

KONKURRENZ ZWISCHEN 1,2- UND 1,3-RINGÖFFNUNG IN DER UMSETZUNG VON
3-DIMETHYLAMINO-2-PHENYL-2H-AZIRINEN MIT KOHLENSTOFFDISULFID ¹⁾

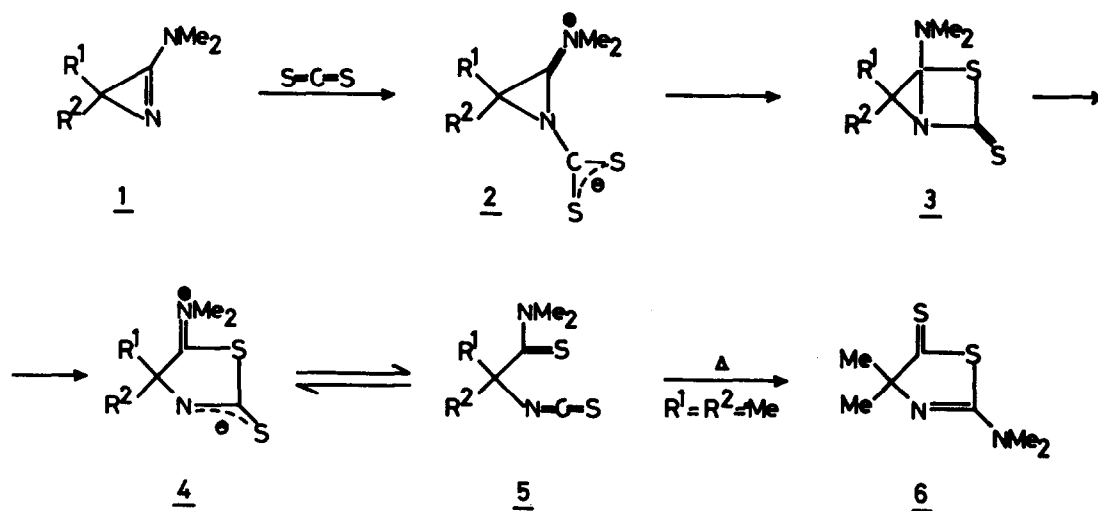
Ernst Schaumann ⁺), Susanne Grabley, Klaus-Dieter Seidel und Erwin Kausch

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

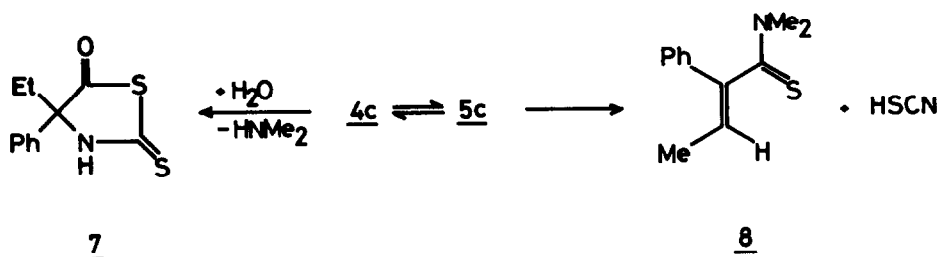
(Received in Germany 15 February 1977; received in UK for publication 9
March 1977)

3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin (1a) reagiert mit Kohlenstoffdisulfid selektiv unter Öffnung der 1,3-Bindung zum Dipol 4a, der sich in Lösung reversibel in das Valenztautomere 5a umlagert. ^{2,3)} Beim Erwärmen geht 5a allmählich in 6a über, ist aber stabil genug, um vielfältig in Heterocyclen-Synthesen ausgenutzt zu werden. ^{3,4)}



1-6a: $R^1 = R^2 = Me$
b: $R^1 = Me, R^2 = Ph$
c: $R^1 = Et, R^2 = Ph$

Im Gegensatz zu 1a tritt in der jetzt untersuchten Umsetzung von Kohlenstoffdisulfid mit den 2-Phenyl-substituierten Azirinen 1b, c ⁵⁾ die 1,3-Bindungsöffnung in den Hintergrund. So läßt sich in den Ansätzen IR-spektroskopisch nur ein geringer Anteil an Isothiocyanat 5 nachweisen, und die chromatographische Aufarbeitung ergibt am Beispiel der Umsetzung von 1c nur geringe Ausbeuten an 7 (Ausb. 3%, Schmp. 122-123°C ;



