

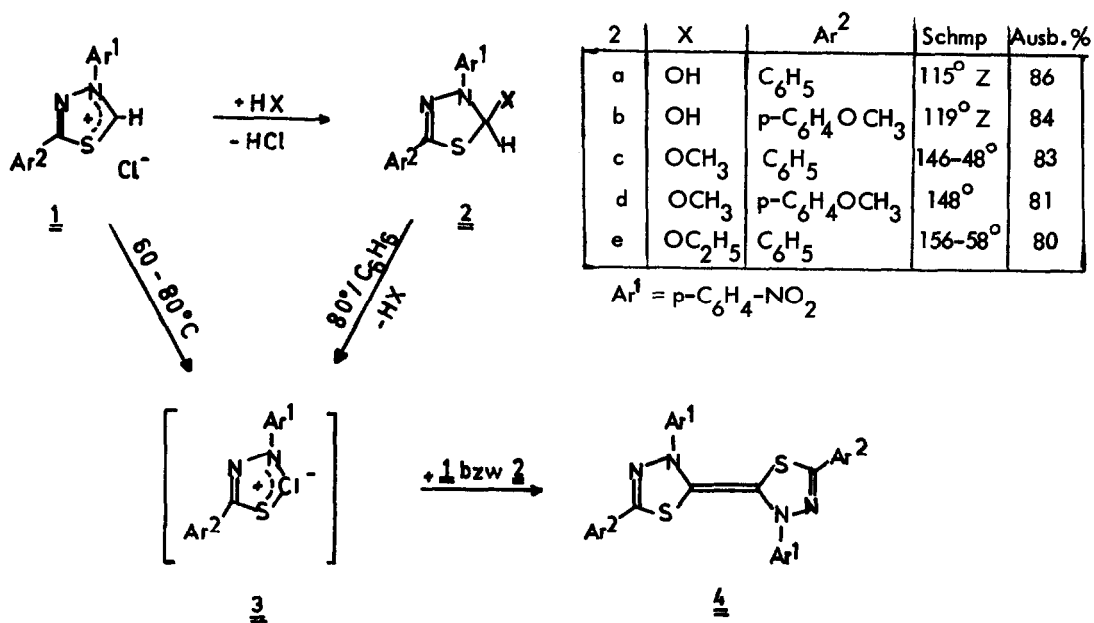
N→C WANDERUNG VON 4-NITROPHENYLGRUPPEN BEI DER REAKTION VON
2-ALKOXY -1,3,4- THIADIAZOLINEN MIT ACETYLENDICARBONSÄUREDIÄTHYLESTER
Abfangreaktion eines heterocyclischen Carbens

G. Scherowsky*, Karla Dünbier und G. Höfle

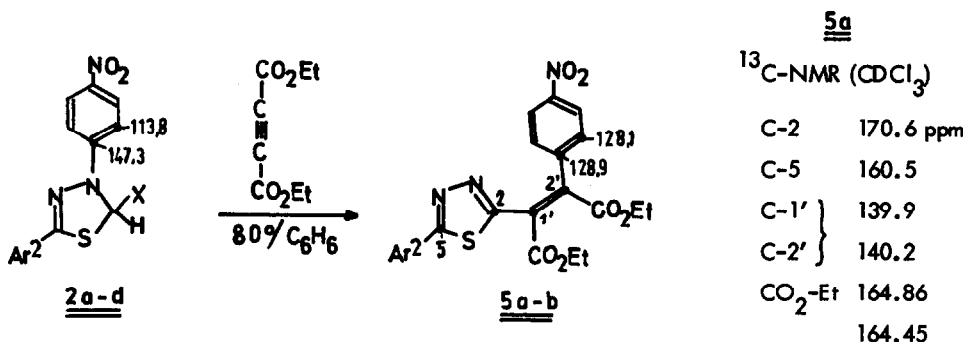
Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Germany

(Received in Germany 21 March 1977; received in UK for publication 3 May 1977)

Die hohe H/D-Austauschgeschwindigkeit und die außergewöhnlich leichte Protolyse der 1,3,4-Thiadiazoliumsalze 1 weisen auf eine deutliche Resonanzstabilisierung der heterocyclischen Carben- \leftrightarrow Ylid Spezies 3 hin^{1,2)}. Auch aus anderen Vorstufen sollten diese Spezies leicht zugänglich sein. Wir fanden, daß die in 2-Stellung alkoxy-, oder hydroxysubstituierten Thiadiazoline 2a-e schon in siedendem Benzol unter α -Eliminierung über die Carbene 3 in deren Dimere 4 übergehen. 2a-e erhielten wir aus 1a-e und HOR bzw H₂O unter Zugabe von Hünigbase.



