

Carl Metzger und Richard Wegler

Über Reaktionen von *N*-Alkyl-iminokohlensäure-(*O.O* bzw. *S.S*)-dialkylestern, 1

## Cycloadditionen von *N*-Alkyl-iminodithiokohlensäure-dialkylestern mit Ketenen

Aus den Wissenschaftlichen Laboratorien der Farbenfabriken Bayer AG, Wuppertal-Elberfeld  
(Eingegangen am 11. Oktober 1967)

Die Reaktionen von *N*-Alkyl-iminodithiokohlensäure-dialkylestern mit Ketenen, zu cyclischen 1:1- und 1:2-Addukten führend, und die chemischen Eigenschaften der entstehenden Azetidione (**1—4I**), insbesondere Aufspaltungsreaktionen und Reduktionen, werden beschrieben.

Die von *Delépine*<sup>1)</sup> zum ersten Mal dargestellten *N*-Alkyl-iminodithiokohlensäure-dialkylester **a** lassen sich als Mercaptale von Isocyanaten auffassen. Als solche schienen sie uns einer näheren Untersuchung auf dem Pflanzenschutz- und pharmazeutischen Gebiet wert.

Unsere Aufmerksamkeit richtete sich vor allen Dingen auf Cycloadditionen mit Ketenen, zumal *Staudinger*<sup>2)</sup>, *Pfleger*<sup>3)</sup> und *Kirmse*<sup>4)</sup> gezeigt hatten, daß aromatische Schiffsche Basen mit Ketenen  $\beta$ -Lactame ergeben, und *Holley*<sup>5)</sup> aus aromatischen Thio-imidsäure-alkylestern mit Ketenen ebenfalls durch Cycloadditionen Azetidione-(2) erhielt.

Diese Cycloadditionen zu  $\beta$ -Lactamen gewannen durch die Strukturaufklärung der Penicilline als  $\beta$ -Lactam-Derivate für deren Synthese Bedeutung. *Sheehan* und sein Arbeitskreis<sup>6)</sup> sowie *Pfleger*<sup>3)</sup> befaßten sich näher mit der Addition von Ketenen an die C=N-Doppelbindung in  $\Delta^2$ -Thiazolinen, die formal als cyclische Imidsäureester angesehen werden können. Die Versuche dieser Autoren, das Grundgerüst der Penicilline auf diese Weise herzustellen, waren jedoch nur teilweise erfolgreich. Es stellte sich heraus, daß eine Cycloaddition stark von der Substitution der  $\Delta^2$ -Thiazoline und von der Natur der Ketene abhängig ist. Mit dem wenig zur Polymerisation neigenden Diphenylketen gelang die Cycloaddition. Bei allen anderen verwendeten Ketenen konnte, bis auf sehr wenige Ausnahmen, keine Addition erreicht werden.

1) *M. Delépine*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **132**, 1416 (1901); **134**, 108 (1902); Bull. Soc. chim. France **27**, 48, 57 (1902); **29**, 53, 59 (1903).

2) *H. Staudinger*, „Die Ketene“, F. Enke-Verlag, Stuttgart 1912.

3) *R. Pfleger* und *A. Jäger*, Chem. Ber. **90**, 2460 (1957).

4) *W. Kirmse* und *L. Horner*, Chem. Ber. **89**, 2759 (1956).

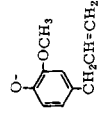
5) *A. N. Holley* und *R. W. Holley*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 3172 (1951).

6) *J. C. Sheehan* und *E. J. Corey*, Org. Reactions, Vol. 9, S. 388, J. Wiley & Sons, New York 1957.



Tab. 1. Dargestellte substituierte 4,4-Bis-methylmercapto-azetidinone-(2)

