

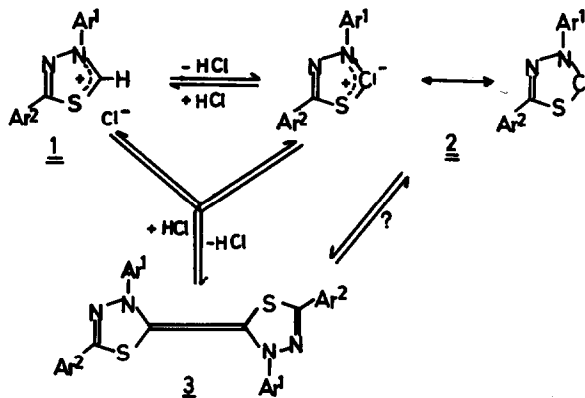
Über die HOMOLYSE HETEROCYCLISCH TETRASUBSTITUIERTER ÄTHYLENE vom Typ der
2.2'-Bi-(3,5-diaryl-1,3,4-thiadiazoline)

G. SCHEROWSKY

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Germany

(Received in Germany 14 March 1974; received in UK for publication 8 April 1974)

Im Rahmen unserer Untersuchungen resonanzstabilisierter heterocyclischer Ylid ↔ CARBEN Spezies hatten wir beobachtet, dass die stark CH-aciden 3,5-Diaryl-1,3,4-thiadiazoliumsalze 1¹⁾ in Chloroform oder Benzol beim Erwärmen unter Abdissoziation des aciden Protons ein Gleichgewicht mit den Carben-dimeren 3 bilden²⁾.

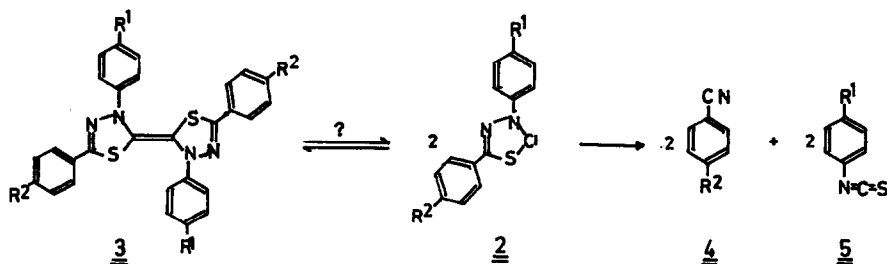


Die leichte Protolyse von 1 lässt auf eine Stabilisierung von 2 schliessen. Es ergab sich die Frage, ob auch zwischen 2 und 3 ein Gleichgewicht existiert. Um dies zu prüfen, wurden Kreuzungsexperimente mit verschiedenen substituierten Dimeren 3 unter Ausschluss von Elektrophilen wie 1, HCl o.Ä. durchgeführt.

Die thermische Dissoziation von Olefinen in Carbene ist von mehreren Arbeitsgruppen untersucht worden³⁾.

Bisher konnte durch Kreuzungsexperimente nur in einem Falle das gekreuzte Dimere im Gemisch massenspektroskopisch nachgewiesen werden⁴⁾.

Erhitzt man die Dimeren 3 in Benzol unter Stickstoff, so zerfallen sie bei 40 - 80°C je nach Art der Substituenten R¹ bzw. R² innerhalb von 10 min und 8 Stunden in die entsprechenden Benzonitrile 4 und Arylisothiocyanate 5. Donatorsubstituenten (R¹, R² = CH₃, OCH₃) erleichtern den Zerfall, Acceptoren (R¹ = NO₂, Cl, Br) hingegen stabilisieren das Dimere.



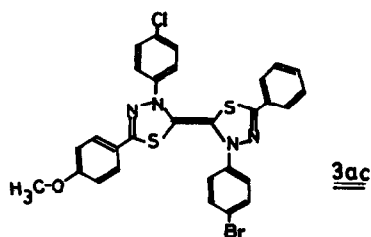
Es war zu prüfen, ob dieser leichte Zerfall der Dimeren 3 mit einer Homolyse der mittleren C=C-Doppelbindung beginnt und über die Zwischenstufe einer stabilisierten Carbenspezies (2) verläuft (die dann in die Endprodukte zerfällt) oder ob das Dimere in einer komplexen Fragmentierung unmittelbar in die Endprodukte übergeht.

