

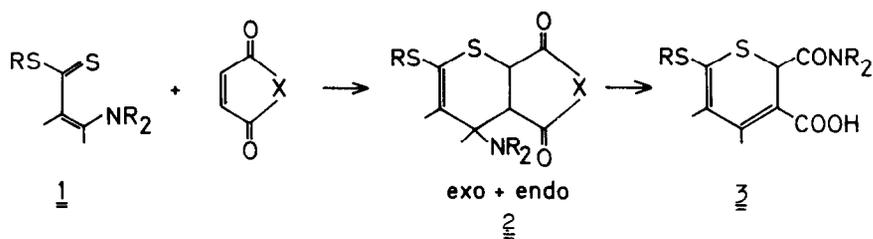
[4 + 2]-CYCLOADDITIONEN VON ENAMINOTHIONEN MIT MALEINSÄUREANHYDRID

Gunadi Adiwidjaja, Theo Proll und Wolfgang Walter *

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, FRG

Abstract: During the Diene reaction of N-unsubstituted and -monosubstituted enamine thiones with maleic acid anhydride the primary adduct rearranges to a bicyclic compound which is important as an intermediate.

"Diels-Alder"-Reaktionen mit Enaminothionen und verwandten Verbindungen sind in der Vergangenheit schon häufiger beschrieben worden (1 - 6), 8). Dabei wurden vorwiegend N,N-disubstituierte Vertreter eingesetzt. Die Umsetzung N-einfach substituierter und unsubstituierter Enaminothione (7) mit Maleinsäureanhydrid führt zu völlig neuen Produkten und weist den Weg zu einer umfassenden Deutung der bisherigen Ergebnisse.



X = O, NPh

Waren bei der Reaktion vinyloger Dithiourethane mit Maleinsäureanhydrid sowie im Fall der Cycloaddition von Enaminothionen mit N-Phenylmaleinimid bisher immer [4 + 2]-Addukte gefunden worden (1, 4), die in einer thermischen Folgereaktion unter Wanderung des Aminrestes zu den Thiopyranderivaten (3) führten, so erhielten wir ausschließlich die bicyclischen Verbindungen (2).

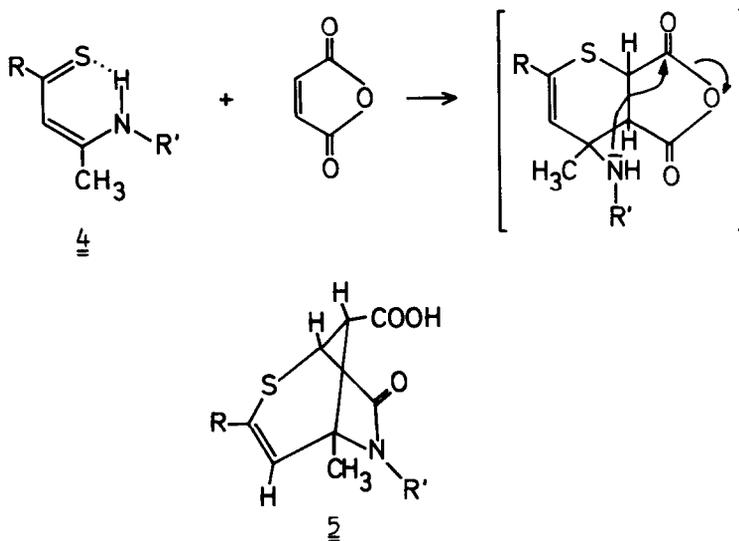
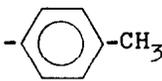


Tabelle 1.

Dargestellte Cycloaddukte 5

Nr.	R	R'	Ausb. [% d. Th.]	F [°C]
<u>5a</u>	CH ₃	Ph	56	238 - 240
<u>5b</u>	CH ₃	Ph	96 *	106
<u>5c</u>	CH ₃	Benzyl	71	242 - 246
<u>5d</u>	CH ₃		81	255
<u>5e</u>	CH ₃	H	42	239
<u>5f</u>	Ph	CH ₃	63	259

* Methylester, dargestellt aus 5a durch Umsetzung mit Diazomethan.

Tabelle 2. Charakteristische spektroskopische Daten der Verbindungen 5a - f

Nr.	IR [cm ⁻¹]	¹ H-NMR [ppm]	¹³ C-NMR [ppm]
<u>5a</u>	1720/1640 (C=O)	5.98/3.93/3.02	172.0/168.3 (C=O)
<u>5b</u>	1725/1700 (C=O)	5.82/3.80/3.27	-
<u>5c</u>	1720/1650 (C=O)	5.96/3.90/3.00	172.4/168.6 (C=O)
<u>5d</u>	1725/1650 (C=O)	5.97/3.93/3.02	172.4/168.5 (C=O)
<u>5e</u>	1720/1660 (C=O)	5.78/3.62/2.82	172.4/169.8 (C=O)
<u>5f</u>	1720/1640 (C=O)	6.28/3.92/3.00	-

Der von Smuty ¹⁾ vorgeschlagene Reaktionsmechanismus einer intermolekularen Wanderung des Aminrestes wird damit fragwürdig. Es ist vielmehr anzunehmen, daß auch bei der thermischen Umlagerung von 2 zu 3 eine bicyclische Zwischenstufe durchlaufen wird. Damit ist auch die selektive Amidbildung an der dem Schwefel benachbarten Carbonylfunktion zu erklären. Diese liegt in dem Primäraddukt 2 in unmittelbarer Nachbarschaft zum Stickstoffatom.

