

Ein hoher Wert für Q bei der Thermolyse *cis-trans*-isomerer Lactone ist also an zwei Voraussetzungen gebunden: Das Vorhandensein einer 4-Arylgruppe und deren möglichst weitgehende Verdrillung in Z. Dies wird durch die Paare (2e)/(2f) ($R^1 = \text{CH}_3$, daher geringe Verdrillung) und (2g)/(2h) (sperrige Gruppen an C-3 und C-4, daher starke Verdrillung) aufs neue bestätigt: Gemessen am Paar (2a)/(2b) fällt Q auf 1/10 ab bzw. steigt aufs 1.6fache an.

Ist Z ein Zwitterion oder ein Diradikal? Diese Frage konnten wir durch ein Hammett-Diagramm für die Aryl-Analoga von (2b) zugunsten des Zwitterions beantworten (*p*-Substituenten: NO_2 , CN , Cl , CH_3 , OCH_3 , σ^+ -Korrelation^[3], $\rho = -3.4$ mit $r = 0.992$).

Das letzte Isomerenpaar (2i)/(2j) in Tabelle 1 bestätigt diese Vorstellungen: Bei (2i) ist die Arylgruppe in Z verdrillt; das Carbeniumzentrum an C-4 profitiert daher nur wenig vom +M-Effekt des *p*- CH_3O -Substituenten, (2j) dagegen stark. Q wird deshalb besonders groß.

Daß die Decarboxylierung trotz der acyclischen Zwischenstufe Z unter Konfigurationserhaltung verläuft, ist zwar erstaunlich, doch leicht erklärbar. Z kann als Hetero-tetramethylen aufgefaßt werden; die für Tetramethylene (1,4-Butandiyole) berechnete^[4] und experimentell bestätigte^[5] Rotationshemmung durch „through-bond“- und „through-space“-1,4-Wechselwirkung der terminalen Zentren läßt sich auch für Z erwarten.

Eingegangen am 22. November 1979 [Z 468a]

- [1] a) Übersichten: J. Faulkner, *Synthesis* 1971, 175; A. S. Arora, I. K. Ugi in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*. Bd. V/1b. Thieme, Stuttgart 1972; b) D. S. Noyce, E. H. Banitt, *J. Org. Chem.* 31, 4043 (1966); c) O. L. Chapman, W. R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2333 (1968); d) W. Adam, J. Baeza, J.-C. Liu, *ibid.* 94, 2000 (1972); e) S. Mageswaran, M. U. S. Sultanbawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1976, 884; f) J. A. Marshall, H. Fauble, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 948 (1970); g) J. A. Marshall, L. J. Karas, *ibid.* 100, 3615 (1978); h) J. Mulzer, A. Pointner, A. Chucholowski, G. Brüntrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 52.
- [2] Kinetische Daten sind nur spärlich verfügbar: T. Imai, S. Nishida, *J. Org. Chem.* 44, 3574 (1979); H. O. Krabbenhoft, *ibid.* 43, 1305 (1978).
- [3] H. C. Brown, J. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1913 (1957); 80, 4979 (1958).
- [4] R. Gleiter, W. D. Stohrer, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 55, 893 (1972); G. A. Segal, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7892 (1974); R. Gleiter, *Angew. Chem.* 86,

2-Thietanimine aus α -deprotonierten β -Lactonen und Phenylisothiocyanat – eine neue Vierring-Vierring-Umcyclisierung

Von Johann Mulzer und Thomas Kerkmann^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

2-Thietanimine sind eine seltene Stoffklasse, für die bisher nur zwei Beispiele beschrieben waren^[1]. Wir fanden nun einen neuen Zugang. Deprotoniert man β -Lactone (2-Oxetanone) mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und setzt das entstehende Anion (1)^[2] mit Phenylisothiocyanat um, erhält man nach hydrolytischer Aufarbeitung das *N*-Phenylthietanimin (4)^[3] und das Thioamid (6), die sich schichtchromatographisch trennen lassen. Im Bruttoverlauf wird also das Strukturelement CO_2 gegen PhNCS ausgetauscht. Die anionischen Zwischenstufen (2), (3) und (5) lassen sich bei den Isopropyl-Derivaten durch Methylierung abfangen.

