

NEUARTIGE CYCLOADDITIONEN VON N-METHYL-N-TRIMETHYLSILYLTHIOBENZAMID

WOLFGANG WALTER *, HANS-WOLFGANG LÜKE und THEO PROLL

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 15. Januar 1979)

Summary

The reaction of *N*-methyl-*N*-trimethylsilylthiobenzamide with diphenylketene or toluenesulfonyl isocyanate does not lead to an insertion product as expected, but to a six-membered heterocyclic compound. Heterocumulenes attack the thiocarbonyl group, which may be due to the presence of the neighbouring trimethylsilyl group. The structures of the products have been determined by spectroscopy.

Zusammenfassung

N-Methyl-*N*-trimethylsilylthiobenzamid reagiert mit Diphenylketen und Toluolsulfonylisocyanat nicht zu einem erwarteten Insertionsprodukt, sondern zu Sechsring-Heterocyclen. Der Angriff der Heterokumulene erfolgt an der Thiocarbonylgruppe, was durch Nachbarschaft mit der Trimethylsilylgruppe erklärt werden kann. Die Strukturen der Produkte wurden durch die spektroskopischen Daten aufgeklärt.

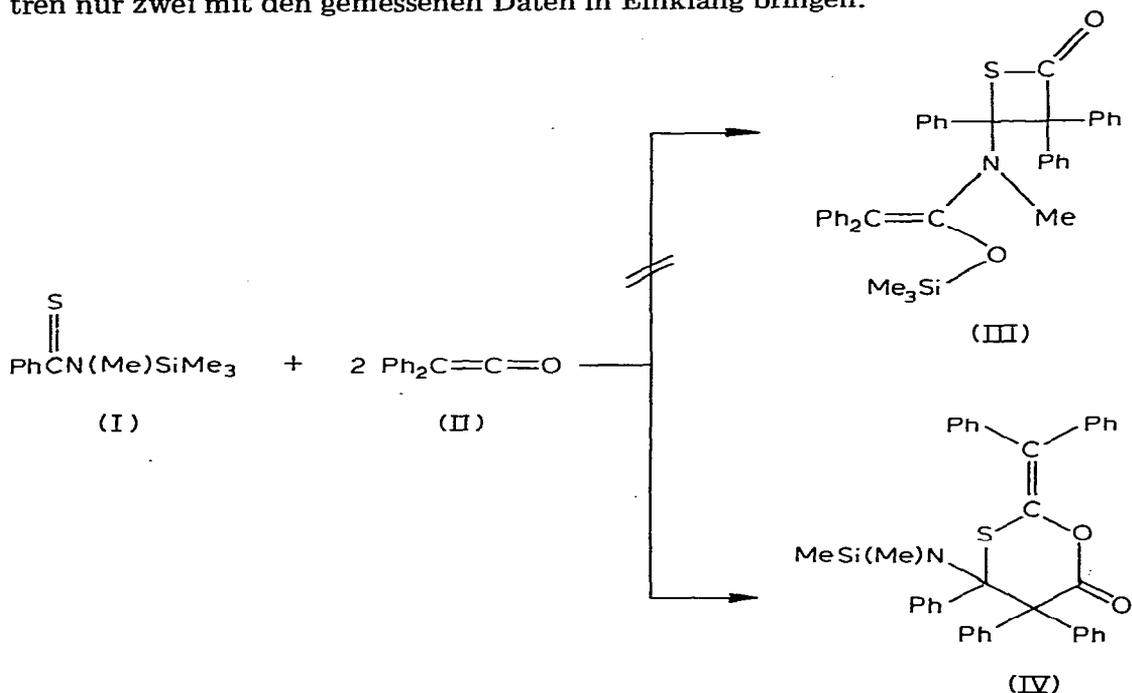
Einleitung

Ein charakteristisches Merkmal der Stickstoff–Silizium-Bindung ist ihr Reaktionsverhalten gegenüber Heterokumulenen. In zahlreichen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Insertionsreaktion gegenüber möglichen Additionsreaktionen bevorzugt ist [1–4]. Im Rahmen unserer Arbeiten über silylierte Thioamide [5–7] untersuchten wir auch die Umsetzung von Diphenylketen und Toluolsulfonylisocyanat mit *N*-Methyl-*N*-trimethylsilylthiobenzamid (I).

