

DER REAKTION VON CYCLOPROPENONEN MIT AZOMETHINEN III

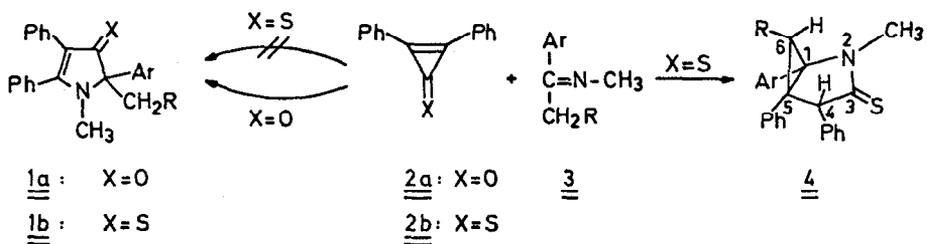
DIPHENYLCYCLOPROPENTHION UND KETIMINE

Theophil Eicher und Josef L. Weber

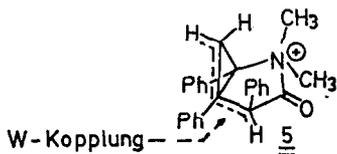
Institut für Organische Chemie der Universität D 8700 Würzburg

(Received in UK 28 July 1974; accepted for publication 8 August 1974)

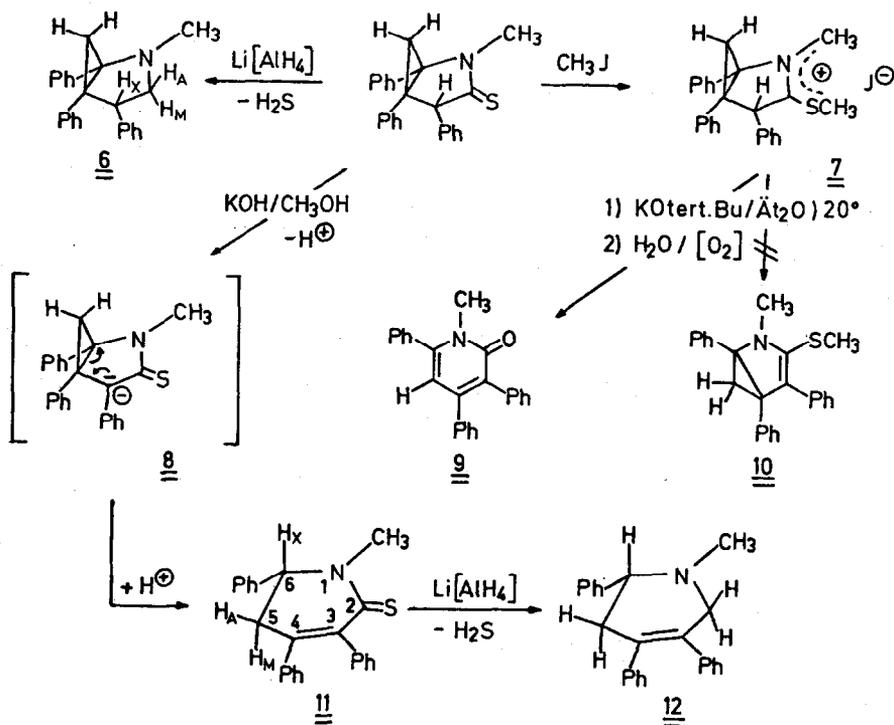
Wie bereits berichtet¹⁾, reagiert Diphenylcyclopropenon (2a) mit den Ketiminen 3 über die C¹/C³-Bindung unter (2+3)-Cycloaddition zu den 1-Methyl-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin-4-onen 1a. Setzt man nun Diphenylcyclopropenthion (2b) mit den Ketiminen 3 um (molares Verhältnis 1:1, Äthanol als Solvens, 20°C/1-2 h), so entstehen nicht die analogen Δ^2 -Pyrrolin-4-thione 1b, sondern die bicyclischen Thioamide 4 (2-Aza-1-aryl-4.5-diphenyl-bicyclo[3.1.0]hexan-3-thione). Deren Konstitution geht aus ihren Spektraldaten (siehe Tab.) und den nachfolgenden, an 4a exemplifizierten chemischen Abwandlungen hervor; die Konfiguration an C⁴ ergibt der Vergleich mit den aus Enaminen und 2a gebildeten Bicyclen²⁾ (z.B. 5: Cyclopropan-CH₂-AB im ¹H-NMR mit J_{AB} = 5.5 Hz - W-Kopplung von C⁴-H mit C⁶-H; dagegen 4a: Cyclopropan-CH₂-AB im ¹H-NMR mit J_{AB} = 5.5 Hz, keine W-Kopplung von C⁴-H mit C⁶-H).



3/4 a : Ar=Ph, R=H
 b : Ar=Ph, R=CH₃
 c : Ar=p-Tolyl, R=H



Umsetzungen von 4a erfolgen entweder unter Erhalt der bicyclischen Struktur oder unter Öffnung der Dreiringbindung C¹/C⁵ zu Sechsringheterocyclen. So wird 4a durch Li[AlH₄] glatt zum Amin 6 entschweifelt, während mit CH₃J Alkylierung der Thioamidfunktion zum Kation 7 eintritt. Letzteres wird durch K-tert.-Butanolat nicht in das erwartete bicyclische S.N-Acetal 10, sondern unter zusätzlicher Oxidation in N-Methyl-3.4.6-triphenyl-pyridon-2 (9) umgewandelt, das durch unabhängige Synthese gesichert ist³⁾.



