

## 12. Reaktion von 3-Amino-2H-azirinen mit Diphenylcyclopropenthion

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

von Stanislav Chaloupka und Heinz Heimgartner

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

(11. XII. 78)

### Reaction of 3-Amino-2H-azirines with Diphenylcyclopropenethione

#### Summary

3-Dimethylamino-2H-azirines (**4a**, **4b**) react with diphenylcyclopropenethione (**8**) to give 4(3H)-pyridinethione derivatives of type **10** (*Scheme 3*). The reaction mechanism for the formation of **10** is given in *Scheme 3* by analogy with a previous reported one [4] [5]. Hydrolysis of the 4(3H)-pyridinethione **10a** yields 2-oxo-2,3-dihydro-4(1H)-pyridinethione (**11**) and reduction of **10a** with sodium borohydride leads to the 2,3-dihydro-4(1H)-pyridinethione **12** (*Scheme 4*). The results of the reaction of **4a**, **4b** and the thione **8** demonstrate the similarity to the reaction of **4a**, **4b** and **2** [5] (*cf. Scheme 1*). In contrast, the reactions of imines of type **7a** with **2** and **8**, respectively, lead to different products (*cf.* [1] [6]).

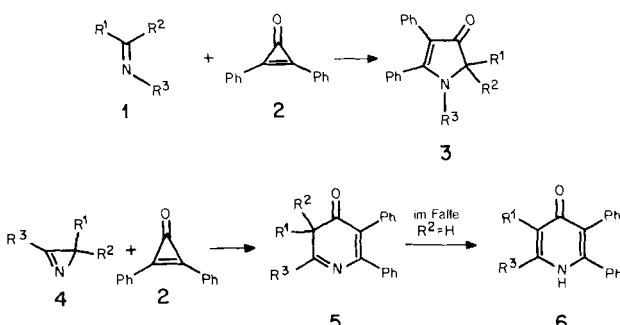
Cyclopropanone gehen mit den C,N-Doppelbindungen von Iminen, Amidinen und Guanidinen Reaktionen ein, die formal [3+2]-Cycloadditionen entsprechen [1] [2] (vgl. auch [3]). So werden z. B. aus Diphenylcyclopropenon (**2**) und Ketiminen **1** ( $R^1$ ,  $R^2$ =Alkyl oder Aryl) oder Benzamidinen **1** ( $R^1$ =Aryl,  $R^2$ =Dialkylamino) 2,3-Diphenyl-2-pyrrolin-4-one vom Typ **3** gebildet [1] [2] (*Scheme 1*). Eine analoge Reaktion wurde bei der Umsetzung von Diphenylcyclopropenon (**2**) mit 3-Phenyl-2H-azirinen, d.h. cyclischen Iminen [4], bzw. mit 3-Dimethylamino-2H-azirinen, d.h. cyclischen Amidinen [5], beobachtet. Dabei werden unter Öffnung beider dreigliedriger Ringe im Falle von  $R^1$ ,  $R^2 \neq H$  4(3H)-Pyridone des Typs **5** gebildet, während im Falle von  $R^2 = H$  die zu **5** tautomeren **4**(1H)-Pyridone **6** entstehen.

Wie vor kurzem berichtet wurde [6], geht Diphenylcyclopropenthion (**8**) im Gegensatz zu Diphenylcyclopropenon (**2**) mit Ketiminen des Typs **7a** keine Additionsreaktion zu 2-Pyrrolin-4-thionen ein. Vielmehr setzt sich **8** mit dem zum Ketimin **7a** tautomeren Enamin **7b** zu 4,5-Diphenyl-2-azabicyclo[3.1.0]hexan-3-thionen des Typs **9** um [6] (*Scheme 2*)<sup>2)</sup>.

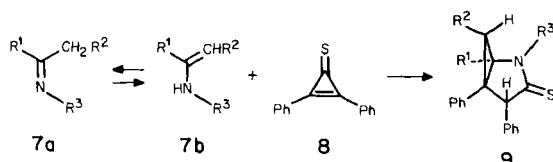
<sup>1)</sup> Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

<sup>2)</sup> Über Reaktionen von Diphenylcyclopropenthion (**8**) mit Iminen, die keine Tautomerie zu den entsprechenden Enaminen eingehen können, wurde in [6] nichts berichtet.

