

1.4-DIPOLE AUS ENAMINEN UND SCHWEFELKOHLENSTOFF

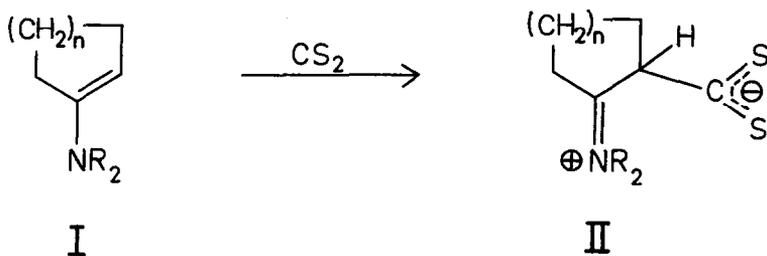
R. Gompper, B. Wetzel und W. Elser

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 18 September 1968; received in UK for publication 27 September 1968)

Keten-S.N-acetale und Ketenaminale reagieren mit Schwefelkohlenstoff unter geeigneten Bedingungen zu Zwitterionen (1.4-Dipolen) (1). Über Umsetzungen von Enaminen mit Schwefelkohlenstoff liegen schon eine Reihe von Untersuchungen vor: Heterocyclische Methylenbasen liefern Dithiocarbonsäuren (2-5), Enamine aus Aldehyden ergeben 3.5-disubstituierte, solche aus Methylketonen 4.6-disubstituierte Dithio- α -pyrone (6-8). Obwohl man nach den Erfahrungen bei den Keten-S.N-acetalen (1) auch bei diesen Reaktionen 1.4-dipolare Zwischenprodukte anzunehmen hat, ist ihr Auftreten bis jetzt nicht nachgewiesen worden.

Setzt man die Enamine I in Acetonitril-Äther bei -30°C mit Schwefelkohlenstoff um, so erhält man die kristallisierten orangen bis roten 1.4-Dipole II in Ausbeuten zwischen 90 und 95%. Sie sind unter Feuchtigkeitsaus-



- a: R = CH₃ ; n = 1
 b: R + R = (CH₂)₄ ; n = 1
 c: R + R = (CH₂)₄ ; n = 2
 d: R + R = (CH₂)₄ ; n = 3

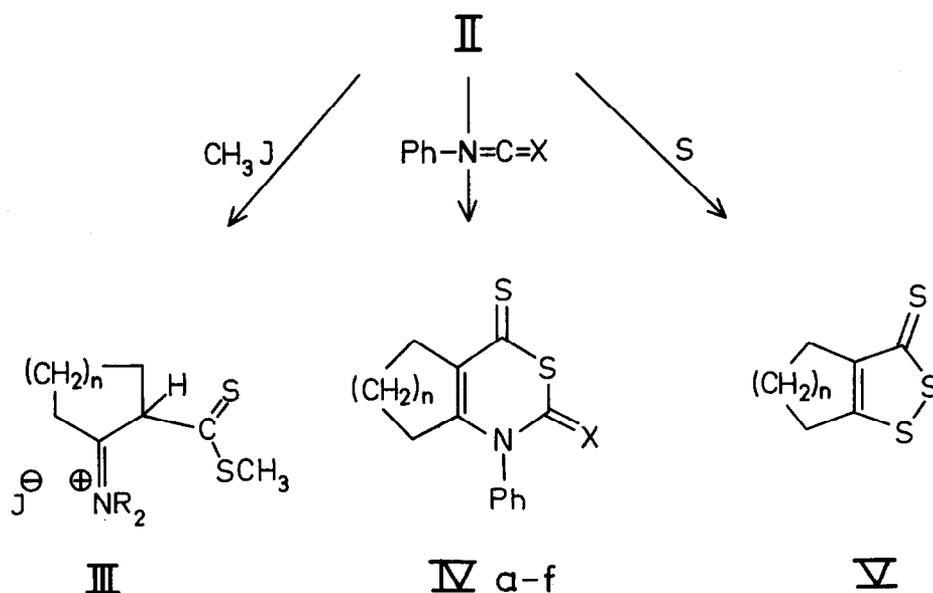
schluß bei 0°C etwa 1 Tag lang haltbar, an der Luft erfolgt rasche Zersetzung.

