

90. Bildung tricyclischer Thietan-Derivate durch intramolekulare (2 + 2)-Cycloaddition

von Peter Wipf und Heinz Heimgartner*

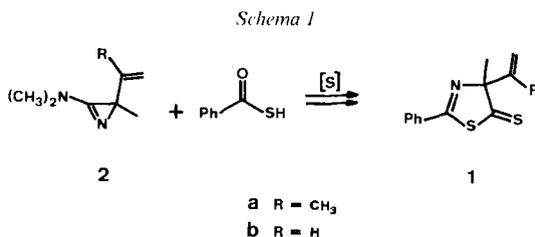
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(10. IV. 87)

Formation of Tricyclic Thietane Derivatives via Intramolecular (2 + 2) Cycloaddition

On irradiation, the two 4-vinyl-1,3-thiazole-5(4*H*)-thiones **1a, b**, synthesized from thiobenzoic acid and the corresponding 3-amino-2*H*-azirines **2a, b**, undergo an intramolecular (2 + 2)-cycloaddition reaction of the C=S and C=C bonds to give the tricyclic thietane derivatives **3a, b**.

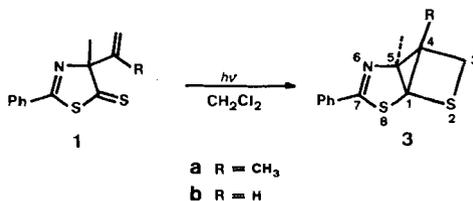
Vor kurzem haben wir über die Synthese von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** berichtet [1] (vgl. auch [2–4]). Diese bis vor kurzem kaum zugänglichen Heterocyklen haben sich in der Folge als interessante Vorläufer neuer heterocyclischer Verbindungen erwiesen (vgl. [5–7] und dort zit. Lit.). Da uns vor allem im Zusammenhang mit der Verwendung von **1** zum Aufbau von Penamen [7] Vertreter mit chemisch modifizierbaren Substituenten interessierten, wurden die beiden Vinyl-Derivate **1a** und **1b** ausgehend von den entsprechenden 3-Amino-2*H*-azirinen **2** und Thiobenzoessäure synthetisiert [1] [3] [4] (Schema 1).



Bei **1a** und **1b** handelt es sich um rote Öle, die unter Lichtausschluss im Kühlschrank über Monate stabil sind. Wurde jedoch eine Lösung von **1a** in CH₂Cl₂ bei RT. am Tageslicht 14 Tage stehen gelassen, trat eine praktisch vollständige Entfärbung der Lösung ein. Im DC wurde neben Spuren von **1a** ein neues Produkt nachgewiesen, bei dem es sich aufgrund der Elementaranalysen und der spektralen Daten um die isomere Verbindung **3a** (Schema 2) handelt, die in 88% Ausbeute als farbloses Öl isoliert wurde. Das analoge Produkt **3b** bildete sich unter den gleichen Bedingungen nur in Spuren. Bestrahlung der CH₂Cl₂-Lösung mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex während 4 h lieferte **3b**¹⁾ in 38% Ausbeute.

¹⁾ Die Verbindung **3b** zersetzte sich schon bei RT. langsam unter Dunkelfärbung.

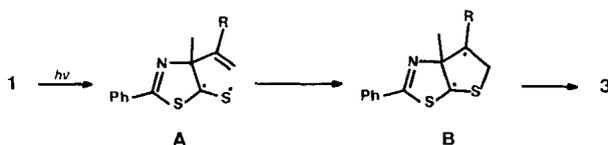
Schema 2



Die Herleitung der Strukturen von **3a, b** beruht vor allem auf den NMR-Spektren. Das ¹H-NMR-Spektrum weist neben den *m* für die aromatischen H ein *AB*-System bei 3,58 und 3,26 ppm für CH₂S und 2 *s* bei 1,97 und 0,95 ppm für CH₃-C(5) und CH₃-C(4) bzw. ein *AMX*-System für CH-CH₂S bei 3,86, 3,07 und 1,58 ppm und ein *s* für CH₃-C(5) bei 1,99 ppm auf. Im ¹³C-NMR-Spektrum absorbiert C(7) als *s* bei 165,7 bzw. 164,5, C(1) und C(5) als 2 *s* bei 70,3 und 45,8 bzw. 67,1 und 42,5 und C(3) als *t* bei 33,7 bzw. 27,5 ppm. C(4) erscheint in **3a** als *s* bei 29,4, in **3b** als *d* bei 28,7 ppm.

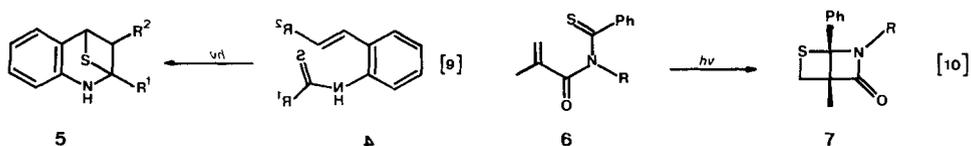
Für die Bildung der tricyclischen Verbindungen **3a, b** ist der in *Schema 3* skizzierte Mechanismus wahrscheinlich (vgl. dazu [8]). Danach erfolgt nach der photochemischen Anregung der (C=S)-Gruppe die Addition der benachbarten (C=C)-Bindung *via* das elektronenarme S-Atom zum 5gliedrigen Biradikal **B**²⁾. Intramolekulare Radikalrekombination in **B** führt dann zum hochgespannten Produkt **3**.