Ergebnisse und Diskussion

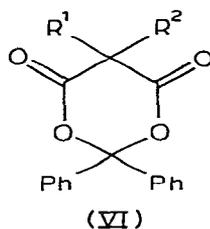
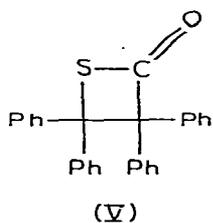
Die Reaktion von I mit Diphenylketen führt unabhängig von den Mengenverhältnissen der Edukte zu einem farblosen 1/2 Addukt, das gegen Hydrolyse

unempfindlich ist. Von den zahlreichen denkbaren Formulierungen für die Struktur lassen sich nach eingehender Prüfung der $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und MS-Spektren nur zwei mit den gemessenen Daten in Einklang bringen.



III kann als Produkt einer Insertion und einer Addition an der Thiocarbonylbindung gesehen werden, IV ist das Produkt einer Cycloaddition und kann nicht über die erwartete Insertionsreaktion gebildet worden sein.

Die endgültige Strukturzuordnung gelang auf Grund von $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopischen Daten. Für die β -Thiolactonkomponente von III sollte die chemische Verschiebung des Carbonylkohlenstoffatoms nahe derjenigen liegen, die für das β -Thiolacton V gefunden wurde [8]; als Vergleichsdaten für IV wurden die Carbonyl-C-Resonanzen der 1,3-Dioxadione VI herangezogen, da für 1,3-Oxathiane keine Werte vorliegen [9]. Der gefundene Wert von $\delta(\text{C}=\text{O})$ 169.4 ppm lässt sich nur mit der Struktur IV vereinbaren.

