

## 260. Additionsreaktionen von 2-Thiazolin-5-thionen mit Acetylenen

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

von Christjohannes Jenny<sup>2)</sup>, Daniel Obrecht und Heinz Heimgartner<sup>3)</sup>

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

(14.IV.82)

### Addition Reactions of 2-Thiazolin-5-thiones with Acetylenes

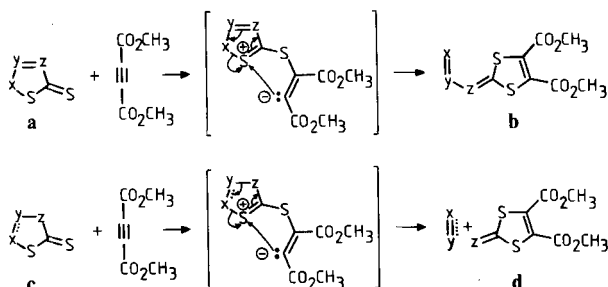
#### Summary

The reaction of the 2-thiazolin-5-thiones **1** and **5**, respectively, with acetylene carboxylates yields mainly 1,4-dithiafulvenes of type **3**. In the presence of the acetylenic compounds, the 1,4-dithiafulvenes undergo an isomerization to give the corresponding 2,3-dihydrothiophene-2-thiones **4**.

Vor kurzem haben wir über eine einfache Synthese von 4,4-disubstituierten 2-Phenyl-2-thiazolin-5-thionen berichtet [1]. Im Rahmen von Studien zur Reaktivität dieser bisher nicht untersuchten Verbindungsklasse sind u. a. thermische Reaktionen mit Acetylenen, Olefinen und 1,3-dipolaren Verbindungen durchgeführt worden. Einige Ergebnisse der Reaktionen mit Acetylenen sollen hier kurz wiedergegeben werden<sup>4)</sup>.

Umsetzungen von Acetylenen mit S-Heterocyclen, die das Strukturelement –C(S)–S– enthalten, d. h. mit Verbindungen vom Typ **a** (Schema 1), sind von

Schema 1



- 1) Eine vollständige Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.
- 2) Teil der geplanten Dissertation von Ch. Jenny.
- 3) Korrespondenzautor.
- 4) Für 1,3-dipolare Cycloadditionen an 2-Thiazolin-5-thione s. [2].

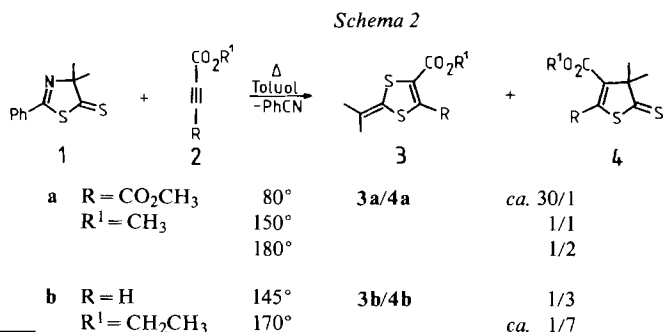
mehreren Arbeitsgruppen intensiv untersucht worden (vgl. [3–10] und dort zit. Literatur). Als Hauptprodukte wurden im allgemeinen Verbindungen vom Typ **b** isoliert. Der Mechanismus dieser Reaktionen kann über eine dipolare Zwischenstufe (*Schema 1*) oder eine unter Ringöffnung verlaufende 1,3-dipolare Cycloaddition formuliert werden.

In Analogie zu der mit **a** skizzierten Reaktion müsste die Umsetzung von S-Heterocyclen des Typs **c** mit Acetylenen unter Fragmentierung zu Verbindungen vom Typ **d** führen (*Schema 1*). Tatsächlich ist dieser Reaktionstyp vereinzelt beobachtet worden (z. B. für  $x-y-z=N=C(\text{Ar})-S$  [11],  $\text{CHR}-\text{CHR}'-S$  [4] [6] und  $C(\text{SR})=N-\text{NR}'$  [7]).

Die Umsetzung von 4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-thiazolin-5-thion (**1**) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2a**) in Toluol bei 80° (Bombenrohr) führt unter Abspaltung von Benzonitril (gas-chromatographischer Nachweis) in 78% Ausbeute zum 1,4-Dithiafulven **3a** (*Schema 2*). Als Nebenprodukt bildet sich das 2,3-Dihydrothiophen-2-thion **4a**, das nach chromatographischer Reinigung in ca. 2% Ausbeute erhalten wurde. Das Verhältnis der beiden Produkte ist von der Reaktionstemperatur abhängig, wie dies aus den Resultaten im *Schema 2* ersichtlich ist. Auch die Reaktion von **1** mit Propiolsäureäthylester (**2b**) führt zu Produktgemischen, wobei aber von den beiden Isomeren **3b** und **4b** das letztere deutlich überwiegt (*Schema 2*).

Kontrollversuche bei 180° haben ergeben, dass die Produkte **3** und **4** unter diesen Bedingungen stabil sind. So lagert sich z. B. das Dithiafulven **3a** rein thermisch nicht in das Dihydrothiophenthion **4a** um. In Gegenwart von **2a** verläuft diese Isomerisierung bei 180° jedoch leicht, was am einfachsten mit dem in *Schema 3* formulierten Reaktionsmechanismus erklärt werden kann (entsprechend **c** → **d** in *Schema 1*).

