° mit MoK_α-Strahlung im ω-scan gemessen. Sie wurden den üblichen Korrekturen unterworfen (ohne Absorptionskorrektur). Die Strukturauflösung durch direkte Methoden und die Verfeinerung erfolgten mit dem Programmsystem SHELXTL [11]. Alle H-Atome wurden durch eine Differenzelektronendichteberechnung lokalisiert. Sie wurden mit isotropen, die übrigen Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die 315 Variablen wurden in der letzten geblockten Kaskadenverfeinerung (ca. 100 Variablen/Block) unter Einschluss sämtlicher Reflexe, die nach der Formel $w = (\sigma^2(F) + 0,00007 F^2)^{-1}$ gewichtet wurden, zur vollständigen Konvergenz gebracht (*R* = 0,035, *R_w* = 0,039)⁵. Jene Reflexe, deren Intensität *I* kleiner als die Hälfte ihrer Standardabweichung σ(*I*) war, wurden dazu auf *I* = 0,25 σ(*I*) gesetzt. Ein isotroper Extinktionsparameter wurde ebenfalls verfeinert.

Diskussion der Molekelstruktur. Die Kristallstruktur von **13** ist durch die Koordinaten der Atome in *Tabelle 2* definiert; die für die Strukturbestimmung verwendete Atomnumerierung, die Bindungslängen und Bindungswinkel sind in *Figur 1* wiedergegeben⁶). Die räumliche Struktur der Molekel ist aus der Stereoprojektion (*Fig. 2*) ersichtlich.

Die Molekel besitzt ungefähr C₂-Symmetrie; die Drehachse verläuft in *Figur 2* etwa in Blickrichtung. Diese Symmetrie ist jedoch nur von lokaler Natur. Die beiden symmetrieäquivalenten Molekelhälften haben im Kristall eine etwas unterschiedliche Umgebung. Wie aus *Figur 1* hervorgeht, stimmen vergleichbare Bindungslängen und -winkel recht gut überein. Bei den meisten Bindungslängen liegt die Differenz innerhalb des 1,5fachen der Summe ihrer Standardabweichungen; grössere Abweichungen gibt es nur zwischen C(14)–C(15) und C(22)–C(23) sowie für die beiden verschiedenen (C–S)-Bindungen. Die Ursache für diese Abweichungen ist nicht klar. Im übrigen liegen die Bindungslängen im erwarteten Bereich;

⁵) $R_w = \sqrt{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2} / \sqrt{\sum w F_0^2}$.

⁶) Weitere Angaben zur Röntgenstrukturanalyse können bei *J. H. B.* eingeholt werden.