Schema 1



Schema 2



Es interessierte uns nun, ob die Umsetzung von Diphenylcyclopropenthion (**8**) mit 3-Dimethylamino-2*H*-azirinen analog zu den Reaktionen von Diphenylcyclopropenon (**2**) mit 2*H*-Azirinen (*Schema 1*) verläuft, oder ob dabei ebenfalls unerwartete Reaktionsprodukte gebildet werden.

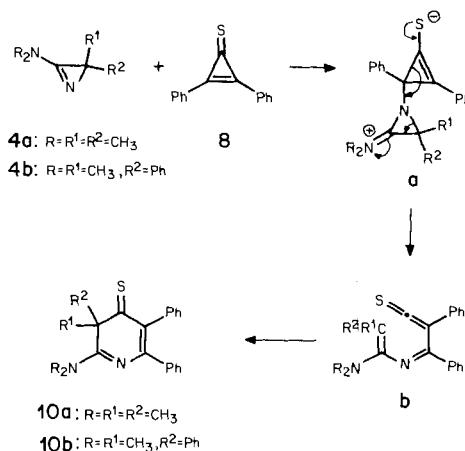
Die an C(2) disubstituierten 3-Dimethylamino-2*H*-azirine **4a** und **4b** setzen sich mit Diphenylcyclopropenthion (**8**; Molverhältnis 1:1) in Äther oder Acetonitril zu den 2-Dimethylamino-5,6-diphenyl-4(3*H*)-pyridinthionen **10a** bzw. **10b** um (*Schema 3*). Nach 18stdg. Reagierenlassen und Umkristallisieren aus Äther/Pentan werden diese (1:1)-Addukte als dunkelgrüne, metallisch-glänzende Kristalle erhalten<sup>3)</sup>. Die Strukturen von **10a** und **10b** folgen aus den Elementaranalysen<sup>4)</sup>, den spektralen Daten sowie dem chemischen Verhalten dieser Verbindungen. So weist z.B. **10a** im UV.-Spektrum (Äthanol) Absorptionsmaxima bei 487 nm ( $\epsilon = 18\,200$ ) mit einer langwelligen Schulter bei ca. 620 nm ( $\epsilon = 200$ ) und bei 283 nm ( $\epsilon = 17\,000$ ) auf. Im IR.-Spektrum (KBr) erscheinen im Bereich von 1535–1200 cm<sup>-1</sup> mehrere intensive Banden, die nicht im einzelnen zugeordnet werden können. Das Massenspektrum zeigt den Molekular-Ionenpik bei *m/e* 334 als Basispik sowie intensive Fragment-Ionenpique bei *m/e* 319 ( $M^+ - \text{CH}_3$ ), 301 ( $M^+ - \text{SH}$ ), 291, 290 ( $M^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) und 178 ( $C_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5^+$ ). Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>5)</sup> absorbieren die aromatischen Protonen als Multiplett bei 7,6–6,9 ppm und die  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - und  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -Gruppe jeweils als Singulett bei 3,43 bzw. 2,00 ppm. Am meisten Information für die Struktur **10a** liefert das <sup>13</sup>C-NMR.-

<sup>3)</sup> Reaktionsbedingungen für **10a**: Äther, Raumtemperatur; Ausbeute 86%, Smp. 221–222°; für **10b**: Acetonitril, 50°; Ausbeute 82%, Smp. 231,5–232°.

<sup>4)</sup> Alle beschriebenen Verbindungen weisen entsprechende C-, H-, N- und S-Werte auf ( $\pm 0,3\%$ ).

<sup>5)</sup> <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren bei 60 MHz, <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren bei 25,2 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes TMS (= 0 ppm).

Schema 3



Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ )<sup>5)</sup>, in welchem die Ring-C-Atome die folgenden chemischen Verschiebungen aufweisen: Das Thiocarbonyl-C(4) absorbiert bei 229,1 ppm, das Amidin-C(2) bei 178,1 ppm, die olefinischen C-Atome bei 155,3 (C(6)) und 129,9 ppm (C(5)) und das  $\text{sp}^3$ -hybridisierte C(3) bei 51,1 ppm.

Der Bildungsmechanismus für die Pyridinthione **10** ist in *Schema 3* in Analogie zu [4] skizziert. Dabei erfolgt ein nucleophiler Angriff des Aminoazirins **4** an der C,C-Doppelbindung («Michael-Addition») zum dipolaren Zwischenprodukt **a**. Dieses lagert sich unter Öffnung der beiden dreigliedrigen Ringe ins Thioketen **b** um, welches einen elektrocyclischen Ringschluss zu **10** eingeht.