IR (KBr): 3400, 3275 (NH), 1710 cm^{-1} (CO); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.07$ (t, CH_3), 2.33 (q, CH_2), 7.44 (s, Ph), dem Hydrolyseprodukt von 4c, und des Thioamids 8 (Ausb. 2%, Schmp. 128-130°C; IR (KBr): 1520 (Thioamid-B-Bande ⁶); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.79$ (d, C- CH_3), 3.16 und 3.54 (s, s, N- CH_3), 6.0 (q, = CH), 7.34 (m, Ph); dessen Bildung sich durch Retro-En-Reaktion von 5c verstehen läßt.

Als Hauptprodukte der Umsetzungen von 1b, c werden jeweils zwei isomere 1:1-Addukte der Reaktanden isoliert, für die die Strukturen 2 - 6 nach den spektroskopischen Daten (Tab.) ausscheiden. Wir ordnen den Verbindungen die Struktur von 1,3-Thiazin-2-thion-Derivaten 11a, b bzw. von 4-Dimethylamino-3-thiazolin-2-thionen 12a, b zu. Die Bildung dieser Heterocyclen läßt sich verstehen, wenn man im Anschluß an die Bildung des Primär-Dipols 2 1,2-Ringöffnung zum Dipol 9 annimmt. Durch Protonenwanderung entsteht aus 9 das konjugierte System 10,

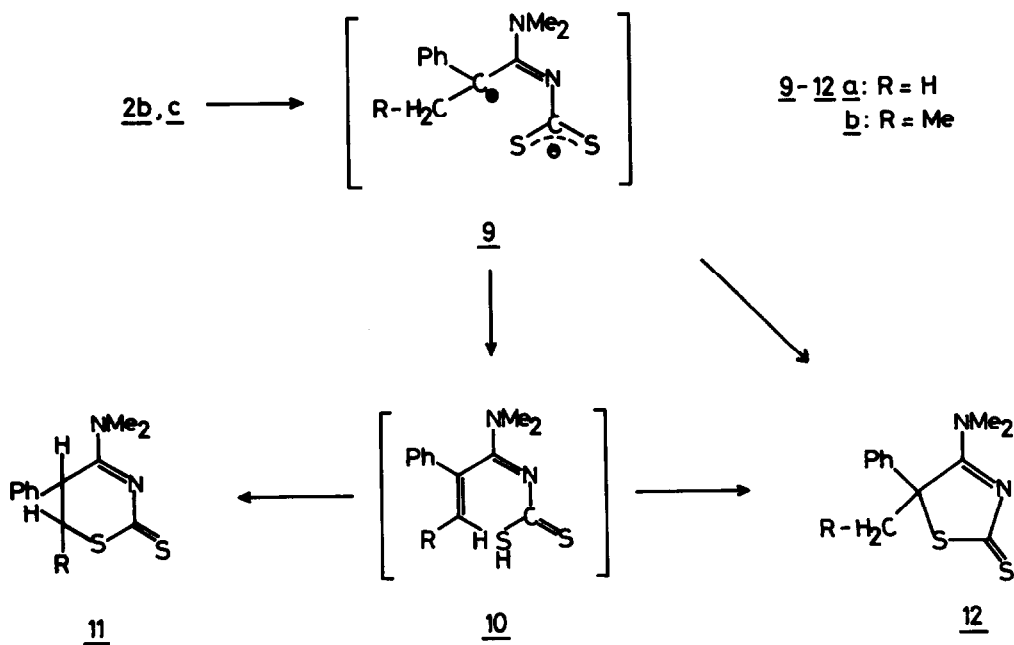
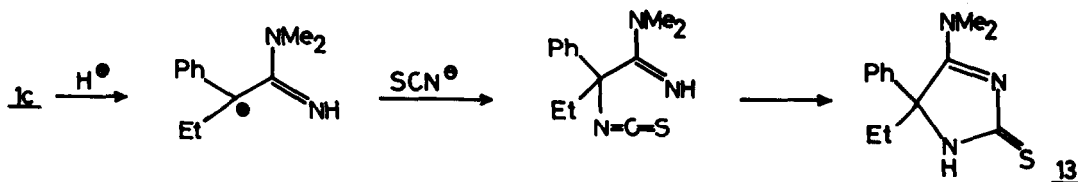