Ist dem beobachteten Zerfall ein temperaturabhängiges Gleichgewicht

Dimeres \rightleftharpoons 2 Carbene vorgelagert, so sollten Gemische verschiedenartig substituierter Dimere durch kurzzeitiges Erhitzen zu Kreuzungsprodukten führen.

Wir führten mit einer Reihe von Dimeren Kreuzungsversuche durch. Als geeignetes Dimerenpaar erwiesen sich 3a (R¹=Br, R²=H) und 3b (R¹=Br, R²=OCH₃)²⁾, sowie 3a und 3c (R¹=Cl, R²=OCH₃; Schmp.: 114°C - UV(Benzol $\lambda_{\max}(\log \epsilon) = 445(3.87), 370 \text{ nm}(4.31)$). - ¹H-NMR(C₆D₆): $\tau = 2.56, 3.41(A_2B_2, J=9 \text{ Hz}; 8 \text{ H}), 2.87(s; 8 \text{ H}), 6.81(s; 6 \text{ H})$. 3a - 3c haben eine ähnliche Lebensdauer (40 - 50 min) in siedendem Benzol unter Stickstoff und sehr unterschiedliche R_p-Werte im DC.

Nach 20 min Erhitzen enthält ein Gemisch von 3a und 3c etwa 10% des gekreuzten Dimeren 3ac, das durch Chromatographie an Kieselgel (Äther:Petroläther = 30:70, unter Stickstoffdest.) bei weitgehendem Luft- und Lichtausschluß isoliert wurde. Daneben erhielt man die Spaltprodukte Benzonitril (35%), 4-Methoxy-benzonitril (28%) sowie ein Gemisch von 4-Chlor- und 4-Bromphenylisothiocyanat.

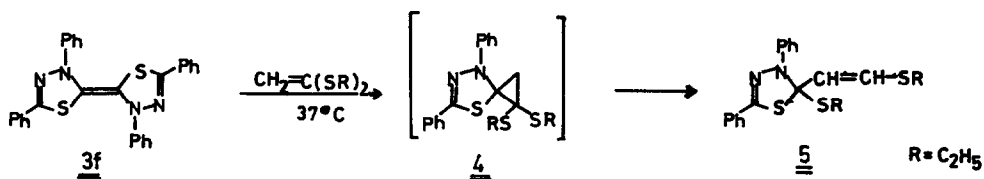


Schmp. 117°C, UV(Benzol) λ_{\max} (log ϵ) 446(3.81)
 365 (4.10). - $^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: τ = 2.58, 2.92
 (A_2B_2 , J = 9 Hz; 4 H), 2.59, 2.88 (A_2B_2 , J =
 9 Hz; 4 H), 2.60, 3.40 (A_2B_2 , J = 9 Hz; 4 H),
 2.45-2.67 (m; 2 H), 2.78 - 2.83 (m; 3 H),
 6.97 (s; OCH_3)

MS(70eV) m/e = 215/213 (62%), 169(76%), 157/155(8%), 133(64%), 111(18%),
 103(100%).