Tabelle 2. *Koordinaten der Atome von 13* (Standardabweichungen für die schwereren Atome 0,0001, für die H-Atome unter 0,002) *und Temperaturfaktoren in \AA^2* (Standardabweichungen $\leq 0,0005$ bzw. $0,004 \text{\AA}^2$). $T = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*2 + U_{22}k^2b^*2 + U_{33}l^2c^*2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
S(1)	0,4525	0,9244	0,2116	0,0159	0,0169	0,0219	-0,0055	-0,0009	-0,0057
C(2)	0,2879	0,8646	0,1886	0,0140	0,0180	0,0257	-0,0081	-0,0009	-0,0045
N(3)	0,3547	0,7108	0,2019	0,0150	0,0173	0,0230	-0,0056	-0,0005	-0,0054
C(4)	0,4940	0,6500	0,2493	0,0151	0,0169	0,0150	-0,0035	0,0016	-0,0068
C(5)	0,5695	0,7427	0,2954	0,0134	0,0192	0,0147	-0,0049	0,0015	-0,0061
S(6)	0,5603	0,7045	0,4678	0,0186	0,0310	0,0140	-0,0067	0,0040	-0,0099
C(7)	0,7493	0,7294	0,4827	0,0178	0,0260	0,0154	-0,0089	0,0003	-0,0059
N(8)	0,8269	0,7186	0,3634	0,0159	0,0243	0,0155	-0,0070	0,0009	-0,0075
C(9)	0,7430	0,7205	0,2720	0,0138	0,0174	0,0142	-0,0042	0,0011	-0,0061
C(10)	0,2165	0,9378	0,0545	0,0248	0,0192	0,0317	-0,0057	-0,0117	-0,0034
C(11)	0,1664	0,8955	0,2896	0,0196	0,0338	0,0414	-0,0185	0,0098	-0,0101
C(12)	0,5767	0,4952	0,2587	0,0149	0,0169	0,0174	-0,0029	0,0024	-0,0060
C(13)	0,7107	0,4136	0,3356	0,0169	0,0198	0,0212	-0,0017	-0,0001	-0,0063
C(14)	0,7856	0,2698	0,3370	0,0173	0,0203	0,0260	-0,0002	0,0021	-0,0042
C(15)	0,7286	0,2059	0,2624	0,0225	0,0189	0,0341	-0,0067	0,0054	-0,0043
C(16)	0,5945	0,2858	0,1866	0,0264	0,0245	0,0399	-0,0154	-0,0018	-0,0052
C(17)	0,5190	0,4293	0,1844	0,0208	0,0223	0,0283	-0,0099	-0,0031	-0,0041
C(18)	0,8461	0,6097	0,5914	0,0245	0,0353	0,0160	-0,0067	-0,0031	-0,0023
C(19)	0,7241	0,8767	0,5043	0,0311	0,0300	0,0306	-0,0160	0,0021	-0,0105
C(20)	0,8123	0,7070	0,1471	0,0158	0,0167	0,0142	-0,0040	0,0020	-0,0072
C(21)	0,7229	0,7210	0,0409	0,0182	0,0242	0,0153	-0,0061	0,0022	-0,0097
C(22)	0,7925	0,7065	-0,0740	0,0260	0,0249	0,0153	-0,0077	0,0040	-0,0118
C(23)	0,9520	0,6781	-0,0848	0,0265	0,0214	0,0196	-0,0084	0,0093	-0,0103
C(24)	1,0421	0,6647	0,0197	0,0179	0,0190	0,0239	-0,0060	0,0071	-0,0066
C(25)	0,9733	0,6782	0,1349	0,0157	0,0169	0,0185	-0,0034	0,0016	-0,0058

Atom	x/a	y/b	z/c	U	Atom	x/a	y/b	z/c	U
H(1)–C(10)	0,135	0,902	0,037	0,032	H(1)–C(18)	0,943	0,620	0,607	0,039
H(2)–C(10)	0,165	1,043	0,049	0,028	H(2)–C(18)	0,788	0,611	0,669	0,029
H(3)–C(10)	0,297	0,917	-0,008	0,035	H(3)–C(18)	0,869	0,517	0,575	0,032
H(1)–C(11)	0,118	0,996	0,278	0,040	H(1)–C(19)	0,679	0,885	0,592	0,041
H(2)–C(11)	0,081	0,855	0,277	0,042	H(2)–C(19)	0,829	0,890	0,502	0,042
H(3)–C(11)	0,214	0,849	0,374	0,041	H(3)–C(19)	0,654	0,956	0,435	0,040
H–C(13)	0,750	0,455	0,389	0,028	H–C(21)	0,612	0,742	0,047	0,033
H–C(14)	0,883	0,216	0,387	0,037	H–C(22)	0,728	0,718	-0,146	0,026
H–C(15)	0,782	0,105	0,263	0,049	H–C(23)	0,998	0,667	-0,160	0,042
H–C(16)	0,553	0,248	0,128	0,043	H–C(24)	1,150	0,647	0,012	0,033
H–C(17)	0,425	0,487	0,128	0,030	H–C(25)	1,035	0,671	0,204	0,025

auch die (C=N)-Doppelbindungen sind nur geringfügig länger als völlig isolierte⁷⁾. Die Grösse der Winkel an den S-Atomen liegt am unteren Ende des üblichen Bereiches. Dies kann als Kompromiss mit den beiden sp^2 -hybridisierten C-Atomen C(4) und C(9) erklärt werden, da die maximale Winkelsumme im Fünfring 540° beträgt; in den vorliegenden, nicht planaren Ringen (siehe Torsionswinkel in *Fig. 1*) beträgt sie nur $533,8$ bzw. $535,5^\circ$.

⁷⁾ Für isolierte (C=N)-Bindungen in einem offenkettigen und einem cyclischen System sind Längen von $1,250$ bzw. $1,268$ und $1,267 \text{\AA}$ bestimmt worden [12].

