

ZUR REAKTION VON CYCLOPROPENONEN MIT AZOMETHINEN VI
Umsetzungen von Diphenylcyclopropenon und Diphenyl-
cyclopropenthion mit 3,4-Dihydroisochinolinen

Theophil Eicher und Detlef Krause

Lehrstuhl II für Organische Chemie der Universität Dortmund

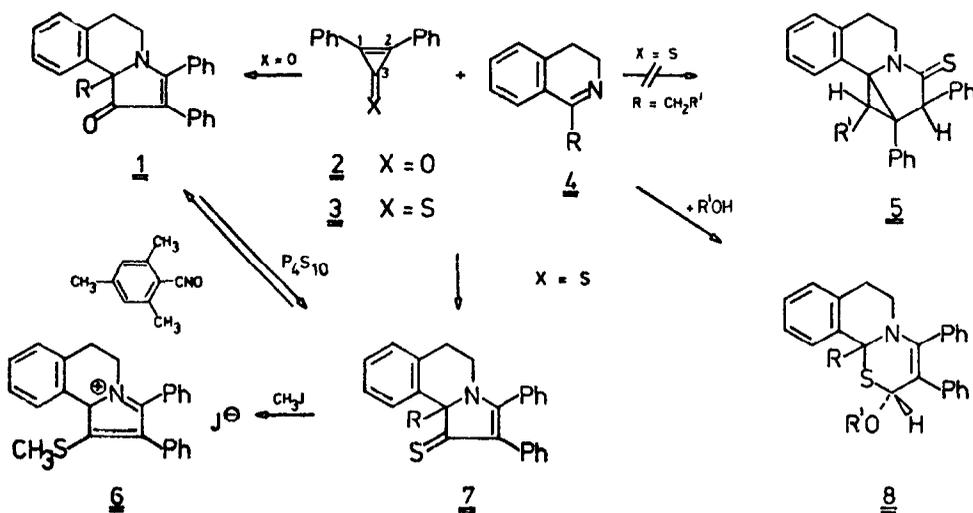
D-4600 Dortmund 50, Postfach 500500

Wie unlangst berichtet^{1,2)} reagieren tautomeriefähige acyclische Imine mit Diphenylcyclopropenon (2) über die Azomethinform zu Δ^2 -Pyrrolin-4-onen, mit Diphenylcyclopropenthion (3) über die Enaminform zu 2-Azabicyclo(3.1.0)hexan-3-thionen. In diesem Zusammenhang haben wir das Reaktionsverhalten cyclischer Imine gegenüber 2,3 am Beispiel der 3,4-Dihydroisochinoline 4 untersucht.

Diphenylcyclopropenon (2) reagiert mit den Iminen 4 (molares Verhältnis 1:1, 1 h/80°C, Ethanol) erwartungsgemäß zu den gelben tricyclischen Δ^2 -Pyrrolin-4-onen 1, die durch ihre Spektraldaten (z.B. IR $\nu \sim 1650$ und 1550 cm^{-1} ; UV $\lambda_{\text{max}} \sim 340 \text{ nm}$) ausgewiesen sind¹⁾.

Diphenylcyclopropenthion (3) reagiert mit 4 (molares Verhältnis 1:1, 12 h/20°C, Dimethoxyethan) jedoch nicht analog den acyclischen Iminen zu Thioamiden 5, sondern zu roten 1:1-Addukten, für die aufgrund ihrer spektralen Daten und ihres chemischen Verhaltens die Struktur von - bis dato in der Literatur nicht beschriebenen - Δ^2 -Pyrrolin-4-thionen 7 zu postulieren ist. Charakteristisch sind ihre UV-Absorptionen, deren Lage ($\lambda_{\text{max}} \sim 425 \text{ nm}$) mit der acyclischer β -Enaminothione ($\lambda_{\text{max}} \sim 415 \text{ nm}$ ³⁾) übereinstimmt, und ihre intensiven IR-Banden bei ~ 1250 und 1350 cm^{-1} , die ebenfalls dem β -Enaminothionsystem zugeordnet werden können⁴⁾. Die Thione 7 werden durch CH_3J am Schwefel quantitativ zu den gelben Immoniumsalzen 6 (UV: $\lambda_{\text{max}} \sim 370 \text{ nm}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta \sim 2.2 \text{ ppm}$ (SCH_3)) alkyliert, durch Mesitonitriloxid (im Zuge einer $\text{C=S} - \text{C=O}$ -Transformation⁵⁾) in die

