

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

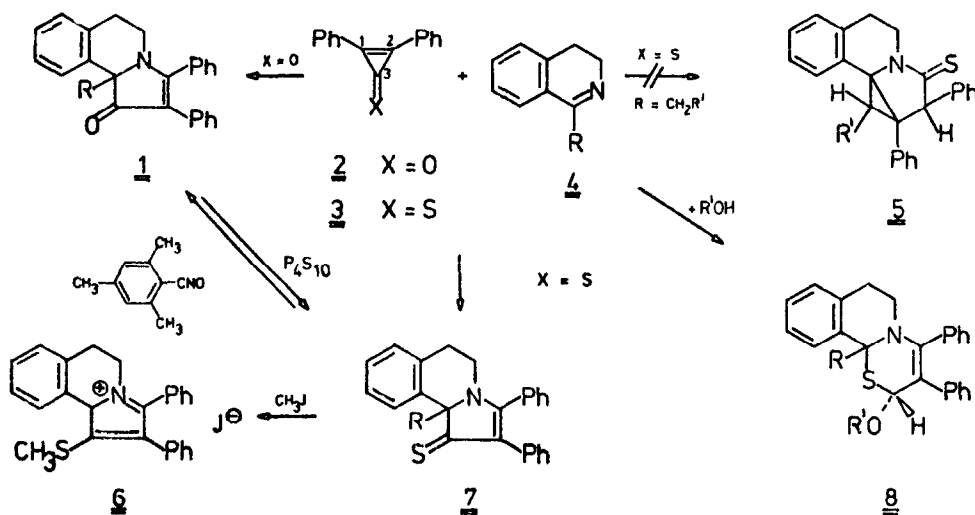
D-4600 Dortmund 50, Postfach 500500

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-Dihydroisochinolone 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: $\lambda_{\text{max}} \sim 370 \text{ nm}$; $^1\text{H-NMR} \cdot \delta \sim 2.2 \text{ ppm}$ (SCH_3)) alkyliert, durch Mesitonitriloxid (im Zuge einer $\text{C=S} - \text{C=O}$ -Transformation⁵⁾) in die

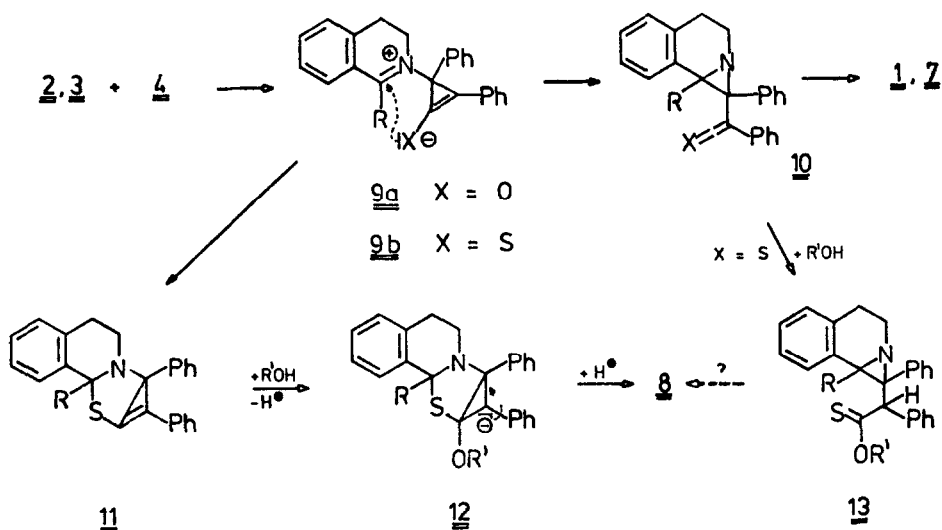
Pyrrolinone 1 übergeführt sowie aus diesen mittels P_4S_{10} gebildet, wodurch die strukturelle Korrelation der Umsetzungsprodukte von 2 und 3 hergestellt ist.



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]isochinolinen 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 Dihydroisochinolinensystems



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