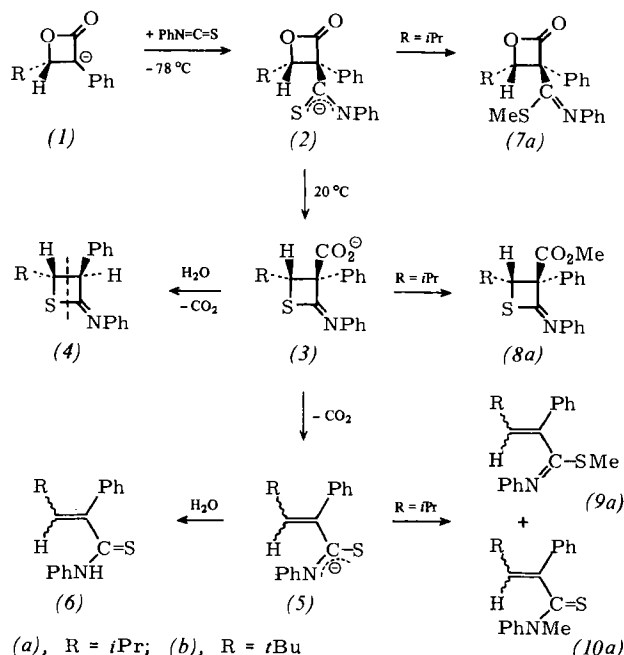


Tabelle 1. Einige Daten der dargestellten Verbindungen. Korrekte CHNS-Analysenwerte liegen vor. (a): R = iPr, (b): R = tBu.

	¹ H-NMR (CDCl_3 , 60 MHz, TMS int., δ -Werte)	IR [cm^{-1}]
(4a) gelbl. Öl	0.99 (d, $J = 6.5$ Hz, 6H, CH_3), 1.8–2.5 (m, 1H, CHMe_2), 3.48 (dd, $J = 4.5$ u. 8.5 Hz, 4-H), 4.78 (d, $J = 4.5$ Hz, 3-H), 6.82–7.60 (m, 10 Phenyl-H)	(Film): 2960 (CH), 1659 (C=N), 1593, 1490, 693
(6a) gelbl. Krist., Fp = 92–93 °C	1.02 (d, $J = 6$ Hz, 6H, CH_3), 2.0–2.7 (m, 1H, CHMe_2), 7.1–7.6 (m, 12H, Phenyl-H + 3-H + NH)	(KBr): 3310 (NH), 2970 (CH), 1632 (C=C), 1512, 1352 (Amid-I u. -II)
(4b) gelbl. Öl	1.03 (s, tBu), 3.67 (d, $J = 4.5$ Hz, 4-H), 4.84 (d, $J = 4.5$ Hz, 3-H), 6.9–7.7 (m, 10 Phenyl-H)	(Film): 2960 (CH), 1662 (C=N), 695
(6b) gelbl. Krist., Fp = 75.5–76.5 °C	0.93 (s, tBu), 7.15–7.5 (m, 10 Phenyl-H), 7.63 (s, 3-H), 8.40 (br. s, NH)	(KBr): 3330 (NH), 2965 (CH), 1625 (C=C), 1536, 1352 (Amid-I u. -II)
(7a) farbl. Krist., Fp = 129.5–130 °C	0.62 u. 0.98 (2d, $J = 6$ Hz, 6H, diast. CH_3), 1.2–1.9 (m, 1H, CHMe_2), 2.00 (s, $\text{S}-\text{CH}_3$), 5.38 (d, $J = 10$ Hz, 4-H), 6.8–7.6 (m, 10 Phenyl-H)	(KBr): 1980 (CH), 1820 (C=O), 1126 (C=O), 703
(8a) hellgelbe Würfel, Fp = 74–75.5 °C	0.70 u. 0.80 (2d, $J = 6$ Hz, 6H, diast. CH_3), 1.2–2.0 (m, 1H, CHMe_2), 3.85 (s, OCH_3), 4.44 (d, $J = 9.5$ Hz, 4-H), 6.9–7.6 (m, 10 Phenyl-H)	(KBr): 2960 (CH), 1734 (C=O), 1662 (C=N), 1230 (C=O), 698
(9a)/(10a) 63:37-Gemisch vom Fp = 63–65 °C	(9a): 0.93 (d, $J = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.4–3.0 (m, 1H, CHMe_2), 2.53 (s, $\text{S}-\text{CH}_3$), 5.66 (d, $J = 10.5$ Hz, 3-H), 6.5–7.7 (m, 10 Phenyl-H) (10a): 1.18 (d, $J = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.11 (s, $\text{N}-\text{CH}_3$), 2.4–3.0 (m, 1H, CHMe_2), 6.05 (d, $J = 10$ Hz, 3-H), 6.5–7.7 (m, 10 Phenyl-H)	(9a)/(10a) (KBr): 2960 (CH), 1628 (C=N), 1046 (C=S)

770 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 696 (1974); P. Hoffmann, R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* 1974, 159.
[5] R. Huisgen, G. Steiner, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5094 (1973).