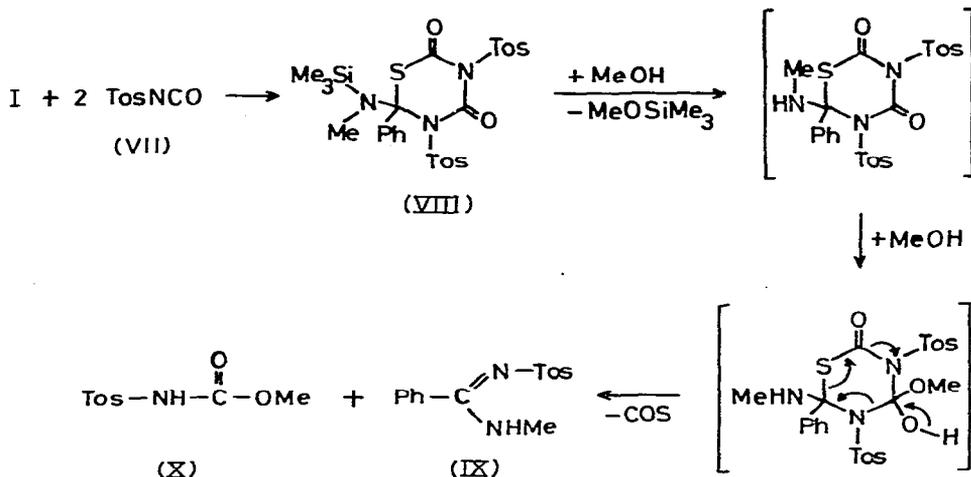


$^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{C}=\text{O})$ 194.5 ppm

$\delta(\text{C}=\text{O})$ 165 – 167 ppm

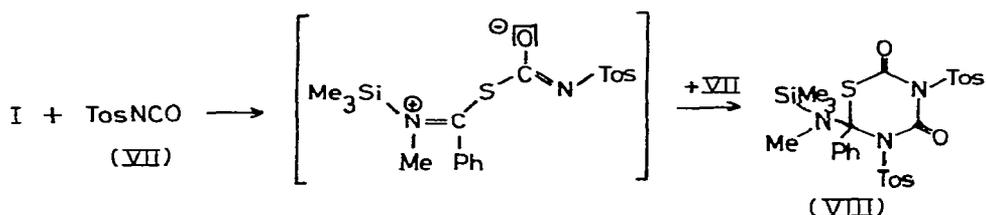
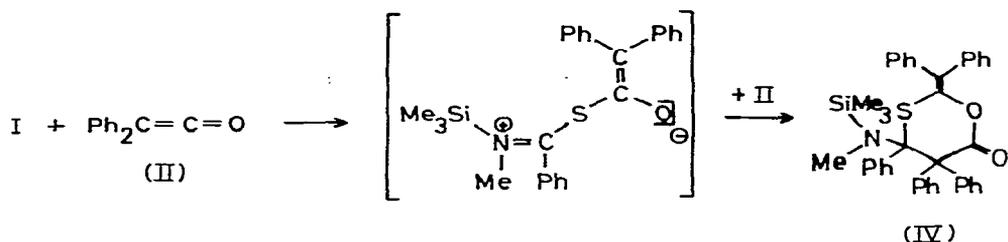
Auch mit *p*-Toluolsulfonylisocyanat VII reagiert I zu einem 1/2 Addukt. Die Verbindung ist jedoch so extrem hydrolyseempfindlich, dass keine befriedigende Analyse erhalten werden konnte. IR- und NMR-spektroskopische Daten

sowie die Produkte der Methanolyse deuten die Bildung des 2H-Tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2,4-dionderivatives (VIII) hin.



IX und X wurden durch Vergleich charakteristischer Daten mit Literaturangaben [10,11] sowie Elementaranalyse identifiziert.

Der Reaktionsverlauf kann in beiden Fällen als Zweistufenprozess mit einer 1,4-dipolaren Zwischenstufe gedeutet werden*.



Die Bildung der Cycloadditionsprodukte VI und VIII weist auf eine Reaktivitätserhöhung der Thiocarbonylgruppe von Thioamiden bei Additionsreaktionen als Folge der Silylierung hin. Zu einer vergleichbaren Aktivierung führen stark elektronegative Substituenten; so haben Friedrich und Zamkanej *N*-Acyl-cyanthioformamide erfolgreich als dienophile Komponente in Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt [13]. Die aktivierende Wirkung der Trimethylsilylgruppe ist auf ihren -M-Effekt zurückzuführen; (d_{π} - p_{π})-Wechselwirkungen [14] führen,

* Vgl. auch die Reaktion von Diphenylketen mit Azomethinen [12].

vor allem im Übergangszustand der Rotation, zu einem erhöhten Doppelbindungscharakter der CS-Bindung. Die Auswirkung dieses Effektes auf die Reaktivität von Thioamiden lässt wegen der einfachen Einführbarkeit der Trimethylsilylgruppe eine Erweiterung der synthetischen Bedeutung dieser Verbindungskategorie erwarten.

Experimenteller Teil

6-(N-Methyl-N-trimethylsilylamino)-2-diphenylmethylen-5,5,6-triphenyl-1,3-oxathian-4-on (IV). 2.5 g (11 mmol) I werden in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Rühren mit 4.3 g (22 mmol) II versetzt. Nach Rühren über Nacht wird eingengt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 94%; Schmp. 453–455 K (farblos); IR (Film) (cm^{-1}): 1760_{ss} (CO), 1258_s, 860_{ss} (SiC_3); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) -0.18 (s, CH_3Si), 3.53 (s, CH_3N), 6.83–7.68 (m, ArH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 0.2 (CSi), 28.5 (CH_3N), 91.2 (C(6)), 169.4 (C(4)), weitere Signale nicht eindeutig zuzuordnen; Gef. C, 76.58; H, 6.15; N, 2.21; S, 5.19. $\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{NO}_2\text{SSi}$ ber.: C, 76.56; H, 6.10; N, 2.29; S, 5.24%; (611.91).