Führt man die thermische α -Eliminierung in Gegenwart von Acetylendicarbonester durch, so entstehen aus $\underline{2a-d}$ nicht die Dimeren $\underline{4}$ sondern die Abfangprodukte $\underline{5a-b}$ des Carbens $\underline{3}$ (60 - 70%).



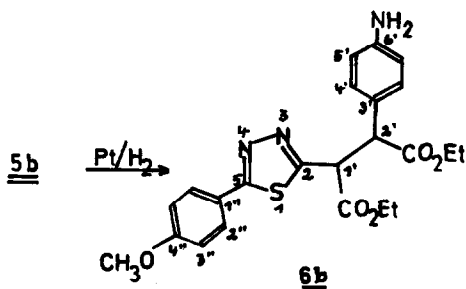
Die Strukturen von $\underline{5a-b}$ sind belegt durch die spektralen Daten und die nachfolgenden Umwandlungsreaktionen.

$\underline{5a}$ Schmp.: 118 - 19°C, IR (KBr) 1705, 1725 cm^{-1}
 $^1\text{H-NMR (CDCl}_3)$ δ : 1.30 (t, CH₃); 1.38 (t, CH₃); 4.29 (q, CH₂); 4.46 (q, CH₂), 7.35 - 7.47 (m, 3H); 7.35 u. 8.25 (AA', BB', 4H); 7.74 - 7.91 (m, 2H). MS: m/e 453.0978 (M^+).

$\underline{5b}$ Schmp.: 139 - 40°C, IR (KBr) 1705, 1730 cm^{-1}
 $^1\text{H-NMR (CDCl}_3)$ δ : 1.3 (t, CH₃); 1.4 (t, CH₃); 3.80 (s, OCH₃); 4.30 (q, 2H); 4.46 (q, 2H); 6.93 u. 7.76 (AA', BB', 4H); 7.55 u. 8.26 (AA', BB', 4H).

Beweisend für die 1 \rightarrow 4 Wanderung des p-Nitrophenylkerns vom N zum C ist die Verschiebung der ^{13}C -Signale seiner zur Nitrogruppe metaständigen C-Atome von $\delta = 113.8$ (in $\underline{2a}$) nach $\delta = 128.1$ ppm (in $\underline{5a}$, s. Formelbild), sowie die der para-C-Atome von $\delta = 147.3$ nach $\delta = 128.9$.

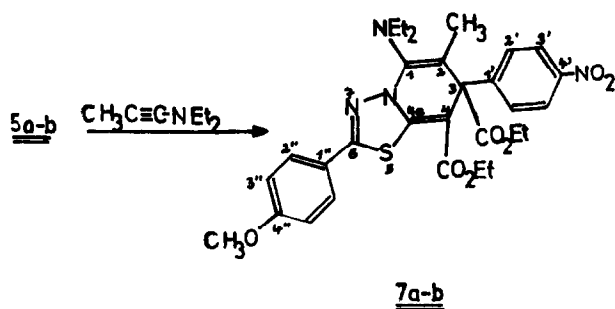
Die C-C-Doppelbindung in $\underline{5b}$ läßt sich durch katalytische Hydrierung mit Pt/Eisessig zu $\underline{6b}$ nachweisen; das Azadiensystem durch Reaktion mit Diäthylpropinylamin, wobei in einer Diensynthese mit inversem Elektronenbedarf $\underline{7a}$ bzw. $\underline{7b}$ entstehen.

¹³C-NMR-Daten (CDCl₃) 6b

C-2	163	C-1''	122
C-5	169	C-2''	129
C-1'	52	C-3''	115
C-2'	50	C-4''	161
C-3'	123		
C-4'	129		
C-5'	114		
C-6'	146		

7b⁴⁾ δ (ppm) J_{CH} (Hz)

C-1	136.6	m
C-2	116.2	q, ² J = 7 Hz
C-3	58.5	q, ³ J = 2.5 Hz ⁵⁾
C-4	90.65	s
C-4a	151.1	s
C-6	150.7	t, ³ J = 7 Hz
C-1'	151.3	t, ³ J = 5 Hz
C-2'	127.7	
C-3'	122.6	
C-4'	146	
C-1''	122.6	t, ³ J = 8 Hz
C-2''	129.8	
C-3''	114.6	
C-4''	161.6	