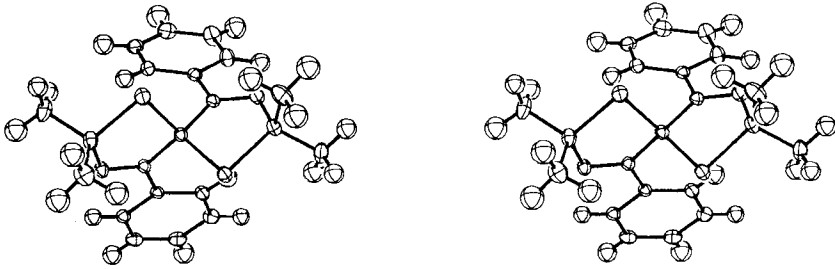
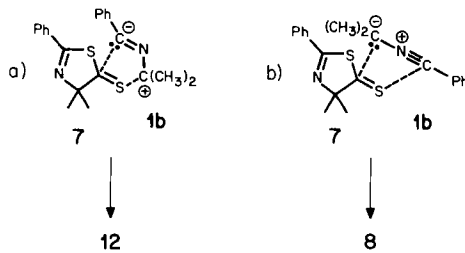


Fig. 2. Stereozeichnung von **13**. Die Atome sind durch ihre thermischen Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

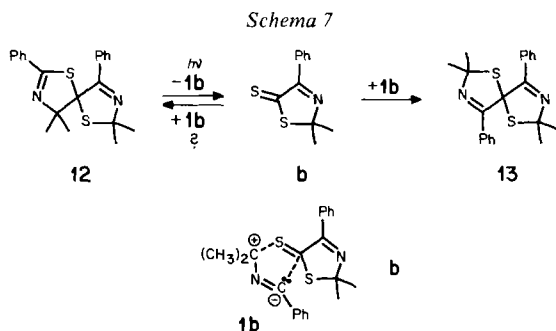
Diskussion. – Wie die Bestrahlung des 2*H*-Azirins **11** in Gegenwart des 2-Thiazolin-5-thions **7** zeigt, handelt es sich bei der C,S-Doppelbindung von **7** – bezüglich 2-(Benzonitrilio)-2-propanid (**1b**) – um ein sehr gutes Dipolarophil, werden doch die drei (1:1)-Addukte in einer Gesamtausbeute von 83% isoliert. Überwiegendes Hauptprodukt ist dabei das unsymmetrische Isomere **12** (Schema 3), das durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition unter Verknüpfung des nucleophilen «Nitril-C-Atoms» von **1b** mit dem «Thiocarbonyl-C-Atom» von **7** gebildet wird (Schema 6, a)). Ebenfalls direkt durch 1,3-dipolare Cycloaddition von **1b** und **7** kann das eine symmetrische Isomere **8** entstehen (Schema 6, b)), nicht aber das dritte (1:1)-Addukt **13**, bei welchem die Ringstruktur von **7** nicht erhalten geblieben ist.

Schema 6



Die Spiroverbindung **13** entsteht durch photochemische Isomerisierung aus dem Hauptprodukt **12**. Diese Umlagerung ist am einfachsten *via* eine Cycloreversion zum unbekanntem 2,2-Dimethyl-4-phenyl-3-thiazolin-5-thion (**b**), gefolgt von einer raschen 1,3-dipolaren Cycloaddition von **1b** an die C,S-Doppelbindung zu erklären (Schema 7), wobei die Cycloaddition wiederum mit der vom Nitril-ylid **1b** üblicherweise bevorzugten Regioselektivität (vgl. dazu [1]), d. h. durch nucleophilen Angriff des «Nitril-C-Atoms» am «Thiocarbonyl-C-Atom» erfolgt. Eine allfällige Rückreaktion zu **12** kann allerdings nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund der Resultate der Cycloaddition von **1b** an CS₂, bei welcher **b** als Primärprodukt formuliert wird (Schema 4), ist eine teilweise Rückreaktion wahrscheinlich.

Unter der Annahme, dass das Isomere **13** nur durch die in *Schema 7* formulierte Umlagerung aus **12** entsteht, kann das Verhältnis der beiden Additionsrichtungen für die 1,3-dipolare Cycloaddition von **1b** and **7** (*Schema 6*) aus den Produktausbeuten (**12** + **13**)/**8** zu etwa 16:1 abgeschätzt werden.



Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Siehe [15]. Bestrahlungen in Pentan mit einer Hg-Hochdrucklampe vom Typ TQ-150 (Hanau) hinter Pyrex oder mit einer Hg-Niederdrucklampe vom Typ TNN-15/32 (Hanau) hinter Quarz. Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Merck, 0,040–0,063 mm) [16]. ¹H-NMR.-Spektren in CDCl₃ bei 90 MHz; Massenspektren (MS.) an einem Varian-MAT-711-Gerät bei 70 eV.

1. *Umsetzung von Thiobenzoessäure mit 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin (9).* Eine Lösung von 1,4 g (10,1 mmol) Thiobenzoessäure in 30 ml Acetonitril und 1,2 g (10,7 mmol) **9** wurden unter Kühlen zusammengegeben, dann 1 Std. bei 0° gerührt und über Nacht im Kühlschranks stengelassen. Das feste Produkt wurde abgentscht und ohne weitere Reinigung zur Weiterreaktion verwendet: 2,35 g (90%) N-(1-Dimethylthiocarbamoyl-1-methyläthyl)benzamid (**10**), Smp. 181,5–182,5° (CH₃CN). – IR.: 3325m (NH), 3060w, 2980w, 2930w, 1641s (Amid), 1580w, 1538s (Thioamid), 1502m, 1492m, 1383m, 1310m, 1028w. – ¹H-NMR.: 9,17 (br. s, HN); 8,0–7,75 (m, 2 arom. H); 7,55–7,35 (m, 3 arom. H); 3,53 (s, (CH₃)₂NCS); 1,93 (s, (CH₃)₂C). – MS.: 250 (0,5, M⁺), 162 (35, M⁺ – CSN(CH₃)₂), 105 (100, C₆H₅CO⁺), 88 (10, (CH₃)₂NCS⁺), 77 (26).

C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O	Ber. C 62,37	H 7,25	N 11,19	S 12,81%
(250,36)	Gef. „ 62,43	„ 7,23	„ 10,90	„ 12,67%

2. *Cyclisierung von 10 zu 4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-thiazolin-5-thion (7).* Eine Suspension von 500 mg (2 mmol) **10** in 30 ml Toluol wurde mit 404 mg (1 mmol) frisch umkristallisiertem Lawesson-Reagenz³ versetzt und 4 Std. bei 60° gerührt. Danach wurde das Gemisch abgekühlt und unter gutem Rühren mit 70 ml Äther versetzt. Die rötliche Suspension wurde filtriert, das Lösungsmittel abgedampft (RV.) und der Rückstand an Kieselgel mit Äther/Pentan 1:20 chromatographiert: 394 mg (89%) **7** als rötliches Öl, das im Kühlschranks erstarrt, Smp. 43,0–43,5°. – UV. (Hexan): 509 (1,48), 486 (1,51), 316 (4,10), 258 (4,23), 241 (4,18); min. 496 (1,46), 404 (1,27), 282 (3,51), 247 (4,12). – IR.: 3055w, 3030w, 2970w, 1623w, 1610m (C=N), 1580w, 1447m, 1262w, 1140s, 945s, 907m, 833m, 763s, 690m, 674s. – ¹H-NMR.: 7,95–7,75 (m, 2 arom. H); 7,65–7,35 (m, 3 arom. H); 1,63 (s, (CH₃)₂C). – ¹³C-NMR.: 250,1 (s, C(5)); 161,6 (s, C(2)); 131,9 (s und d, 2 arom. C); 128,9 und 128,1 (2 d, arom. C); 96,7 (s, C(4)); 29,5 (qa, (CH₃)₂C). – MS.: 221 (3, M⁺), 145 (75, PhCNC(CH₃)₂⁺), 104 (100, PhCNH⁺), 103 (17, PhCN⁺), 77 (24), 76 (10), 74 (15), 59 (13), 51 (12), 42 (27), 41 (25).

