

1.3-DIPOLARE CYCLOADDITIONEN MIT 1.3.2-OXATHIAZOLIUM-5-OXIDEN.

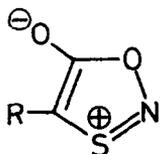
EIN NEUER WEG IN DIE 5-ARYL-ISOTHIAZOL-REIHE.

Hans Gotthardt

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 18 January 1971; received in UK for publication 23 March 1971)

Die aus α -Mercapto-aryl-essigsäuren leicht zugänglichen 1.3.2-Oxathiazolium-5-oxide (1) I zeigen wie die Sydnone (2), Azlactone (3) und Münchnone (4) gegenüber aktiven Dipolarophilen 1.3-dipolare Reaktivität.

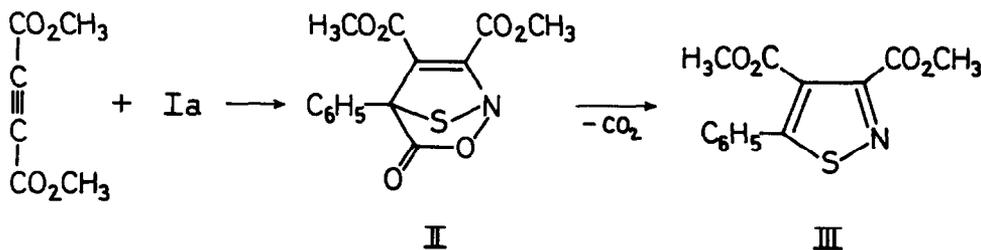


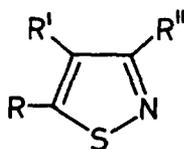
Ia R = C₆H₅

Ib R = 4-CH₃C₆H₄

Ic R = 4-BrC₆H₄

8-Stündiges Erwärmen einer Mischung aus Ia mit 5 Moläquivalenten Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester in Toluol unter CO₂-Schutzgas auf 85-95° ergibt unter Kohlendioxid-Freisetzung 56% 5-Phenyl-isothiazol-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (III, C=O 1729 mit Schulter bei 1747/cm). Das ¹H-NMR-Spektrum (5) zeigt Singuletts bei 6.23, 6.12 (2 OCH₃) und 2.57 τ (C₆H₅). Auch das Massenspektrum (6) ist mit Formel III im Einklang (m⁺/e: 277, 262, 246, 230, 219, 218, 217, 189, 187, 161, 159, 133, 121, 89, 77, 59). Die alkalische Hydrolyse liefert die 5-Phenyl-isothiazol-dicarbonsäure-(3.4) (Zers.-P. 166°), die bei 170° unter Abgabe von 1 Moläquivalent CO₂ in XIII (Schmp. 182-183°) übergeht. Veresterung mit Diazomethan führt schließlich zum Monocarbonester VI.





Formel	R	R'	R''	% Ausbeute	Schmp.
III	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	56 ^a , 68 ^b	70-71°
IV	4-CH ₃ C ₆ H ₄	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	63	121-122°
V	4-BrC ₆ H ₄	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	57	137-138°
VI	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	H	53	58-59°
VII	C ₆ H ₅	H	CO ₂ CH ₃	12	90-91°
VIII	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	43	101.5-102.5°
IX	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	1	
X	4-BrC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	31	119-120°
XI	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	} 44	135-136°
XII	C ₆ H ₅	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅		98-99.5°

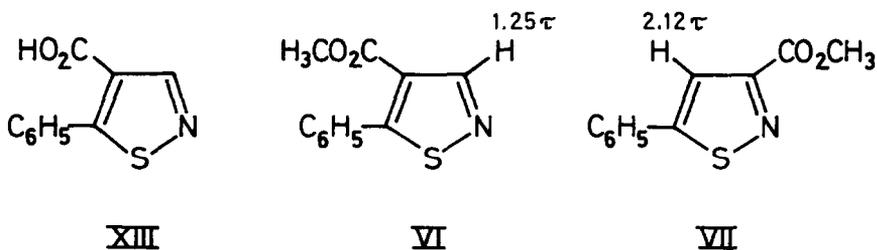
^a Acetylendicarbonsäure-dimethylester als Ausgangsmaterial.