[*] Dr. J. Mulzer, T. Kerkmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Schlüsselschritt der Synthese ist die Vierring-Vierring-Umcyclisierung (2)→(3), die – wie die Struktur der Abfangprodukte zeigt^[4] – zumindest bei den Isopropyl-Derivaten unter Inversion an C-4 abläuft. Ähnlich überraschend ist die mit einer Fragmentierung gekoppelte Ringöffnung (3)→(5).

Bei –78 °C in Tetrahydrofuran (THF) läßt sich (4a) mit LDA glatt deprotonieren und mit Methyljodid umsetzen; wie bei (1)→(2) greift das Elektrophil *trans* zur Isopropylgruppe an, so daß auch 3,3,4-trisubstituierte Verbindungen (4) sterisch einheitlich hergestellt werden können. Beispiel ist das *c*-4-Isopropyl-3-methyl-*r*-3-phenyl-2-thietan-*N*-phenylimin (4c).

Erhitzt man (4a) ohne Lösungsmittel auf 120 °C, lagert es sich vollständig zu (6a) um; im Gegensatz zu β -Lactonen bildet (4) bei der Thermolyse also kein Olefin.

Arbeitsvorschrift

500 mg (2.63 mmol) 4-Isopropyl-3-phenyl-2-oxetanon werden in 2 ml wasserfreiem THF bei –78 °C mit 2.63 mmol LDA deprotoniert. Nach 10 min gibt man 2.63 mmol Phenylisothiocyanat zu, läßt 30 min auftauen, gibt dann Wasser zu und arbeitet mit Ether auf. Das Rohprodukt besteht aus (4a) und (6a) (70:30) und wird an Silicagel mit Pentan/Ether (95:5) chromatographiert; Ausbeute 305 mg (41%) (4a) und 270 mg (36%) (6a). Analog werden 405 mg (52%) (4b) und 310 mg (40%) (6b) aus 2.63 mmol des entsprechenden Edukts erhalten.

Abfangversuche: (2a): Sofort nach Zugabe des Isothiocyanats wird bei –78 °C Methylfluorosulfat (Molverhältnis 1:1.25) zugefügt; Ausbeute nach Aufarbeitung mit H₂O/Et₂O 185 mg (21%) (7a). – (3a): Man läßt nach Zugabe des

CAS-Registry-Nummern:

(4a): 73688-15-0 / (4b): 73688-16-1 / (6a): 73688-17-2 / (6b): 73688-18-3 / (7a): 73688-19-4 / (8a): 73688-20-7 / (9a): 73688-21-8 / (10a): 73688-22-9 / 4-Isopropyl-3-phenyl-2-oxetanon: 73688-23-0 / 4-*tert*-Butyl-3-phenyl-2-oxetanon: 57015-12-0 / Phenylisothiocyanat: 103-72-0.

[1] V. Bertolasi, G. Gilli, *Acta Crystallogr. B* 34, 3403 (1978); A. Dondoni, A. Battaglia, P. Giorgianni, G. Gilli, M. Sacerdoti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 43.

[2] J. Mulzer, Th. Kerkmann, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

[3] Die *trans*-Konfiguration von (4a) und (4b) folgt aus der ¹H-NMR-Kopplungskonstanten $J_{3,4}$ = 4.5 Hz; denselben Wert fanden wir auch bei *trans*-3,4-disubstituierten β -Lactonen. Daß es sich bei (4) um Thietanimine und nicht um die isomeren β -Thiolactame [Stickstoffangriff im Schritt (2)→(3)!] handelt, folgt aus den Massenspektren von (4). Die eingezeichnete Fragmentierung führt zu einem Signal m/e = 193 (Ph–CH=C=NPh); bei m/e = 134 (Ph–CH=C=S) erscheint kein Signal. Auch die IR-Bande bei ca. 1660 cm^{–1} ist charakteristisch (vgl. [1]).