C ₁₁ H ₁₁ NS ₂	Ber. C 59,69	H 5,01	N 6,33	S 28,97%
(221,34)	Gef. „ 60,01	„ 5,13	„ 6,47	„ 28,70%

3. *Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (11) in Gegenwart von 7.* Eine Lösung von 350 mg (2,4 mmol) **11** und 220 mg (0,99 mmol) **7** in 70 ml Pentan wurde 3 Std. mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex bestrahlt. Danach wurde das Lösungsmittel abgedampft und überschüssiges **11** bei 10⁻² Torr abdestilliert. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Äther/Pentan 1:19 wurden folgende Fraktionen erhalten: 114 mg **7**, 15 mg (8,5% bzgl. Umsatz von **7**) **13**, 121 mg (68,8%) **12** und 20 mg Gemisch von 4 verschiedenen Substanzen, die durch präp. DC. an Alox mit Benzol/Hexan 1:1 weiter getrennt wurden. Ausbeute an **8**: 8,5 mg (4,8%). 4,4,7,7-Tetramethyl-2,9-diphenyl-1,6-dithia-3,8-diazaspiro[4.4]nona-2,8-dien (**12**): Blassgelbe Kristalle vom Smp. 92,5–93,5°. – UV. (Äthanol): 304 S (2,88), 245 (4,17). – IR.: 3055w, 2965w, 2920w, 1630m (C=N), 1595s (C=N), 1573m, 1448m, 1256m, 1198m, 1168m, 1132m, 945s, 770s, 758s, 697s. – ¹H-NMR., ¹³C-NMR. und MS.: Siehe Tabelle 1.

C ₂₁ H ₂₂ N ₂ S ₂	Ber. C 68,81	H 6,05	N 7,64	S 17,50%
(366,55)	Gef. „ 69,11	„ 6,25	„ 7,95	„ 17,77%

2,2,7,7-Tetramethyl-4,9-diphenyl-1,6-dithia-3,8-diazaspiro[4.4]nona-3,8-dien (**13**): Blassgelbe Kristalle vom Smp. 126,4–127,3°. – UV. (Äthanol): 312 S (2,89), 244 (4,30). – IR.: 3060w, 2978m, 2920w, 2860w, 1618m, 1605s (C=N), 1570m, 1490m, 1445s, 1359m, 1280m, 1265m, 1197s, 1130s, 1063w, 1019m, 932m, 856m, 755s, 688s. – ¹H-NMR., ¹³C-NMR. und MS.: Siehe Tabelle 1.

C ₂₁ H ₂₂ N ₂ S ₂	Ber. C 68,81	H 6,05	N 7,64	S 17,50%
(366,55)	Gef. „ 69,10	„ 6,03	„ 7,49	„ 17,29%

4,4,9,9-Tetramethyl-2,7-diphenyl-1,6-dithia-3,8-diazaspiro[4.4]nona-2,7-dien (**8**): Blassgelbe Kristalle vom Smp. 146,2–146,4°. – UV. (Äthanol): 302 S (3,10), 249 (4,19). – IR. (CHCl₃): 3060w,

2975m, 1592s (C=N), 1570m, 1445m, 1380w, 1358w, 1258s, 1172w, 1154w, 957s. – $^1\text{H-NMR.}$, $^{13}\text{C-NMR.}$ und MS.: Siehe *Tabelle 1*.

4. *Bestrahlung von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin (11) in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff.* Eine Lösung von 800 mg (5,5 mmol) **11** und 5,2 g (68,3 mmol) CS_2 in 130 ml Pentan wurde 2 Std. mit einer Hg-Niederdrucklampe hinter Quarz bestrahlt⁴). Aufarbeitung, wie in *Kap. 3* lieferte nach Chromatographie an Kieselgel die folgenden Fraktionen: 400 mg (42,3% bzgl. Umsatz von **11**) **13**, 220 mg (23,3%) **12**, 20 mg (1,9%) Nebenprodukt **14** und 50 mg **11**. Die Produkte **12** und **13** wurden durch Vergleich mit den in *Kap. 3* beschriebenen Verbindungen identifiziert. Umkristallisation von **13** aus Pentan/Äther lieferte die zur Röntgenkristallstrukturbestimmung verwendeten Kristalle. Die in *Kap. 3* beschriebene Spiroverbindung **8** konnte nicht nachgewiesen werden (DC.). 3,3-Dimethyl-5-phenyl-3H-1,2,4-dithiazol (**14**): Gelbliches Öl. – IR. (CHCl_3): 3060w, 2990m, 2930w, 1640s (C=N), 1583w, 1489w, 1549s, 1380w, 1363m, 1265m, 1251s, 1192m, 1175m, 1120s, 918s, 830s. – $^1\text{H-NMR.}$: 7,95–7,75 (m, 2 arom. H); 7,55–7,35 (m, 3 arom. H); 1,83 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). – MS.: 209 (21, M^+), 177 (16, $\text{M}^+ - \text{S}$), 145 (28, $\text{PhCNC}(\text{CH}_3)_2^+$), 144 (27), 121 (55), 106 (54, $\text{M}^+ - \text{PhCN}$), 104 (100, PhCNH^+), 103 (44, PhCN^+), 77 (40), 59 (30), 51 (25), 50 (15), 41 (38).