Tabelle : Physikalische Daten der Verbindungen 11, 12

Nr.	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)		UV (CH_3CN) λ_{max} (nm) (log ϵ)	IR (KBr) C=N (cm^{-1})
			δ_{NMe_2} (ppm)	$\delta_{\text{C=S}}$	$\delta_{\text{C=N}}$		
<u>11a</u>	7	190-190.5	3.13, 3.41 (s, s)	-	-	428 (2.20) 344 (4.11) 316 (Sh, 3.95)	1570
<u>11b</u>	17	158-159.5	3.18, 3.38 (s, s) ⁷⁾	209.2	163.8	433 (2.33) 344 (4.31) 312 (Sh, 3.96)	1560
<u>12a</u>	23	186-187	2.78, 3.41 (s, s) ⁷⁾	214.1	183.0	410 (1.92) 322 (4.46)	1585
<u>12b</u>	25	185.5-187	2.82, 3.44 (s, s) ⁷⁾	215.1	181.6	410 (1.93) 322 (4.46)	1585

das über die intramolekulare Anti-Markownikow-Addition der Thiol-Gruppe an die C=C-Doppelbindung zu 11 führt, während 12 entweder durch die entsprechende Markownikow-Addition in 10 oder durch direkten Ringschluß zwischen dem Kation- und dem Anionteil in 9 entstanden sein kann. Treibende Kraft für die Bildung von 11, 12 dürfte die Mesomeriestabilisierung der positiven Ladung in 9 durch den Phenyl-Substituenten sein, die die 1,2-Ringöffnung gegenüber der Spaltung der 1,3-Bindung zu 3 begünstigt.



Ausgehend von 1c wird in geringer Menge auch das 3-Imidazolin-2-thion 13 (Ausb. 5%; Schmp. 243-246°C; IR (KBr): 1620 (C=N), 1175 cm^{-1} (C=S); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.98 (t, C- CH_3), 2.43 (q, CH_2), 2.80 und 3.27 (s, s, N- CH_3), 7.35 (s, Ph), 8.03 (s, NH) erhalten, dessen Bildung sich formal durch Addition der gleichzeitig mit 8 entstandenen (Iso)Thiocyansäure an 1c verstehen läßt. Mechanistisch kann die Reaktion der als Pseudohalogenwasserstoffsäure aufzufassenden Isothiocyansäure HNCS analog zur Umsetzung von 1a mit Chlorwasserstoff⁸⁾ über eine 1,2-Ringöffnung formuliert werden, jedoch ist ohne ^{15}N -Markierung die Bildung von 13 über 1,3-Bindungsspaltung und einen zu 4 analogen Dipol nicht auszuschließen.

Literatur und Anmerkungen

- 1) Cycloadditionsreaktionen von Heterokumulenen, X. - IX. Mitteilung:
E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter, Chem. Ber. 110 (1977), im Druck
- 2) E. Schaumann, E. Kausch, J. -P. Imbert, K. -H. Klaska und R. Klaska,
J. C. S. Perkin II, 1977, im Druck
- 3) S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, P. Schönholzer
und K. Bernauer, Helv. Chim. Acta 59, 2566 (1976)
- 4) E. Schaumann, E. Kausch, S. Grabley und H. Behr,
Veröffentlichung in Vorbereitung
- 5) M. Rens, Dissertation Louvain 1973
- 6) K. H. Jensen und P. H. Nielsen, Acta Chem. Scand. 20, 597 (1966)
- 7) Die Aktivierungsenergie der Rotation um die C-N(CH₃)₂-Bindung wurde
für 11b zu 83.1 kJ/Mol ($\Delta\nu = 16$ Hz, $T_c = +109^\circ$ C in ODC), für 12a
zu 75.1 kJ/Mol ($\Delta\nu = 40.5$ Hz, $T_c = +86^\circ$ C in ODC) und für 12b zu
74.4 kJ/Mol ($\Delta\nu = 41$ Hz, $T_c = +83^\circ$ C in ODC) bestimmt, während 6a
auch bei -100° C (in CDCl₃/CCl₄ 1:1) noch keine Diastereotopie der
N-Methyl-Signale zeigte.
- 8) E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter, Chem. Ber. 108, 2500 (1975);
P. Hoet, Dissertation Louvain 1975.