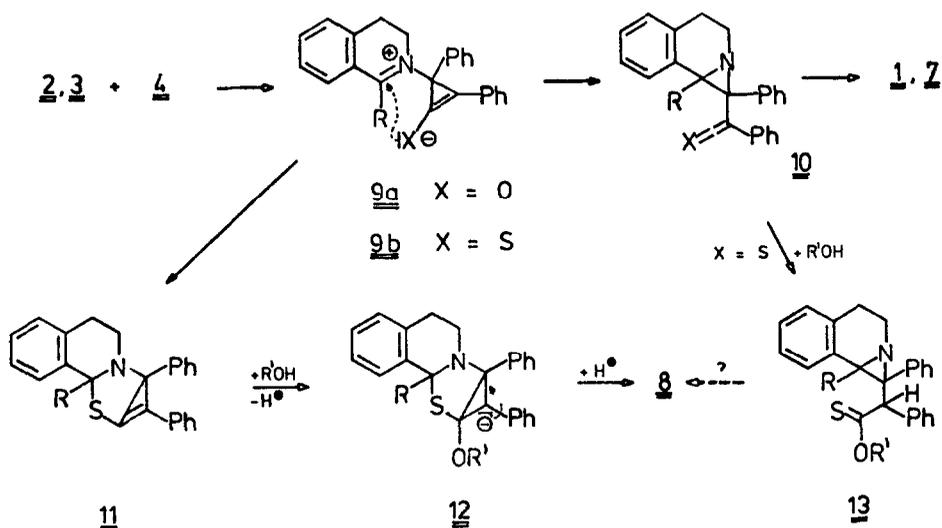
Pyrrolinone 1 übergeführt sowie aus diesen mittels P_4S_{10} gebildet, wodurch die strukturelle Korrelation der Umsetzungsprodukte von 2 und 3 hergestellt ist.



Bei Umsetzung des Thions 3 mit 4 in Alkoholen als Solvens (molares Verhältnis 1:1, 2 h/Rückflußtemperatur) werden überraschenderweise die Enaminothione 7 n i c h t gebildet. Stattdessen erhält man farblose Produkte, die analytisch zusätzlich zur 1:1-Zusammensetzung 1 Mol Alkohol inkorporiert haben. Ihre relativ unspezifischen Spektraldaten (IR und UV siehe Tab., 1H -NMR: $\delta \sim 5.4$ ppm (1H-Singulett)) und das Ausbleiben strukturelevanter Abbaureaktionen bei Versuchen zur Hydrolyse, Oxidation und Reduktion machten eine Konstitutionsermittlung durch Röntgenstrukturanalyse notwendig, die am Produkt 8d (Tab.) durchgeführt wurde und die Konstitution 8 von 2-Alkoxy-7,11b-dihydro-3,4-diphenyl-2H,6H[1.3]thiazino-[2.3-a]isochinolin ergab⁶⁾. Dieser Produkttyp wurde bisher bei Reaktionen von 3 mit Iminen noch nicht beobachtet⁷⁾.

Das Auftreten der Produkte 1, 7, 8 läßt sich mit Hilfe des früher^{1,2)} postulierten Reaktionsmechanismus zwanglos interpretieren. Demgemäß reagieren die Cyclopropenone 2 und 3 im aprotischen Medium mit Iminen erstmals symbat im Zuge einer (3+2)-Cycloaddition (über C-1/C-3) an die Azomethinfunktion von 4 zum Δ^2 -Pyrrolin-4-on-System. Dabei durfte primär (unter Angriff des Azomethinstickstoffs an C-1) das Betain 9 entstehen; weitere Umlagerung von 9 sollte dann zum Aziridin-keten 10 und dessen Elektrocyclisierung zu den Heterocyclen 1, 7 führen.