[4] Die Konfigurationszuordnung von (7a) und (8a) stützt sich auf die durch Diastereotopie bedingte Anisochronie der Isopropyl-CH₃ im ¹H-NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 1); dies deutet auf eine zur Isopropylgruppe vicinale *cis*-ständige Phenylgruppe. In (4a) sind diese Gruppen *trans*-ständig; es tritt keine Anisochronie auf.

Bromierungen mit *N*-Bromsuccinimid: Solvens und Selektivität^[**]

Von Werner Offermann und Fritz Vögtle^[*]

Wir fanden, daß Bromierungen mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) um so selektiver zum Benzylbromid-Derivat führen, je niedriger der Brechungsindex des Lösungsmittels ist. Da das Reaktivität-Selektivitäts-Prinzip^[2] zu gelten scheint, kann man ein Lösungsmittel wählen, in welchem die Reaktivität

Tabelle 1. Selektivität κ und Maximalausbeute Y_{\max} für die NBS-Bromierung von drei substituierten Toluolen in elf Lösungsmitteln; obere Werte: bei den Siedepunkten, untere Werte: auf 20 °C korrigiert.

Solvens	n_D^{20} [5a]	<i>p</i> -Nitrotoluol		4-Methylbiphenyl		<i>p</i> - <i>tert</i> -Butyltoluol	
		κ	Y_{\max}	κ	Y_{\max}	κ	Y_{\max}
HCO ₂ Me	1.3433	13.94	0.82	40.14	0.91	38.76	0.91
CCl ₂ FCClF ₂	1.3557	15.86	0.83	48.26	0.92	46.43	0.92
		1.05	0.38	21.66	0.86	21.34	0.86
		1.05	0.38	31.45	0.89	30.88	0.89
MeCO ₂ Me	1.3593	9.53	0.77	25.77	0.88	24.31	0.87
		13.71	0.81	43.79	0.92	40.94	0.91
<i>t</i> BuCO ₂ Me	1.388	—	—	18.58	0.85	19.65	0.85
		—	—	55.17	0.93	59.55	0.93
CH ₂ Cl ₂	1.4242	7.76	0.74	23.34	0.87	28.71	0.89
		9.25	0.76	30.66	0.89	38.43	0.91
CHCl ₃	1.4459	5.70	0.69	18.81	0.85	19.52	0.85
		7.81	0.74	32.27	0.90	33.81	0.90
CCl ₄ (rein)	1.4601	3.37	0.60	10.98	0.79	8.73	0.76
		4.52	0.65	20.11	0.86	15.04	0.82
CCl ₄ (Uvasol)	1.4601	4.37	0.65	12.56	0.80	11.29	0.79
		6.28	0.71	23.80	0.87	20.82	0.86
CCl ₄ (P ₂ O ₅)	1.4601	4.31	0.64	17.67	0.84	9.99	0.77
		6.17	0.70	36.57	0.90	17.85	0.84
CCl ₄ (KOH)	1.4601	4.49	0.65	12.19	0.80	8.19	0.75
		6.50	0.71	22.92	0.86	13.87	0.82
C ₂ H ₅ Cl ₃	1.4773	2.63	0.55	12.47	0.80	—	—
		3.47	0.60	26.76	0.88	—	—
C ₆ H ₆	1.5011	4.62	0.66	14.73	0.82	17.55	0.84
		6.93	0.72	30.43	0.89	38.05	0.91
C ₆ H ₅ Cl	1.5248	4.28	0.64	—	—	—	—
		9.06	0.76	—	—	—	—
CS ₂	1.6280	2.67	0.56	13.00	0.81	10.78	0.78
		2.97	0.58	17.41	0.84	14.14	0.82

Isothiocyanats 10 min auftauen, gibt dann Methylfluorosulfat (Molverhältnis 1:1.25) zu und arbeitet mit H₂O/Et₂O auf; Ausbeute 280 mg (32%) (8a). – (5a): Man verfährt wie bei der Darstellung von (4a)/(6a), setzt aber Methyljodid zu (Molverhältnis 1:8). Übliche Aufarbeitung ergibt 880 mg (56%) eines Gemisches von (9a) und (10a) (63:37).

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dr. W. Offermann
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Selektivität der NBS-Bromierung, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dipl.-Chem. B. Jansen danken wir für die Durchführung der Experimente mit Benzo[15]krone-5. – 5. Mitteilung: [1].