6-(Methyl-N-trimethylsilylamino)-N,N'-ditosyl-2H-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2,4-dion (VIII). 2.2 g (10 mmol) I in 30 ml Ether werden mit 3.0 g (20 mmol) VII in 30 ml Ether versetzt. Dabei kommt es zunächst zu einer Rotfärbung des Reaktionsgemisches. Beim Rühren über Nacht entsteht eine farblose Lösung und ein dichter Niederschlag farbloser, verfilzter Kristalle. Nach Absaugen und Waschen mit Ether wird der Niederschlag aus Chloroform umkristallisiert. Zusätzliches Produkt kann durch Einengen der Mutterlauge erhalten werden. Ausb. 84%; Schmp. wegen extremer Hydrolyseempfindlichkeit nicht bestimmt; IR (CHCl_3) (cm^{-1}): 1745_{ss}, 1600_{ss}; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) -0.15 (s, CH_3Si), 2.43 (s, CH_3Ar), 3.53 (s, CH_3N), 7.15–8.0 (m, ArH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) -1.6 (CSi), 21.0 (CH_3Ar), 38.6 (CH_3N), 95.6 (C(6)), 154.1/164.9 (C(2,4)), weitere Signale nicht eindeutig zuzuordnen.

Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit war keine befriedigende Elementaranalyse zu erhalten. Der Strukturbeweis erfolgt durch Abbau zu IX und X.

Methanolyse von VIII. 500 mg (0.8 mmol) VIII werden in 10 ml Methanol aufgenommen, man engt das Reaktionsgemisch nach kurzem Erwärmen ein. Der Rückstand ist in Ether nur teilweise löslich. Der unlösliche Anteil konnte durch IR-Vergleich als *N-Methyl-N'-tosylbenzamidin* (X) identifiziert werden. Bei dem löslichen Anteil handelte es sich auf Grund der Spektren und des Schmelzpunktes um den *N-Tosylcarbaminsäuremethylester* (IX). Schmp. 364 K; Lit. [10]: 364–365 K; IR (Film, Schmelze) (cm^{-1}): 3240_{ss} (NH), 1760_{ss} (CO), 1455_s, 1350_s, 1230_s, 1165_s, 1087_s, 872_{ss}.

N-Methyl-N'-tosylbenzamidin (X). Schmp. 410–411 K; Lit. [11]: 407 K; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 2.30 (s, CH_3Ar), 2.81 (d, J 5 Hz, CH_3N), 6.56 (s, NH), 6.9–8.0 (m, ArH).

Literatur

1. L. Birkhofer und J. Schramm, *Liebigs Ann. Chem.*, (1977) 760.
2. K. Itoh, J. Matsuda und Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, (1972) 1678.

- 3 I.F. Lutsenko, Yu. I. Baukov, A.S. Kostyuk, N.I. Savelyeva und V.K. Krysina, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 241.
- 4 Y. Yamamoto und H. Kimura, *Chem. Pharm. Bull.*, 24 (1976) 1236.
- 5 W. Walter, H.W. Lüke und J. Voss, *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 1808.
- 6 W. Walter und H.W. Lüke, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 420.
- 7 W. Walter, H.W. Lüke und G. Adiwidjaja, *J. Organometal. Chem.*, 140 (1977) 11.
- 8 M. Ahlers, *Diplomarbeit, Hamburg* 1976.
- 9 P. Äyräs, *Acta Chem. Scand. B*, 30 (1976) 957.
- 10 T. Kodama, *Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi*, 25 (1967) 890; *Chem. Abstr.*, 68 (1968) 95448t.
- 11 G. Kresze, A. Horn, R. Philippson und H. Trede, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 3401.
- 12 E. Schaumann und H. Mrotzek, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 661.
- 13 K. Friedrich und M. Zamkanej, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 2139.
- 14 H. Bock, K. Wittel, M. Vieth und N. Wiberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 109.