Hingegen erfolgt mit KOH in Methanol - vermutlich über eine Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung des Anions 8⁴⁾ - quantitative Isomerisierung von 4a zum gelben N-Methyl-5.6-dihydro-pyridin-2-thion 11, dessen Konstitution u.a. aus dem charakteristischen Dreispin-AMX-System seiner C⁵/C⁶-Protonen hervorgeht (siehe Tab.). Das Thioamid 11 kann - wie oben mit Li[AlH₄] - zum N-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridinderivat 12 reduziert werden, dessen ¹H-NMR-Spektrum analog dem nicht phenylsubstituierten Grundkörper⁵⁾ strukturiert ist.

T a b e l l e

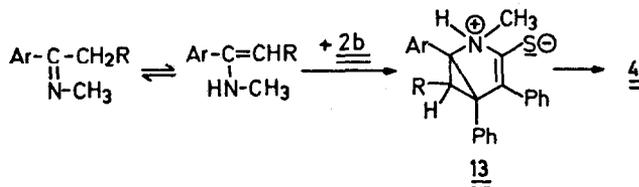
Produkte 4a-c, 6, 7, 11, 12

Nr.	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS _{int.} , τ)
<u>4a</u>	70	191 - 192 (Äthanol)	2.54-3.12 (m, 15H, Ph), 5.02 (s, 1H, Benzyl-H), 6.74 (s, 3H, NCH ₃), 7.96, 8.56 (d, 1H, J = 5.5 Hz, CH ₂ -AB)
<u>4b</u>	53	185 - 187 (Äthanol)	2.18-3.16 (m, 15H, Ph), 5.00 (s, 1H, Benzyl-H), 6.72 (s, 3H, NCH ₃), 7.38 (q, 1H, J = 7 Hz, CH-CH ₃), 8.72 (d, 3H, J = 7 Hz, CH-CH ₃)
<u>4c</u>	74	187-188 (i-Propylalkohol)	2.62-3.18 (m, 14H, Ph + p-Tolyl-H), 5.06 (s, 1H, Benzyl-H), 6.80 (s, 3H, NCH ₃), 7.76 (s, 3H, p-Tolyl- CH ₃), 8.04, 8.61 (d, 1H, J = 5.5 Hz, CH ₂ -AB)
<u>6</u>	93	77-78 (n-Hexan)	2.53-3.17 (m, 15H, Ph), AMX-System 5.96 (1H, H _X), 6.49 (1H, H _M), 7.74 (1H, H _A) mit J _{MX} = 4.85 Hz, J _{AM} = 6.20 Hz, J _{AX} = 7.00 Hz, 7.78 (s, 3H, NCH ₃), 8.08, 8.41 (d, 1H, J = 6.5 Hz, Dreiring-CH ₂ -AB)
<u>7^x</u>	100	155 (Zers.) (Aceton)	3.08-3.78 (m, 15H, Ph), 4.70 (s, 1H, Benzyl-H), 7.04 (d, 3H, J = 1.5 Hz, NCH ₃), 8.04 (s, 3H, SCH ₃), 8.24, 8.65 (d, 1H, J _{AB} = 7.5 Hz, CH ₂ -AB)
<u>11</u>	100	157-158 (Methanol)	2.43-3.43 (m, 15H, PH), 6.33 (s, 3H, NCH ₃), AMX- System 4.98 (1H, H _X), 6.28 (1H, H _M), 7.09 (1H, H _A) mit J _{AX} = 2.3 Hz, J _{MX} = 7.2 Hz, J _{AM} = 17.2 Hz
<u>12</u>	97	117-118 (Äthanol/Hexan 3:1)	2.45-3.21 (m, 15H, Ph), 5-Spinsystem ⁵⁾ aus zwei kom- plexen Multipletts bei 6.04-6.89 (3H) und 7.09-7.35 (2H), 7.84 (s, 3H, NCH ₃)

^x) NMR-Spektrum gemessen in CF₃COOH mit TMS_{ext.}

Für den Bildungsmechanismus der bicyclischen Thioamide 4 ergibt sich somit, daß Diphenylcyclopropenthion (2b) im Gegensatz zu seinem Sauerstoffanalogon 2a mit den Ketiminen nicht über die Azomethinform, sondern über die tautomere Enaminform⁶⁾ reagiert. Dabei sollte sich - in Analogie zur Reaktionsweise von 2a/2b mit Enaminen^{2,7)} - primär das bicyclische Betain 13 bilden und

sich nachfolgend durch prototrope Umlagerung zum Thioamid 4 stabilisieren.



Die damit evidente Reaktivitätsdifferenz zwischen Cyclopropenon - und Cyclopropenthionsystem ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

- 1) Th.Eicher und J.L.Weber, Tetrahedron Lett. 1974, 1381.
- 2) Th.Eicher und S.Böhm, Tetrahedron Lett. 1972, 2603; Chem.Ber. 107, 2186 (1974).
- 3) Th.Eicher, E.v.Angerer und A.Hansen, Liebigs Ann.Chem. 746, 102 (1971).
- 4) Zur Acidität von Thioamiden siehe W.Walter, H.-W.Meyer und A.Lehmann, Liebigs Ann.Chem. 1974, 765.
- 5) J.N.Shoolery, Disc.Farad.Soc. 34, 104 (1962).
- 6) Zur Imin-Enamin-Tautomerie siehe H.Ahlbrecht, J.Blecher, H.Hanisch, G.Papke und M.Th.Reiner, Tetrahedron 29, 3079 (1973).
- 7) Th.Eicher und S.Böhm, Tetrahedron Lett. 1972, 3965; Chem.Ber. 107, 2238 (1974).