

RINGÖFFNENDE CYCLOADDITIONEN, III ¹⁾: REAKTION VON
 IMINO-DITHIAZOLEN MIT OLEFINEN ZU THIAZOLIDINEN

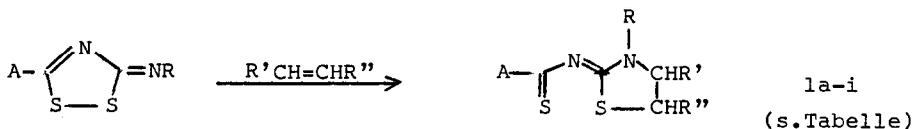
*
 J. Goerdeler und H.W. Linden

Organisch-Chemisches Institut der Universität

Bonn

(Received in Germany 4 August 1975; received in UK for publication 19 August 1975)

Es wurde früher gezeigt, dass Imino-1.2.4-dithiazole mit Heterocumulenen 1,2,3,4), aktiven Alkinen ⁴⁾ und Nitrilen ⁵⁾ unter Öffnung des Dithiazol-Ringes und Bildung eines neuen fünfgliedrigen Ringes thermisch reagieren. Uns interessierte die Frage, ob auch Verbindungen mit sp²-Hybrid-C-Atomen sich entsprechend umsetzen. Es wurde gefunden, dass in der Tat elektronenarme Olefine hierzu befähigt sind; z.B. beobachteten wir folgende Umsetzungen:



Man gelangt so in fast quantitativer Ausbeute zu Derivaten des Thiazolidins. Zur Ausführung werden 0,01 Mol des Imino-dithiazols in 15-20 ml Olefin suspendiert und 3 Stunden bei 60-90° unter Schutzgas gerührt. Dabei löst sich das Imin nach kurzer Zeit auf. Man zieht nach Reaktionsende die niedrig siedenden Olefine i.Vak. ab. Wurden hochsiedende eingesetzt, gibt man zu dem Ansatz 50-60 ml Diisopropyläther und lässt unter Kühlung kristallisieren. Zum Umkristallisieren ist Äthanol geeignet.

Die Reaktionen erfordern drastischere Bedingungen als z.B. die analogen Umsetzungen mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten. Rückspaltungen wurden hier, anders als bei jenen, nicht beobachtet.

Keine Reaktion gingen unter vergleichbaren Bedingungen ein:

1-Hepten, Norbornadien, Äthyl-vinyläther, Benzyliden-N-isopropylamin.

Die Struktur der Verbindungen 1, insbesondere das Vorhandensein der Thioacylimino-Gruppe, schliessen wir aus spektroskopischen Daten.

Die IR-Spektren sämtlicher Verbindungen 1 besitzen eine starke bis sehr starke Absorption bei $1465-1500\text{ cm}^{-1}$ (CHCl_3), die ähnlich auch bei den Heterocumulen-Addukten schon früher²⁾ gefunden wurde. Zusätzlich ist charakteristisch eine ebenfalls starke bis sehr starke Bande bei $1515-1560\text{ cm}^{-1}$ (oft mit Schultern).

Die NMR-Spektren sind charakterisiert durch die starke Verschiedenheit der Alkyl-Signale der Alkyl_2N -Gruppe, besonders bei den Isopropyl-amino-Verbindungen 1d,e, die auch stets bei entsprechenden Heterocumulen-Addukten festgestellt wurde (die Ausgangsbasen zeigen diese Verschiedenheit nicht). Neu ist hier, dass eines der beiden Isopropyl-Signale nochmals aufgespalten ist, z.B. zeigt 1e für die CH_3 -CH-Gruppen die folgenden 3 Signale in CDCl_3 : δ 1,22 D (6H), 1,42 D (3H), 1,48 D (3H). Es ist möglich, dass dieses mit der Chiralität der Verbindungen zusammenhängt.

Besondere Erwähnung verdient, dass Maleinsäure- und Fumarsäure-ester sich stereospezifisch und praktisch quantitativ addieren: In beiden Fällen wurde auf Dünnschicht-Platten keine Beimengung des anderen Stereoisomeren festgestellt. Das gibt erstmalig Hinweise auf einen Synchron-Mechanismus der thermischen ringöffnenden Cycloaddition.

Interessant ist ferner, dass Acrylnitril und α -Methylacrylnitril mit ihrer C=C-Bindung, nicht C \equiv N-Bindung (jedenfalls im Endeffekt) reagieren. Die Produkte haben scharfe IR-Banden bei 2220 cm^{-1} .

Die Additionsrichtung der monosubstituierten Olefine ist nicht streng bewiesen, sie wird nur aus den Polaritäten der Komponenten gefolgert. Insofern besteht bei den Strukturformeln noch eine gewisse Unsicherheit.

Tabelle: 2-Thioacylimino- thiazolidine (1)

l	A	R	R'	R''	Charakteristik a)
a	Mesityl	Ph	H	$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	Feinkristall. schwachrosa Pulver Fp 120° (Sintern bei ca. 110°)
b	Me ₂ N	CH ₃	H	$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	Farblose Balken, Fp. 145°
c	Me ₂ N	CH ₃	H	C≡N	Farblose Nadeln, Fp. 162° (Zers.)
d	i-Pr ₂ N	CH ₃	H	$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	Farblose Blättchen, Fp. 105°
e	i-Pr ₂ N	CH ₃	H	C≡N	Farblose Balken, Fp. 112°
f	Ph ₂ N	Ph	H	$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	Gelbe Blättchen, Fp. 208° (Zers.)
g	Ph ₂ N	Ph	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ b)	Gelbe Nadeln, Fp. 188° (Zers.)
h	Ph ₂ N	Ph	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ c)	Zitronengelbe Blättchen Fp. 156°
i	Ph ₂ N	Ph	H	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	Blassgelbe Nadeln, Fp. 221° (Zers.)

a) Von allen Verbindungen liegen zutreffende Elementaranalysen und in den meisten Fällen Mol-Massenbestimmungen vor.- Die Schmelzpunkte wurden im Kapillarrohr, die Zersetzungspunkte auf einer Kofler-Heizbank 3 Sek. nach dem Aufstreuen bestimmt.

b) cis-Verbindung

c) trans-Verbindung

Literatur:

- 1) 2. Mitteilung: J.Goerdeler, W. Kunnes und F.M.Panshiri,
Chem. Ber., im Druck
- 2) J. Goerdeler und J. Ulmen, Chem. Ber. 105, 1568 (1972);
Vortrag 4 th International Congress of Heterocyclic Chemistry,
Salt Lake City 1973
- 3) J.E. Oliver und J.B. Stokes, Intern. J. Sulfur Chem. Part A,
105 (1972)
- 4) J.E. Oliver und R.T. Brown, J.Org. Chem. 39, 2228 (1974)
- 5) J.E. Oliver und A.B. De Milo, J.Org. Chem. 39, 2225 (1974)