Zur Absicherung der Struktur wurde $\underline{3ac}$ unabhängig synthetisiert durch Deprotonierung eines Äquimol.Gemisches von $\underline{1a}$ und $\underline{1c}$ in CH_2Cl_2 mittels Hünigbase und anschließende Chromatographie der gebildeten β Dimeren unter Inertgasschutz. Das so erhaltene $\underline{3ac}$ war in den analytischen und spektralen Daten identisch mit dem aus der Kreuzung erhaltenen $\underline{3ag}$. In gleicher Weise wurde das gekreuzte Dimere $\underline{3ab}$ (8%) aus $\underline{3a}$ und $\underline{3b}$ durch Kreuzung und aus $\underline{1a}$ und $\underline{1b}$ durch Deprotonierung (17%) erhalten. Schmp. 124°C, UV(Benzol) λ_{\max} 455 sh, 345 sh nm. Eine Katalyse der Dimerenkreuzung durch Elektrophile wie HCl, noch vorhandene Salze $\underline{1a}$ - $\underline{1c}$ oder durch das Hydrochlorid der zur Deprotonierung verwendeten Hünigbase ist ausgeschlossen, da die Dimeren aus den Salzen $\underline{1a}$ - \underline{c} mit überschüssiger Hünigbase in CH_2Cl_2 in Lösung erzeugt und durch Übersättigen der Lösung durch Zusatz von Äthanol auskristallisiert und aus CH_2Cl_2 + Äthanol anschließend bis zur Schmelzpunktskonstanz umgelöst wurden.

Die Bereitschaft der Dimeren $\underline{3}$ zur Homolyse der mittelständigen Doppelbindung ist abhängig von der Art der Substituenten. Kreuzungsversuche mit den nitrosubstituierten Dimeren $\underline{3d}$ ($\text{R}^1=\text{NO}_2, \text{R}^2=\text{H}$) und $\underline{3e}$ ($\text{R}^1=\text{NO}_2, \text{R}^2=\text{OCH}_3$) waren erfolglos. Bei ihnen konnten nach 8-stündigem Sieden in Benzol unter DC-Kontrolle nur die Spaltprodukte nachgewiesen und isoliert werden. (Benzonitril (76%), 4-Methoxybenzitril (65%) und 4-Nitrophenylisothiocyanat (82%). Führt man die thermische Dissoziation des unsubstituierten Dimeren $\underline{3f}$ ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$) in Gegenwart von Ketenthioacetal durch, so werden keine Spaltprodukte gebildet, sondern es wird in 60% Ausbeute $\underline{5}$ isoliert.



$\underline{5}$: $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4) \tau = 2.2\text{--}2.3(\text{m}; 2 \text{ H}), 2.61\text{--}2.87(\text{m}; 7 \text{ H}), 3.02, 3.90(\text{AB}, J = 9 \text{ Hz}, 2\text{H}), 7.20(\text{q}, J = 7 \text{ Hz}; \text{CH}_2), 7.32(\text{q}, J = 7 \text{ Hz}; \text{CH}_2), 8.63(\text{t}, J = 7 \text{ Hz}, \text{CH}_3), 8.85 (\text{t}, J = 7 \text{ Hz}, \text{CH}_3)$. - MS(26 eV) $m/e = 386(100\%, \text{M}^+), 357, 325, 295(69\%), 195, 135, 103$.

Wir sehen $\underline{5}$ als Abfangprodukt des durch Homolyse von $\underline{3f}$ gebildeten schwach elektrophilen Carbens mit dem elektronenreichen Thioketal an. Der als 2+1 Cycloaddukt erwartete Spirobicyclus $\underline{4}$ öffnet sich offenbar leicht an der durch 4 Heteroatome belasteten Einfachbindung des Dreiringes unter Umlagerung zu $\underline{5}$. Für den schwach elektrophilen Charakter der Dimerenhälfte und die relativ geringe Elektronendichte der Dimerendoppelbindung spricht, dass keine Reaktion der Dimeren bzw. ihrer Carben-Hälften mit den bei der thermischen Spaltung entstehenden Arylisothiocyanaten eintritt, wie sie bei elektronenreichen Olefinen beobachtet werden^{5,6}.

Literaturverzeichnis und Anmerkungen

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- 1) G.Scherowsky, Tetrahedron Letters 1972, 3169.
- 2) G.Scherowsky, Chem.Ber.107 (1974), im Druck
- 3) W.Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press New York 1971, S.62
- 4) J.J.Vorsanger, Bull.Soc.Chim. 1968, 971
- 5) M.Regitz, J.Hocker, W.Schlössler, B.Weber und A.Liedhegener, Liebigs Ann.Chem. 748, 1(1971).
- 6) A.Takanuizawa, K.Hirai und S.Matsumoto, Tetrahedron Letters 1968, 4027.