^b Maleinsäure-dimethylester als Ausgangsmaterial.

Wie bei den Cycloadditionen der 1,3-Dithiolium-5-oxide (7) an Alkine (8) nehmen wir auch hier eine bicyclische Zwischenstufe II an, die unter rascher Kohlendioxid-Abgabe in das aromatische Isothiazol-System übergeht. Eine Stütze für II bietet die Isolierbarkeit solcher bicyclischer Primäraddukte aus 1,3-Dithiolium-5-oxiden und Alkenen (9).

Die analogen Reaktionen von Ib und Ic mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester ergeben die kristallinen Isothiazole IV (C=O 1711, 1734/cm) und V (C=O 1712, 1727/cm) (Tabelle).

Mit überschüssigem Propiolsäure-methylester vereinigt sich Ia zu 65% eines 82 : 18 Gemisches isomerer VI (C=O 1720/cm) und VII (C=O 1718, 1734/cm),



die man chromatographisch trennt. Die strukturelle Zuordnung folgt aus den Kernresonanz- und Massenspektren (VI, 3H s 1.25 τ , m^+/e : 219, 204, 189, 188, 161, 160, 159, 133, 129, 121, 89, 77; VII, 4H s 2.12 τ , m^+/e : 219, 188, 161, 160, 134, 121, 116, 89, 77).

Auch die aktivierte olefinische Doppelbindung wird vom mesoionisch-aromatischen System I unter Kohlendioxid- und Wasserstoffabspaltung aufgenommen; die Natur des Wasserstoffakzeptors ist noch unbekannt. So setzt sich Ia bei 60° mit überschüssigem Maleinsäure-dimethylester zu 68% III um. Mit Styrol vereinigt sich Ia bei 60° zu 43% VIII; δ 2.80 (2 C_6H_5), δ 1.62 τ (3H). Daneben zeigt das Gaschromatogramm noch 1% des Stellungsisomeren IX. Analog stellt man aus Ic und Styrol X (Phenyl δ 2.80, 3H s 1.65 τ) dar. Zimtsäure-methylester addiert Ia in beiden Orientierungen zu XI (C=O 1736/cm; OCH_3 s 6.27, 2 C_6H_5 δ 2.81 τ) und XII (C=O 1724/cm; OCH_3 s 6.41, 2 C_6H_5 δ 2.60 τ). Auch hier bestätigen die Massenspektren die getroffene Zuordnung (XI, m^+/e : 295, 264, 262, 237, 236, 235, 210, 208, 204, 203, 190, 178, 165, 121, 89, 77; XII, m^+/e : 295, 280, 264, 237, 133, 129, 121, 89, 77).

Alle beschriebenen Verbindungen lieferten korrekte Elementaranalysen.

LITERATUR

1. H. Gotthardt, Tetrahedron Letters, vorstehend.
2. R. Huisgen, H. Gotthardt und R. Grashey, Chem.Ber. 101, 536 (1968).
3. H. Gotthardt, R. Huisgen und H.O. Bayer, J.Amer.Chem.Soc. 92, 4340 (1970).
H.O. Bayer, H. Gotthardt und R. Huisgen, Chem.Ber. 102, 2356 (1970).

4. R. Huisgen, H. Gotthardt, H.O. Bayer und F.C. Schaefer, Chem.Ber. 103, 2611 (1970).
5. Die ^1H -NMR-Spektren wurden in CCl_4 mit internem TMS-Standard auf einem Varian A 60-Gerät bei 60 MHz aufgenommen.
6. Die Massenspektren wurden bei einer Elektronenenergie von 50 eV mit einem Atlas- CH_4 -Gerät aufgenommen. Wir danken Herrn Dr. J. Müller, Technische Universität München, für die Aufnahme der Spektren.
7. H. Gotthardt und B. Christl, Tetrahedron Letters 1968, 4743.
8. H. Gotthardt und B. Christl, Tetrahedron Letters 1968, 4747.
9. H. Gotthardt und B. Christl, Tetrahedron Letters 1968, 4751.