Um die bicyclische Struktur der Verbindungen 5 eindeutig abzusichern (eine β -Lactambildung kann spektroskopisch nicht ganz ausgeschlossen werden), wurde von uns eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 5a angefertigt. Mit der Kristallstruktur wird dabei auch ein Befund aus der ¹H-NMR-Spektroskopie belegt. Es wurde festgestellt, daß die Kopplung der Protonen an C₁ und C₈, obwohl sie über drei Bindungen geht, sehr klein ist (< 0.3 Hz). Der aus der Röntgenstrukturanalyse für den Kristall gefundene Diederwinkel von 83° erklärt dies.

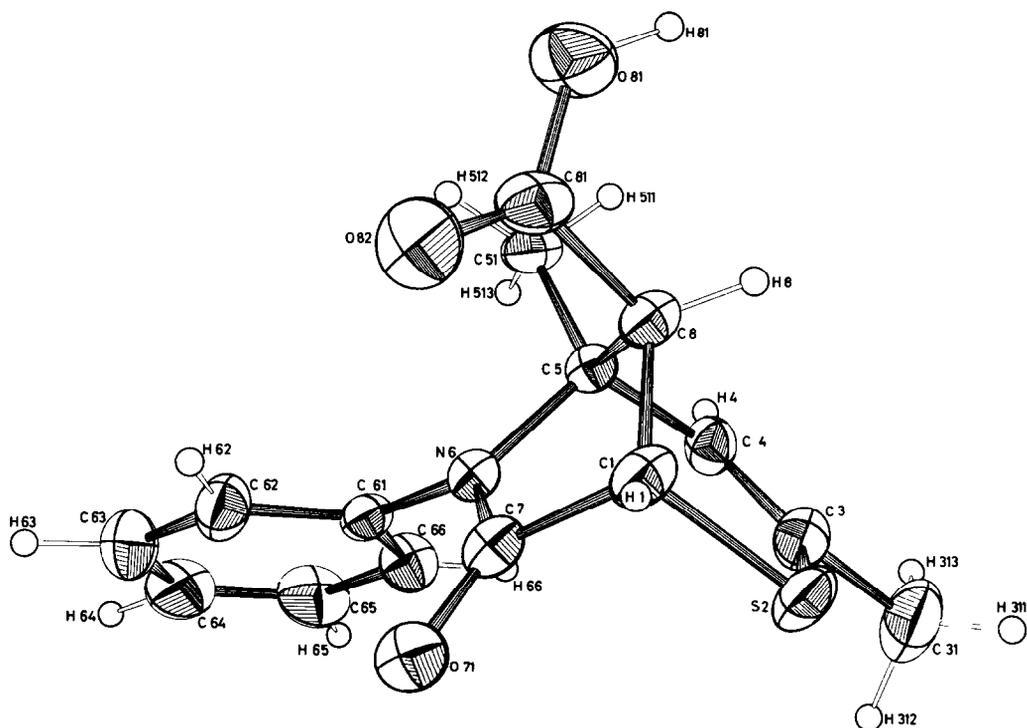
Die Kristallstruktur von 5a wurde durch Röntgenstrukturanalyse mit Hilfe der Direktmethode (MULTAN ⁹⁾-Programm) ermittelt. Die Substanz kristallisiert in der Raumgruppe P₂₁/c mit den Gitterkonstanten a = 1557.7 (1), b = 716.2 (1), c = 1266.8 (1) pm und β = 92.94 (1)°. Die Elementarzelle mit dem Volumen von 1411 · 10⁶ pm³ enthält vier Formeleinheiten. (Die berechnete Dichte beträgt 1.37 g cm⁻³.) Die Intensitätsmessungen erfolgten an einem Einkristalldiffraktometer (AED - Fa. Siemens) unter Verwendung von graphitmonochromatisierter Cu-K _{α} -Strahlung. Die Auswahl der symmetrieunabhängigen, absorptionskorrigierten Reflexe betrug 2525.

Die Strukturverfeinerung unter Anwendung der kleinsten Quadrate ¹⁰⁾ konvergierte bei einem R-Wert von 0.08. Die Abbildung 1, gezeichnet mit Hilfe des Rechenprogramms ORTEP ¹¹⁾, stellt die räumliche Atomanordnung dar.

Anlage: Atomparameter

Die Parameter sind mit 10⁴ multipliziert. Die in Klammern angeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle des zugehörigen Parameterwertes. Die U-Werte sind auf folgenden Ausdruck bezogen:

$$T = \exp \left[-2\gamma^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}lhc^*a^* + 2U_{12}hka^*b^*) \right].$$

Abbildung 1. Kristallstruktur von 5aLiteratur

1. R. Kalish, A. E. Smith und E. J. Smuty, Tetrahedron Letters, 1971, 2241.
2. J. P. Pradere und H. Quiniou, Ann. Chim. (Italy) 1973, (63) 563, C. A. 81, 151927 f.
3. J. Pradere, Y. T. N'Guessan, H. Quiniou und F. Tonnard, Tetrahedron, 1975, (31), 3059.
4. J. C. Meslin, J. P. Pradere und H. Quiniou, Bull. Soc. Chim. Fr., 1976, 1195.
5. J. C. Meslin und H. Quiniou, Bull. Soc. Chim. Fr. II, 1979, 347.
6. J. C. Meslin, A. Reliquet, F. Reliquet und H. Quiniou, Synthesis, 1980, 453.
7. Verbesserte Darstellung, vgl. W. Walter und T. Proll, Synthesis, 1979, 941.
8. T. Nishio, N. Nakajima und Y. Omote, J. Heterocycl. Chem., 1980, (1712), 405.
9. G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., A27, 368 (1970).
10. G. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, University Cambridge 1977.
11. C. K. Johnson, ORTEP: ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, 1966.

Structure factor Tables deposited with the British Lending Library at Boston Spa, Wetherby, West Yorkshire, UK. Reference No: SUP.45,053.

(Received in Germany 21 April 1981)