

1,6-DITHIA-SPIRO[4.4]NONADIENE AUS 2-THIAZOLIN-5-THIONEN

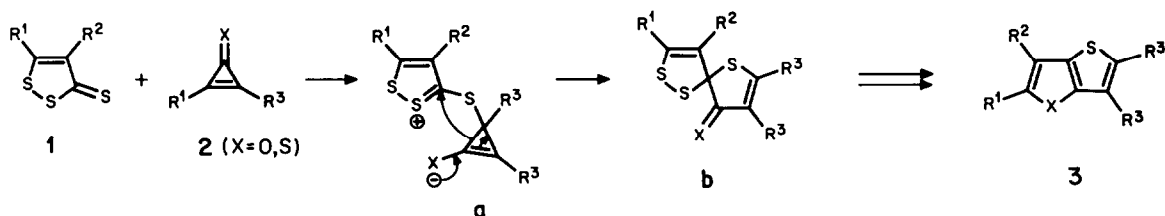
Christjohannes Jenny ¹⁾, Daniel Obrecht und Heinz Heimgartner ^{*}

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190,
 CH-8057 Zürich

Summary. 4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-thiazolin-5-thione (4) reacts with 2,3-diphenylcyclopropenone (2a) at 145°C and with benzonitrilio-2-propanide (6) at room temperature to yield the 1,6-dithia-spiro[4.4]nonadienes 5 and 7, respectively.

Vor kurzem berichteten Behringer & Meinetsberger ²⁾ u.a. über Reaktionen von 1,2-Dithiol-3-thionen (1) mit 2,3-Diphenylcyclopropenon bzw. -thion (2, Schema 1). Hauptprodukte dieser Umsetzungen bei 80-130°C sind Thieno[3,2-b]furane bzw. Thieno[3,2-b]thiophene (3). Für die Bildung dieser Produkte ist ein Reaktionsmechanismus via nucleophilen Angriff des exocyclischen Schwefelatoms von 1 an C(2) des Cyclopropenonderivates vorgeschlagen worden. Die dipolaren Zwischenprodukte a könnten dann über die postulierten Spiroverbindungen b zu 3 abreagieren (Schema 1).

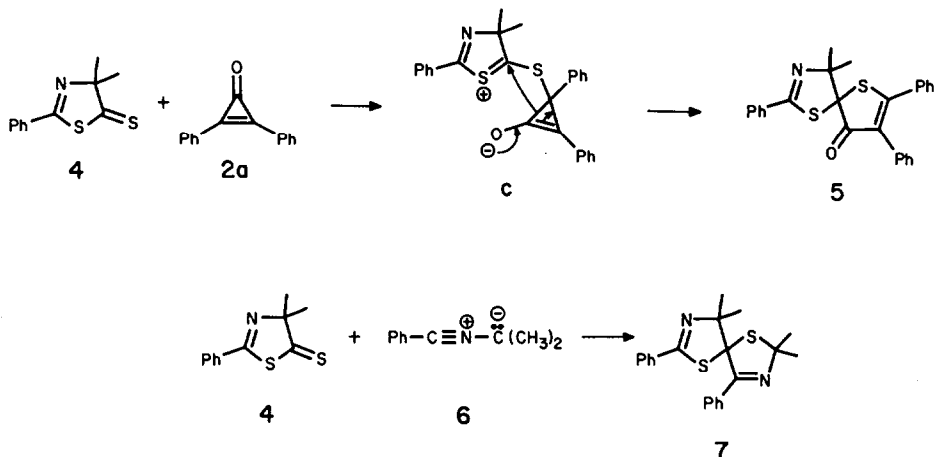
Schema 1



Im Zusammenhang mit Untersuchungen von Reaktionen der erst vor kurzem zugänglich gewordenen 2-Thiazolin-5-thione vom Typ 4 (Schema 2) ³⁾, ist es uns gelungen, einige zu b analoge Spiroheterocyclen zu isolieren.

Die Umsetzung von 4,4-Dimethyl-2-phenyl-2-thiazolin-5-thion (4) mit 2,3-Diphenylcyclopropenon (2a) in Toluol (145°C, Bombenrohr) liefert in 30% Ausbeute ein gelbliches, kristallines (1:1)-Addukt vom Smp. 178,5-179,5°C, dem aufgrund spektroskopischer Daten die Struktur des 3-Aza-1,6-dithia-spiro[4.4]nona-2,7-diens 5 (Schema 2) zukommt ⁴⁾. Wir nehmen an, dass die Bildung von 5 in Analogie zu der in Schema 1 skizzierten Reaktion via das zwitterionische Zwischenprodukt c verläuft.

Schema 2



Das 3,8-Diaza-1,6-dithia-spiro[4.4]nona-2,8-dien 7⁵⁾ wird bei der Photolyse von 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2H-azirin in Gegenwart von 4 mit einer Hg-Hochdrucklampe hinter Pyrex als Hauptprodukt gebildet (70% Ausbeute, blassgelbe Kristalle vom Smp. 92,5-93,5°C). Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine regioselektive, 1,3-dipolare Cycloaddition des aus dem Azirin erzeugten Nitrilylids 6 an die C,S-Doppelbindung von 4. Die beobachtete Additionsrichtung entspricht derjenigen für Additionen von 6 an C,O-Doppelbindungen⁶⁾.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, für finanzielle Unterstützung.

Literatur und Anmerkungen

- Teil der geplanten Dissertation von Ch. Jenny.
- H. Behringer & E. Meinetsberger, Liebigs Ann. Chem. 1982, 315.
- D. Obrecht & H. Heimgartner, Chimia 36, 78 (1982).
- UV (EtOH): λ_{\max} 368 (3,54), 284 (S, 3,91), 256 (4,14), 240 nm (4,15); IR (KBr): 1678 (CO konj.), 1620 cm^{-1} (C=N); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,9-7,7 (m, 2 arom. H), 7,5-7,0 (m, 13 arom. H), 1,67 und 1,63 ppm (2s, 2 CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 199,5 (C(9)), 168,5 (C(2)), 163,6 (C(7)), 133,3-127,7 (arom. C), 127,9 (C(8)), 83,0 (C(4)), 79,0 (C(5)), 26,3 und 22,5 (2 CH_3); MS: 427 (M^+), 324 ($\text{M}^+ - \text{PhCN}$), 210 (Ph_2CCS^+), 178 (PhCCPh^+), 145 ($\text{PhCNC}(\text{CH}_3)_2^+$), 121 (PhCS^+), 104 (PhCNH^+).
- UV (EtOH): λ_{\max} 304 (S, 2,88), 245 nm (4,17); IR (KBr): 1630 und 1595 cm^{-1} (C=N); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7,85-6,95 (m, 10 arom. H), 1,78 (s, 2 CH_3), 1,53 und 1,48 (2s, 2 CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 167,4 und 165,1 (C(2), C(9)), 135,2-127,6 (arom. C), 95,2 (C(5)), 82,6 und 81,8 (C(4), C(7)), 32,4, 32,2, 27,5 und 22,1 (4 CH_3); MS: 366 (M^+), 263 ($\text{M}^+ - \text{PhCN}$), 145 ($\text{PhCNC}(\text{CH}_3)_2^+$), 104 (PhCNH^+).
- Für 1,3-dipolare Cycloadditionen von Nitrilyliden siehe H.-J. Hansen & H. Heimgartner in A. Padwa's "1,3-Dipolar Cycloadditions" (E.C. Taylor & A. Weissberger, Heterocyclic Chemistry), Wiley-Interscience, im Druck.

(Received in Germany 28 April 1982)