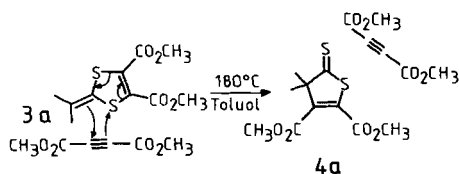
Die Charakterisierung und Strukturzuordnung der Reaktionsprodukte erfolgte mit Hilfe der spektroskopischen Daten<sup>5</sup>). Dabei sind jeweils neben UV-, IR-, <sup>1</sup>H-NMR.- und Massenspektrum vor allem die <sup>13</sup>C-NMR.-Daten herangezogen worden<sup>6</sup>).



<sup>5</sup>) Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen für C, H, N und S (± 0,3%).

<sup>6</sup>) *Daten von 3a.* – Rötliche Kristalle vom Smp. 58–60°. – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 160,3 (2 COOCH<sub>3</sub>); 130,7, 120,0, und 119,2 (4 olefin. C-Atome); 53,0 (2 COOCH<sub>3</sub>); 22,7 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C). – *Daten von 4a.* – Rotes Öl, Sdp. 100°/0,1 Torr. – <sup>13</sup>C-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 243,0 (C=S); 163,5 und 160,4 (2 COOCH<sub>3</sub>); 147,6 und 131,6 (2 olefin. C-Atome); 70,6 (C(3)); 53,1 und 52,7 (2 COOCH<sub>3</sub>); 28,3 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C).

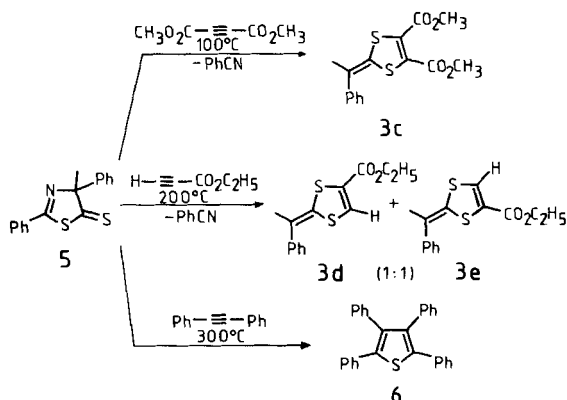
Schema 3



Für die entsprechenden Umsetzungen des 4-Methyl-2,4-diphenyl-2-thiazolin-5-thions (5) mit Acetylen-carbonsäureestern sind etwas höhere Reaktions-temperaturen erforderlich. Die Reaktionen verlaufen aber insofern einheitlicher, als die Dithiafulvene 3c-e unter den gewählten Bedingungen als einzige Produkte auftreten (Schema 4). Die Ausbeute für 3c beträgt 95%; die beiden isomeren Dithiafulvene 3d und 3e werden als (1:1)-Gemisch in 53% Ausbeute erhalten.

Einen Sonderfall stellt die Reaktion von 1 bzw. 5 mit Diphenylacetylen (Tolan) dar, welche erst bei Temperaturen um 300° abläuft. Neben einer Vielzahl von Nebenprodukten wird als Hauptprodukt Tetraphenylthiophen (6, Schema 4) gebildet, das in Ausbeuten von 70 bzw. 75% isoliert wird. Für die Bildung von 6 kommen mehrere Reaktionswege in Frage, die in einer ausführlichen Mitteilung diskutiert werden sollen<sup>7)</sup>.

Schema 4



Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Institutes für Spektren und Elementaranalysen sowie dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für finanzielle Unterstützung.

<sup>7)</sup> Tetraphenylthiophen (6) wird beim Erhitzen verschiedener Schwefelverbindungen in Gegenwart von Tolan erhalten (siehe z. B. [12]).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *D. Obrecht & H. Heimgartner*, *Chimica* 36, 78 (1982).
- [2] *D. Obrecht, R. Prewo, J. H. Bieri & H. Heimgartner*, *Helv. Chim. Acta* 65, 1825 (1982); *Th. Büchel & H. Heimgartner*, in Vorbereitung.
- [3] *H. Behringer, D. Bender, J. Falkenberg & R. Wiedenmann*, *Chem. Ber.* 101, 1428 (1968).
- [4] *B. R. O'Connor & F. N. Jones*, *J. Org. Chem.* 35, 2002 (1970).
- [5] *M. Stavaux*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 4426.
- [6] *D. B. Easton, D. Leaver & T. J. Rawlings*, *J. C. S.*, *Perkin I* 1972, 41.
- [7] *C. Gueden & J. Vialle*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1973, 270.
- [8] *M. S. Chauhan, M. E. Hassan & D. M. McKinnon*, *Can. J. Chem.* 52, 1738 (1974).
- [9] *V. N. Drozd, Yu. M. Udachin, G. S. Bogomolova & V. V. Sergeichuk*, *J. Org. Chem. USSR* 16, 775 (1980).
- [10] *T. Nishiwaki, E. Kawamura, N. Abe, H. Kochi, Y. Sasaoka & K. Soneda*, *Heterocycles* 16, 595 (1981).
- [11] *D. Noël & J. Vialle*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 2239.
- [12] *S. V. Amosova, N. N. Skatova, O. A. Tarasova & B. A. Trofimov*, *J. Org. Chem. USSR* 15, 1841 (1979); siehe auch *S. Lahiri, V. Dabral, V. Bhat, E. D. Jemmis & M. V. George*, *Proc. Indian Acad. Sci.* 86A, 1 (1977).