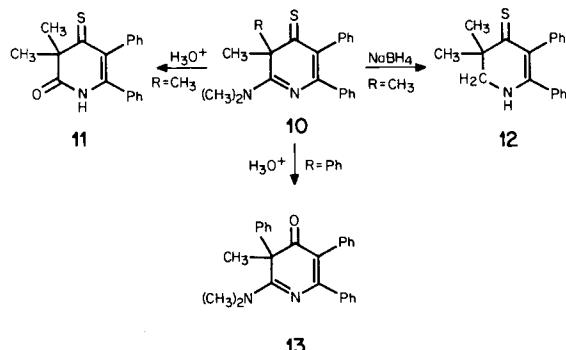
Die Hydrolyse des *4(3H)-Pyridinthions 10a* mit 0,2 N wässrig/äthanolischem HCl bei Raumtemperatur (16 Std.) ergibt das *2-Oxo-2,3-dihydro-4(1H)-pyridithion 11*<sup>6)</sup> als grüne Kristalle vom Smp. 201–202° (Methylenchlorid/Pentan/Äther) in 96% Ausbeute, während die Amidingruppe in **10b** auch unter energischen Bedingungen nicht hydrolysiert werden konnte (*Schema 4*). Mit 6 N HCl bei 50° wird aus letzterem als einziges Produkt das entsprechende *4(3H)-Pyridon 13* gebildet, das durch direkten Vergleich mit dem aus Diphenylcyclopropenon (**2**) und dem Aminoazirin **1b** erhaltenen Produkt [5] identifiziert wurde.

Die Reduktion der Amidingruppe in **10a** gelingt wie im Falle der entsprechenden *4(3H)-Pyridone* (vgl. [5]) mit  $\text{NaBH}_4$  in 80proz. Äthanol bei Raumtemperatur. Dabei fällt das *2,3-Dihydro-4(1H)-pyridinthion 12*<sup>7)</sup> (*Schema 4*) in Form oranger Kristalle vom Smp. 204–205,5° (Hexan/Äther) in 78% Ausbeute an.

<sup>6)</sup> UV. (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  605 (60), 394 (16100), 250 (11500). – IR. (KBr): 3190, 3100 (NH), 1680 (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 8,51 (br. s, verschwindet nach Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$ , NH); 7,35–6,8 (m, 10 arom. H); 1,76 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 234,3 (S=C(4)), 178,1 (O=C(2)), 143,0 (C(6)), 128,4 (C(5)), 59,6 (C(3)).

<sup>7)</sup> UV. (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$  417,5 (23000), 265 (8800), 240 (9000). – IR. (KBr): 3280, 3160 (NH). –  $^1\text{H-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,3–6,9 (m, 10 arom. H); 6,8 (br. s, verschwindet nach Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$ , NH); 3,45 (d,  $J = 3$  Hz, mit  $\text{D}_2\text{O} \rightarrow$  s,  $\text{CH}_2$ ); 1,40 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$ . ( $\text{CDCl}_3$ ): 225,9 (S=C(4)), 152,5 (C(6)), 125,5 (C(5)), 51,9 (C(3)), 42,3 (C(2)).

Schema 4



Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass Diphenylcyclopropenthion (**8**) mit den 3-Dimethylamino-2*H*-azirinen **4a** und **4b**, im Gegensatz zu den Umsetzungen mit den Iminen vom Typ **7a**, analog wie Diphenylcyclopropenon (**2**) reagiert.

Wir danken unseren analytischen Abteilungen für Spektren und Elementaranalysen und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Th. Eicher, J. L. Weber & G. Chatila, Liebigs Ann. Chem. 1978, 1203.
- [2] Th. Eicher, F. Abdesaken, G. Franke & J. L. Weber, Tetrahedron Letters 1975, 3915.
- [3] Th. Eicher & J. L. Weber, Topics in Current Chemistry 57, 1 (1975); K. T. Potts & J. S. Baum, Chem. Rev. 74, 189 (1974).
- [4] A. Hassner & A. Kascheres, J. org. Chemistry 37, 2328 (1972).
- [5] S. Chaloupka & H. Heimgartner, Chimia 32, 468 (1978).
- [6] Th. Eicher & J. L. Weber, Liebigs Ann. Chem. 1978, 1222.