

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

Vorläufige Mitteilung¹⁾

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-2*H*-azirines with Diphenylcyclopropenethione

Summary

3-Dimethylamino-2*H*-azirines (**4a**, **4b**) react with diphenylcyclopropenethione (**8**) to give 4(3*H*)-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(3*H*)-pyridinethione **10a** yields 2-oxo-2,3-dihydro-4(1*H*)-pyridinethione (**11**) and reduction of **10a** with sodium borohydride leads to the 2,3-dihydro-4(1*H*)-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]*).

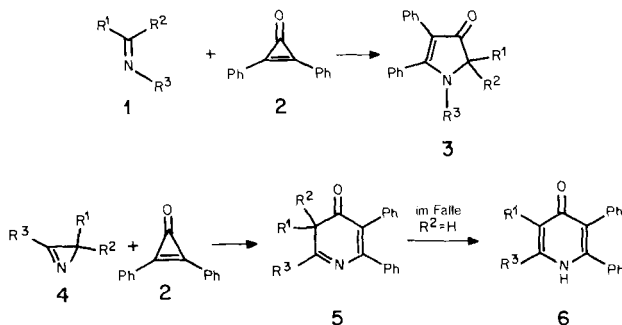
Cyclopropenone gehen mit den C,N-Doppelbindungen von Iminen, Amidinen und Guanidinen Reaktionen ein, die formal [3+2]-Cycloadditionen entsprechen [1] [2] (vgl. auch [3]). So werden z. B. aus Diphenylcyclopropenon (**2**) und Ketiminen **1** ($R^1, R^2 = \text{Alkyl oder Aryl}$) oder Benzamidinen **1** ($R^1 = \text{Aryl}, R^2 = \text{Dialkylamino}$) 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-2*H*-azirinen, d. h. cyclischen Iminen [4], bzw. mit 3-Dimethylamino-2*H*-azirinen, d. h. cyclischen Amidinen [5], beobachtet. Dabei werden unter Öffnung beider dreigliedriger Ringe im Falle von $R^1, R^2 \neq H$ 4(3*H*)-Pyridone des Typs **5** gebildet, während im Falle von $R^2 = H$ die zu **5** tautomeren 4(1*H*)-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*)²⁾.

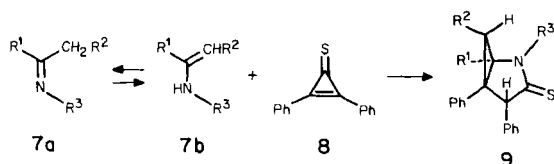
¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

²⁾ 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.

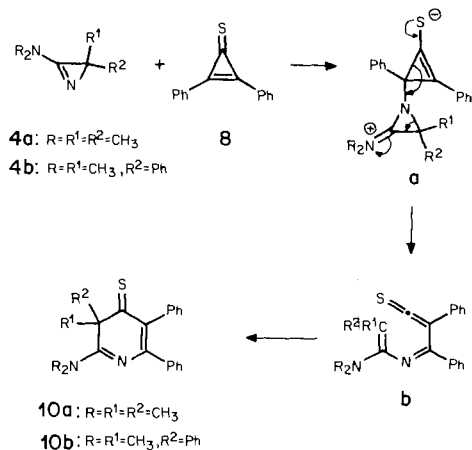
Die an C(2) disubstituierten 3-Dimethylamino-2*H*-azirine **4a** und **4b** setzen sich mit Diphenylcyclopropenthion (8; Molverhältnis 1:1) in Äther oder Acetonitril zu den 2-Dimethylamino-5,6-diphenyl-4(3*H*)-pyridinthionen **10a** bzw. **10b** um (Schema 3). Nach 18stdg. Reagierenlassen und Umkristallisieren aus Äther/Pentan werden diese (1:1)-Addukte als dunkelgrüne, metallisch-glänzende Kristalle erhalten³). Die Strukturen von **10a** und **10b** folgen aus den Elementaranalysen⁴), 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 $1535\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ mehrere intensive Banden, die nicht im einzelnen zugeordnet werden können. Das Massenspektrum zeigt den Molekular-Ionenpeak bei m/e 334 als Basispeak sowie intensive Fragment-Ionenpeaks bei m/e 319 ($M^+ - \text{CH}_3$), 301 ($M^+ - \text{SH}$), 291, 290 ($M^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$) und 178 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5^+$). Im ^1H -NMR.-Spektrum (CDCl_3)⁵) absorbieren die aromatischen Protonen als Multipllett 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 ^{13}C -NMR.-

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

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

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

Schema 3



Spektrum (CDCl_3)⁵, 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 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** einght.

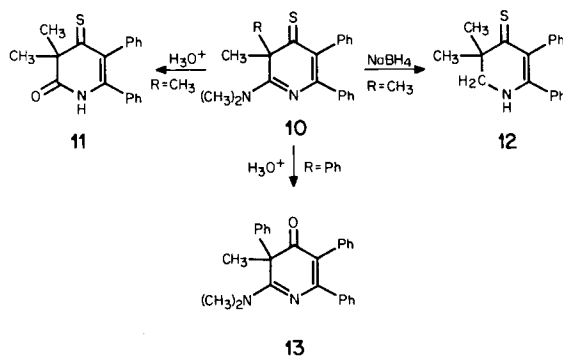
Die Hydrolyse des 4(3*H*)-Pyridinthions **10a** mit 0,2*N* wässrig/äthanolischem HCl bei Raumtemperatur (16 Std.) ergibt das 2-Oxo-2,3-dihydro-4(1*H*)-pyridinthion **11**⁶ als grüne Kristalle vom Smp. 201–202° (Methylenchlorid/Pentan/Äther) in 96% Ausbeute, während die Amidingruppe in **10b** auch unter energischen Bedingungen nicht hydrolysiert werden konnte (*Schema 4*). Mit 6*N* HCl bei 50° wird aus letzterem als einziges Produkt das entsprechende 4(3*H*)-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(3*H*)-Pyridone (vgl. [5]) mit NaBH_4 in 80proz. Äthanol bei Raumtemperatur. Dabei fällt das 2,3-Dihydro-4(1*H*)-pyridinthion **12**⁷ (*Schema 4*) in Form oranger Kristalle vom Smp. 204–205,5° (Hexan/Äther) in 78% Ausbeute an.

⁶) UV. (Äthanol): λ_{max} 605 (60), 394 (16100), 250 (11500). – IR. (KBr): 3190, 3100 (NH), 1680 (C=O). – ¹H-NMR. (CDCl_3): 8,51 (br. *s*, verschwindet nach Zugabe von D_2O , NH); 7,35–6,8 (*m*, 10 arom. H); 1,76 (*s*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). – ¹³C-NMR. (CDCl_3): 234,3 (S=C(4)), 178,1 (O=C(2)), 143,0 (C(6)), 128,4 (C(5)), 59,6 (C(3)).

⁷) UV. (Äthanol): λ_{max} 417,5 (23000), 265 (8800), 240 (9000). – IR. (KBr): 3280, 3160 (NH). – ¹H-NMR. (CDCl_3): 7,3–6,9 (*m*, 10 arom. H); 6,8 (br. *s*, verschwindet nach Zugabe von D_2O , NH); 3,45 (*d*, $J=3$ Hz, mit $\text{D}_2\text{O} \rightarrow s$, CH_2); 1,40 (*s*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). – ¹³C-NMR. (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-2H-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.