Die IR-Spektren von II ($\nu_{\text{C=N}}$ 1640-1660 cm^{-1}) und das 60-Mhz-NMR-Spektrum von IIa (in SO_2 bei -40° : C-H Singulett $\tau = 5.3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Dublett $\tau = 6.4$) stehen in Einklang mit der angegebenen Dipolstruktur.

Die Bildungsgeschwindigkeit von II ist stark solvensabhängig:
 $k_{\text{DMF}}/k_{\text{CFCl}_3} = 10^3-10^4$ (bei -60°). Die Aktivierungsparameter (-50° , Aceton-
 $\Delta H^\ddagger \sim 5$ Kcal/Mol $\Delta S^\ddagger \sim -45$ Clausius

CFCl_3 2:3) liegen im Bereich der für synchrone Cycloadditionen gefundenen Werte, obwohl es sich bei der Bildung von II um den ersten Schritt einer zweistufigen polaren Cycloaddition handelt.

Mit Methyljodid reagieren die 1,4-Dipole II schon bei -60° augenblicklich zu den gelben Salzen III (Ausbeuten $> 90\%$; IR: $\nu_{\text{C=N}}$ 1670-1680 cm^{-1}).



$n = 1, X = \text{O}$ (a), S (b), NC_6H_5 (c)

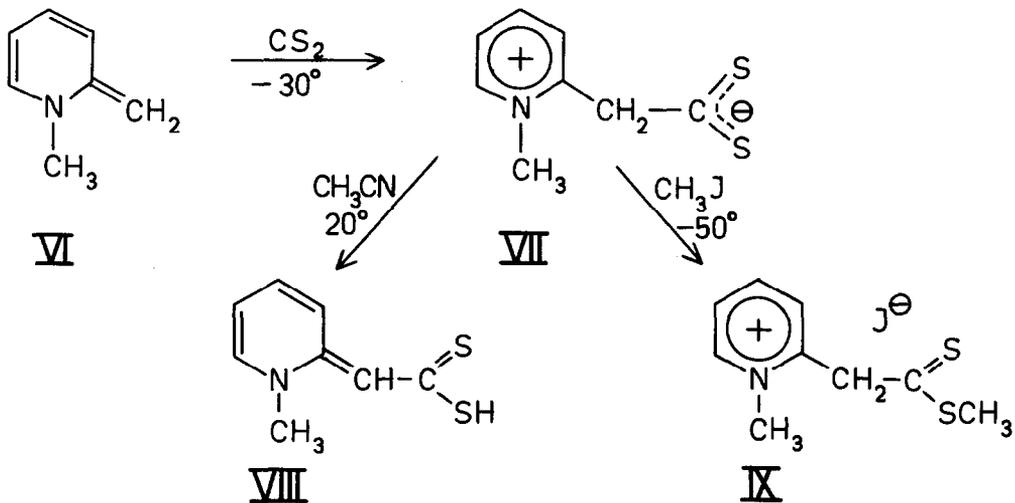
$n = 2, X = \text{S}$ (d), NC_6H_5 (e)

$n = 3, X = \text{S}$ (f)

Die Cycloaddition von Heterokumulenen an II bei -30 bis -20°C in Acetonitril liefert nach Abspaltung von R_2NH aus den nicht faßbaren Primäraddukten die 1.3-Thiazine IV (Schmp.: a 180° , b 206° , c 190° , d 245° , e 199° , f 157°).

Auf Zugabe von Schwefel zu II in Acetonitril bei -30°C erhält man in guten Ausbeuten die Trithione V, die R. Mayer früher durch gemeinsame Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel auf Enamine erhalten hatte (6, 9, 10).