5. *Kontrollversuche.* – 5.1. *Bestrahlung der unsymmetrischen Spiroverbindung 12.* Bestrahlungen von ca. 10^{-2}M -Lösungen von **12** in Pentan mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex führten nach 2 Std. zu einem (1:1)-Gemisch von **12** und **13** (DC.); das Isomere **8** konnte mittels DC. nicht nachgewiesen werden. Daneben wurde polymeres Material gebildet. Analoge Bestrahlungen von **12** mit einer Hg-Niederdrucklampe hinter Quarz lieferten neben nicht identifizierten Zersetzungsprodukten und polymerem Material wiederum nur das Isomere **13**.

5.2. *Bestrahlung der symmetrischen Spiroverbindungen 8 und 13.* Die Bestrahlungsexperimente wurden wie unter 5.1 beschrieben durchgeführt. Mit der Hg-Niederdrucklampe wurden aus **8** und **13** neben Spuren von **12** vor allem Zersetzungsprodukte und polymeres Material gebildet. Bei der Bestrahlung mit der Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex ist **13** weitgehend stabil, während sich **8** langsam zersetzt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H.-J. Hansen & H. Heimgartner, in A. Padwa's '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry' (E. C. Taylor & A. Weissberger, Heterocyclic Chemistry), Wiley-Interscience, im Druck.
- [2] K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab & H. J. Sturm, *Chem. Ber.* 105, 1307 (1972).
- [3] A. Padwa, J. Smolanoff & S. J. Wetmore, *J. Org. Chem.* 38, 1333 (1973).
- [4] B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. von Philipsborn & H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 55, 916 (1972).
- [5] P. Gilgen, H. Heimgartner, H. Schmid & H.-J. Hansen, *Heterocycles* 6, 143 (1977).
- [6] A. Padwa & S. J. Wetmore, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2414 (1974).
- [7] D. Obrecht & H. Heimgartner, *Chimia* 36, 78 (1982).
- [8] P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Hoet & L. Ghosez, *Tetrahedron* 30, 3737 (1974).
- [9] H. Fritz, P. Hug, S.-O. Lawesson, E. Logemann, B. S. Pedersen, H. Sauter, S. Scheibye & T. Winkler, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87, 525 (1978); S. Scheibye, B. S. Pedersen & S.-O. Lawesson, *ibid.* 87, 229 (1978); St. Raucher & P. Klein, *Tetrahedron Lett.* 1980, 4061; K. Clausen, M. Thorsen & S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* 37, 3635 (1981).
- [10] H. Böhme & K. H. Ahrens, *Tetrahedron Lett.* 1971, 149; K. Burger, J. Albanbauer & W. Strych, *Synthesis* 1975, 57.
- [11] G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, Revision 3.0 (1981).
- [12] H. E. Baumgarten, D. G. Mc Mahan, V. J. Elia, B. I. Gold, V. W. Day & R. O. Day, *J. Org. Chem.* 41, 3798 (1976); R. I. Fryer, J. V. Earley & J. F. Blount, *ibid.* 42, 2212 (1977).
- [13] N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, H. Heimgartner, H. Schmid & W. E. Oberhänsli, *Helv. Chim. Acta* 59, 2149 (1976).
- [14] K. Burger, H. Groth & E. Dalozzo, *Z. Naturforsch.* 37b, 473 (1982).
- [15] A. Inada & H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 65, 1489 (1982).
- [16] W. C. Still, M. Kahn & A. Mitra, *J. Org. Chem.* 43, 2923 (1978).