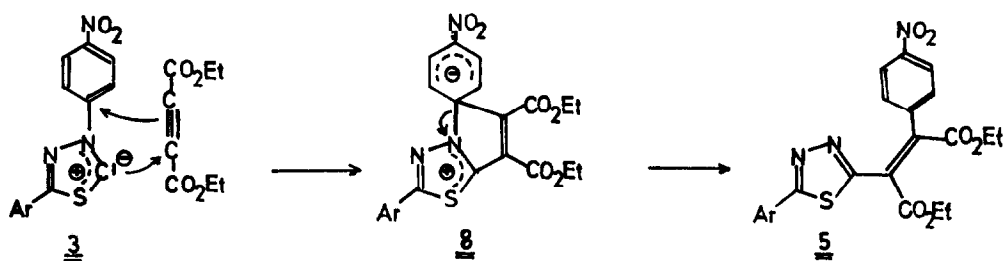
7a Schmp.: 152 - 55°C, IR (CHCl₃) 1735, 1665 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 1.13 (t, 3CH₃); 1.22 (t, CH₃); 1.65 (s, CH₃); 3.06; 3.27 (2q; 2NCH₂); 4.08; 4.25 (2q, 2OCH₂); 7.35 - 7.49 (m, 3H); 7.6 - 7.80 (m, 2H); 7.93 u. 8.11 (AA', BB'; 4H). MS 70 eV: m/e 564 (0.4%, M⁺), 491 (100%), 463 (22%), 461 (11.7%).

7b Schmp.: 146°C, IR (KBr) 1735, 1670 cm⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃) δ = 1.12, 1.13, 1.15, 1.27 (4t, 4CH₃); 1.67 (s, CH₃); 3.13, 3.28 (2q, 2NCH₂); 3.87 (s, OCH₃); 4.10, 4.27 (2q, 2OCH₂); 6.97 u. 7.69 (AA', BB', 4H); 7.96 u. 8.13 (AA', BB', 4H). MS 70 eV: m/e 594 (0,5%, M⁺); 521 (100%, M-CO₂Et); 492 (17%).

Als Mechanismus für die 1 → 4 Verschiebung des 4-Nitrophenylkerns schlagen wir eine [3 + 2] Cycloaddition des Acetylenesters an 3 vor, die zunächst zu einer dipolaren, einem Meisenheimer Komplex analogen Zwischenstufe 8 führt. Dieser Dipol stabilisiert sich unter Öffnung der Phenyl-N-Bindung zu 5.



Ist das Carben-Ylid 3 der Reaktionspartner des Acetylen-dicarbonesters, so müßte die beobachtete Reaktion auch bei der Protolyse des Oniumsalses 1 in Gegenwart von Acetylenester eintreten. Tatsächlich entstehen 5a - b zu 40% unter diesen Bedingungen.

5a - b sind keine Reaktionsprodukte der Dimeren 4a - b (die unter den Reaktionsbedingungen gebildet werden könnten) mit dem Acetylendicarbonester. Die Dimeren 4b reagieren mit Acetylendicarbonsture-diäthylester in siedendem Benzol in anderer Weise. Unter Cycloelimierung eines Moleküls p-Methoxybenzonnitril und Cycloaddition eines Moleküls Acetylenester entsteht die Verbindung $C_{30}H_{25}N_5O_9S_2$ deren Struktur noch nicht eindeutig geklärt ist.

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

1) G. Scherowsky, Tetrahedron Lett. 1972, 3169

2) G. Scherowsky, Chem. Ber. 107, 1092 (1974)

3) Für alle neuen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor.

IR: PE 237 u. 225; NMR: Varian EM - 390 bzw. CFT - 20; δ -Werte; MS: MAT 711

4) Die Zuordnung der Signale quartärer C-Atome erfolgte durch selektive Entkopplung: z. B. führt Einstrahlung im Bereich der Methylgruppe am C-2 zu einem Singulett für C-2 und einem Triplett für C-3. Einstrahlung im -N-CH₂-Bereich ergibt ein Quartett für C-1. Einstrahlung im Aromatenbereich ergibt Singulett für C-1' u. C-6, sowie ein Quartett für C-4''.

5) Dieses Aufspaltungsmuster entsteht vermutlich durch eine ca. 5 Hz Kopplung mit den beiden Protonen in 2'-Stellung und eine 2.5 Hz Kopplung mit den Methylprotonen, wobei die vier äußeren Linien vom Rauschen verdeckt werden.