Schema 3



Für die Bildung von Thietanen bei der Photolyse von (C=S)-Gruppen in Gegenwart von Olefinen sind Beispiele in grosser Zahl beschrieben worden (vgl. die in [8] zit. Lit.)³⁾. Intramolekulare (2 + 2)-Cycloadditionen sind aber erst vor kurzem untersucht worden [9] [10]. Dabei wurden bei der Bestrahlung der Thioamide **4** und **6** die ebenfalls gespannten bicyclischen Thietane **5** und **7** gebildet (*Schema 4*).

Schema 4



²⁾ Damit in Einklang steht der beobachtete Reaktivitätsunterschied von **1a** (R=CH₃) und **1b** (R=H). Das im Falle von **1a** gebildete Biradikal **B** (R=CH₃) dürfte eine deutlich grössere Stabilität als **B** (R=H) aufweisen und damit auch leichter gebildet werden.

³⁾ Bei einer weitem Gruppe dieser Reaktionen wurden Produkte isoliert, die *via* eine primäre Bildung von Thietanen entstanden sein müssen.

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.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [11].

4,5-Dimethyl-7-phenyl-2,8-dithia-6-azatricyclo[3.3.0.0^{1,4}]oct-6-en (**3a**). Eine Lsg. von 25 mg (0,10 mmol) 4-Methyl-2-phenyl-4-(2-propenyl)-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1a**) [3] in 5 ml CH₂Cl₂ wurde bei RT. 14 d am Tageslicht stehen gelassen. Darauf wurde i. RV. eingengt und der Rückstand mit AcOEt/Hexan 1:12,5 chromatographiert: 22 mg (88%) **3a** als farbloses Öl. IR (CHCl₃): 3065w, 3008m, 2978m, 2945m, 2928m, 2865w, 1588w, 1566s, 1491m, 1449m, 1389w, 1377m, 1313w, 1261m, 1198w, 1180w, 1160w, 1139w, 1102w, 1074w, 1037m, 1001w, 958s, 923w, 897w, 872w, 691s. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,75–7,7 (m, 2 arom. H); 7,5–7,35 (m, 3 arom. H); 3,58, 3,26 (AB, J = 10, CH₂S); 1,97 (s, CH₃–C(5)); 0,95 (s, CH₃–C(4)). ¹³C-NMR (50,4 MHz, CDCl₃): 165,7 (s, C(7)); 132,9, 131,2, 128,5, 127,6 (6 arom. C); 70,3 (s, C(1)); 45,8 (s, C(5)); 33,7 (t, C(3)); 29,4 (s, C(4)); 12,1, 11,8 (2q, 2 CH₃). CI-MS: 248 ([M + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₃H₁₃NS₂ (247,38): C 63,12, H 5,30, N 5,66, S 25,92; gef.: C 63,21, H 5,37, N 5,45, S 25,75.

5-Methyl-7-phenyl-2,8-dithia-6-azatricyclo[3.3.0.0^{1,4}]oct-6-en (**3b**). Eine Lsg. von 120 mg (0,51 mmol) 4-Methyl-2-phenyl-4-vinyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1b**) [1] in 5 ml CH₂Cl₂ wurde bei RT. 4 h unter Ar mit einer 150-W-Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex belichtet. Dann wurde i. RV. eingengt und mit AcOEt/Hexan 1:9 chromatographiert. Neben 20 mg (17%) **1b** wurden 45 mg (38%) farbloses, öliges **3b** gewonnen, das sich beim Stehenlassen bei RT. schnell dunkel verfärbte. IR (CHCl₃): 3005w, 2985w, 2950w, 1588w, 1565s, 1517w, 1492w, 1448m, 1383w, 1312w, 1267w, 1234w, 1127w, 1093w, 1076w, 1052w, 990w, 960s, 917w. ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): 7,75–7,65 (m, 2 arom. H); 7,45–7,35 (m, 3 arom. H); 3,86, 3,07, 1,58 (AMX, J_{AM} = 10, J_{AX} = 6, J_{MX} = 1, CH–CH₂S); 1,99 (s, CH₃–C(5)). ¹³C-NMR (50,4 MHz, CDCl₃): 164,5 (s, C(7)); 133,1, 131,2, 128,5, 127,6 (6 arom. C); 67,1 (s, C(1)); 42,5 (s, C(5)); 28,7 (d, C(4)); 27,5 (t, CH₂S); 11,5 (q, CH₃–C(5)). CI-MS: 234 ([M + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₂H₁₁NS₂ (233,35): C 61,77, H 4,75, N 6,00, S 27,48; gef.: C 61,84, H 4,69, N 5,95, S 27,31.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Ch. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 374.
- [2] D. Obrecht, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1825.
- [3] Ch. Jenny, P. Wipf, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1837.
- [4] P. Wipf, Ch. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1001.
- [5] H. Heimgartner, *Croat. Chem. Acta* **1986**, *59*, 237.
- [6] Ch. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 773.
- [7] Ch. Jenny, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1424.
- [8] V. Ramamurthy, in 'Organic Photochemistry', Ed. A. Padwa, Marcel Dekker, Inc., New York, 1985, Vol. 7, S. 231ff.
- [9] P. de Mayo, L. K. Sydnes, G. Wenska, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 499; *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1549.
- [10] M. Sakamoto, Y. Omote, H. Aoyama, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 396.
- [11] Ch. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 174; K. Dietliker, H. Heimgartner, *ibid.* **1983**, *66*, 262.