Protisches Medium bedingt offenbar für das Cyclopropenthion 3 einen anderen Reaktionsmodus. Die in den Produkten 8 vorliegende Verknüpfung des Schwefelatoms mit C-1 des Dihydroisochinolin-systems



ist weder über das Aziridinketen 10 noch über dessen Abfangprodukt mit Alkohol, den Thionester 13, plausibel formulierbar. Vielmehr erscheint angezeigt, daß schon auf der Stufe des Betains 9b der neue heterocyclische Sechsering durch elektrophilen Angriff des Immonium-C (C-1) am Thiolat-S geschlossen wird; die resultierende hochgespannte Cyclopropenzwischenstufe 11 kann sich dann durch Alkoholaddition und Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung - etwa über das Anion 12 - zu den Tricyc- len 8 stabilisieren. So gesehen liefern die Produkte 8 einen indirekten Nachweis für das Auftreten des Betains 9b als erster Zwischenstufe der Reaktion von 3 mit den Dihydroisochinolininen 4. Diese Aspekte sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Wir danken dem Landesamt für Forschung NRW für die Unterstützung dieser Untersuchungen durch die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln.

- 1) Th.Eicher, J.L.Weber und G.Chatila, Liebigs Ann.Chem. 1978, 1203.
- 2) Th Eicher, J L Weber und J.Kopf, Liebigs Ann.Chem. 1978, 1222
- 3) M.Pulst, S.Steingruber und E.Kleinpeter, Z.Chem. 17, 93 (1977); D.Leaver, D M.McKinnon und W A.H.Robertson, J.Chem Soc. 1965, 32.
- 4) Y.S.Tsetlin, V A.Usov und M.G.Voronkov, Zh.Organ.Khim. 11, 1945 (1975).
- 5) R.Grashey, G.Scholl und M.Weidner, Chem.-Ztg. 100, 496 (1976).
- 6) H.Preut, Th.Eicher, D Krause und G.M.Sheldrick, Acta Crystallogr., im Druck.

7) Zu 7 und 8 analoge Produkte wurden inzwischen auch aus 3 und acyclischen Iminen (Benzophenonimin-Typ) erhalten W.Gallasch, Staatsarbeit für das höhere Lehramt, Univ. Dortmund 1978.

T A B E L L E Produkte 1, 7, 8 x)

Nr.	Schmp. (°C), Ausb. (%)	IR (KBr, cm ⁻¹)	UV (CH ₃ CN, λ _{max} (log ε), nm)
<u>1a</u> (R = CH ₃)	200-201 95	1655, 1545	354 (3.85), 273 (4.07)
<u>1b</u> (R = C ₂ H ₅)	204-205 88	1650, 1540	353 (3.57), 273 (3.80)
<u>1c</u> (R = CH(CH ₃) ₂)	217-218 81	1655, 1550	355 (3.84), 274 (4.08)
<u>1d</u> (R = CH ₂ Ph)	205-206 91	1655, 1545	357 (3.84), 273 (4.06)
<u>1e</u> (R = Ph)	243-244 97	1660, 1550	360 (3.87), 274 (4.09)
<u>7a</u> (R = CH ₃)	248-249 75	1355, 1250	423 (4.12), 255 (4.12)
<u>7b</u> (R = C ₂ H ₅)	221-222 71	1360, 1260	425 (4.10), 257 (4.07)
<u>7c</u> (R = CH(CH ₃) ₂)	208-209 48	1350, 1265	423 (4.10), 255 (4.10)
<u>7d</u> (R = CH ₂ Ph)	213-214 69	1355, 1260	428 (4.04), 255 (4.06)
<u>7e</u> (R = Ph)	239-240 95	1350, 1250	435 (4.20), 255 (4.17)
<u>8a</u> (R = CH ₃ , R' = CH ₃)	166-167 90	1610, 1070	295 (3.90), 274 (3.83)
<u>8b</u> (R = CH ₃ , R' = C ₂ H ₅)	169-170 91	1600, 1060	293 (3.88), 273 (3.80)
<u>8c</u> (R = C ₂ H ₅ , R' = CH ₃)	201-202 72	1600, 1080	297 (3.87), 274 (3.79)
<u>8d</u> (R = CH(CH ₃) ₂ , R' = CH ₃)	198-199 83	1610, 1080	298 (3.89), 273 (3.79)
<u>8e</u> (R = CH ₂ Ph, R' = CH ₃)	185-186 69	1600, 1070	300 (3.88), 275 (3.79)
<u>8f</u> (R = Ph, R' = CH ₃)	178-179 76	1600, 1085	297 (3.84), 276 (3.81)

x) Von den aufgeführten Produkten liegen zutreffende Elementaranalysen und massenspektrometrisch ermittelte Molmassen vor