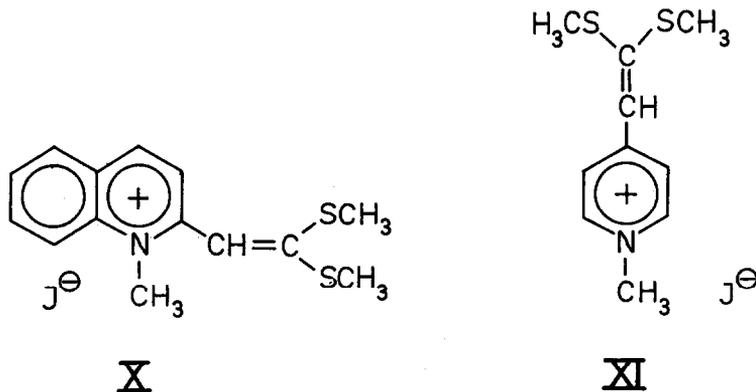
Nachdem nun gezeigt ist, daß Enamine sehr rasch mit Schwefelkohlenstoff zu den 1.4-Dipolen II und diese mit Schwefel zu den Trithionen V reagieren, erscheint es unwahrscheinlich, daß die Trithionbildung aus Enaminen, Schwefelkohlenstoff und Schwefel über Dithiocarbonsäuren verläuft. Zwar ist die Überführung heterocyclischer Methylenbasen in Dithiocarbonsäuren mit Schwefelkohlenstoff beschrieben (6-8) (z.B. VI \rightarrow VIII), doch haben wir gefunden, daß



aus VI und Schwefelkohlenstoff in Acetonitril bei -30°C ein dunkelrotes amorphes Produkt entsteht, dem auf Grund des 60-MHz-NMR-Spektrums (in SO_2 bei -40°C : CH_2 $\tau = 5.1$, NCH_3 $\tau = 5.65$, CH_{Ring} $\tau = 1.2-2.1$) die Dipolstruktur VII zuzuschreiben ist. Bei Raumtemperatur lagert sich VII in polaren Lösungsmitteln rasch zu VIII um (NMR in SO_2 bei -40°C : $=\text{CH}-$ $\tau = 2.7$, NCH_3 $\tau = 5.7$, SH $\tau = 7.5$). VIII läßt sich mit Methyljodid quantitativ in das Salz IX um-

wandeln (Schmp. 163°C; NMR in SO₂ bei -40°C: CH₂ τ = 5.1, NCH₃ τ = 5.65, SCH₃ τ = 7.2, CH_{Ring} τ = 1-2).

Die aus 1-Methyl-2-methylendihydrochinolin und 1-Methyl-4-methylen-dihydropyridin mit Schwefelkohlenstoff in Acetonitril-Äther bei -60°C gebildeten Addukte sind so instabil, daß sie nicht isoliert werden können. Mit Methyljodid setzen sie sich zu den Salzen X (Schmp. 203°C (Zers.)) und XI (Schmp. 172°C (Zers.)) um.



Literatur

- (1) R.Gompper und W.Elser, Angew.Chem. 79, 382 (1967).
- (2) W.Schneider, K.Gärtner und A.Jordan, Ber.dtsch.chem.Ges. 57, 522 (1924).
- (3) W.Schneider, Liebigs Ann.Chem. 438, 115 (1924).
- (4) O.Mumm, H.Hinz und J.Diederichsen, Ber.dtsch.chem.Ges. 72, 2107 (1939).
- (5) E.Rosenhauer, Ber.dtsch.chem.Ges. 57, 1291 (1924).
- (6) R.Mayer und J.Wehl, Angew.Chem. 77, 261 (1965).
- (7) R.Mayer, G.Laban und M.Wirth, Liebigs Ann.Chem. 703, 140 (1967).
- (8) R.Mayer und K.Gewald, Angew.Chem. 79, 298 (1967).
- (9) J.Fabian, K.Gewald und R.Mayer, Angew.Chem. 75, 90 (1963).
- (10) R.Mayer, P.Wittig, J.Fabian und R.Heitmiller, Chem.Ber. 97, 654 (1964).