|    | R   | R'                              | R''                           | Schmp. a)                      | Methode<br>% Ausb. | Summenformel<br>(Mol.-Gew.)   | Analyse<br>N S Cl                  |
|----|---|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------|---|------------------------------------|
| 1  | 1-Methyl-3,3-diphenyl-azetidinon-(2)                  | CH <sub>3</sub>                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 149°<br>(Al)                   | A u. B<br>96 u. 70 | C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> NOS <sub>2</sub><br>(329.5)                             | Ber. 4.25 19.46<br>Gef. 4.44 19.24 |
| 2  | 3-[ <i>o</i> -Chlor-phenoxyl-1-methyl-azetidinon-(2)] | CH <sub>3</sub>                 | H                             | 92–93°<br>(CH)                 | B<br>67            | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(303.8)             | Ber. 4.61 21.11<br>Gef. 4.22 21.08 |
| 3  | 3-[ <i>m</i> -Chlor-phenoxyl-1-methyl-azetidinon-(2)] | CH <sub>3</sub>                 | H                             | 50–52°<br>(Leg)                | B<br>84            | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(303.8)             | Ber. 4.61<br>Gef. 4.53             |
| 4  | 3-[ <i>p</i> -Chlor-phenoxyl-1-methyl-azetidinon-(2)] | CH <sub>3</sub>                 | H                             | 84–85°<br>(Leg)                | B<br>68            | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(303.8)             | Ber. 4.61<br>Gef. 4.60             |
| 5  | 3-Phthalimido-1-methyl-azetidinon-(2)                 | CH <sub>3</sub>                 | H                             | 150°<br>(Eg)                   | B<br>35            | C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub><br>(322.4) | Ber. 8.69 19.90<br>Gef. 8.63 20.05 |
| 6  | 1-Methyl-3-äthyl-3-phenyl-azetidinon-(2)              | CH <sub>3</sub>                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 80°<br>(PÄ)                    | B<br>36            | C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> NOS <sub>2</sub><br>(281.4)                             | Ber. 4.98 22.79<br>Gef. 5.08 22.74 |
| 7  | 3,3-Dichlor-1-methyl-azetidinon-(2)                   | CH <sub>3</sub>                 | Cl                            | 32–33°<br>(PÄ)                 | B<br>36            | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> NOS <sub>2</sub><br>(246.2)               | Ber. 5.69 26.05<br>Gef. 5.64 25.94 |
| 8  | 1-Methyl-3-phenyl-azetidinon-(2)                      | CH <sub>3</sub>                 | H                             | 71–73°<br>(PÄ–Ac)              | B<br>20            | C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NOS <sub>2</sub><br>(253.4)                             | Ber. 5.53 23.31<br>Gef. 5.55 23.15 |
| 9  | 1-Äthyl-3,3-diphenyl-azetidinon-(2)                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 128°<br>(Al)                   | A u. B<br>98 u. 70 | C <sub>19</sub> H <sub>21</sub> NOS <sub>2</sub><br>(343.5)                             | Ber. 4.08 18.67<br>Gef. 4.02 18.60 |
| 10 | 3-[ <i>o</i> -Chlor-phenoxyl-1-äthyl-azetidinon-(2)]  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H                             | 80°<br>(Al)                    | B<br>58            | C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(266.4)             | Ber. 4.41 20.18<br>Gef. 4.42 20.39 |
| 11 | 3-[2-Methoxy-4-allyl-phenoxyl-1-äthyl-azetidinon-(2)] | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H                             | 91–92°<br>(Leg)                | B<br>63            | C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub><br>(353.5)               | Ber. 3.96 18.14<br>Gef. 3.94 18.24 |
| 12 | 3-Phthalimido-1-äthyl-azetidinon-(2)                  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H                             | 130°<br>(Eg)                   | B<br>26            | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub><br>(336.4) | Ber. 8.33 19.07<br>Gef. 8.37 19.01 |
| 13 | 1-Äthyl-3-[ <i>n</i> aphthyl-(1)-azetidinon-(2)]      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | H                             | 100°<br>(M)                    | B<br>30            | C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> NOS <sub>2</sub><br>(317.5)                             | Ber. 4.41 20.20<br>Gef. 4.49 20.24 |
| 14 | 3,3-Dimethyl-1-äthyl-azetidinon-(2)                   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>               | Sdp. <sub>0.2</sub><br>82–103° | B<br>...           | C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NOS <sub>2</sub><br>(219.4)                              | ...                                |
| 15 | 3-[ <i>o</i> -Chlor-phenoxyl-1-propyl-azetidinon-(2)] | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                             | 61–62°<br>(CH)                 | B<br>48            | C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(331.9)             | Ber. 4.22 19.32<br>Gef. 4.23 19.42 |
| 16 | 3-Phthalimido-1-propyl-azetidinon-(2)                 | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                             | 86°<br>(Leg)                   | B<br>27            | C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub><br>(350.5) | Ber. 7.99 18.34<br>Gef. 7.98 18.70 |



|    |  |  |                                    |  |                                     |                    |  |  |
|----|--|--|------------------------------------|--|-------------------------------------|--------------------|--|--|
| 17 | 3-[2,6-Dichlor-phenoxy]-1-propyl-          | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | H                                  | 2,6-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O | 45–48°<br>(PÄ)                      | B                  | C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> -Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(366.3) | Ber. 3.77 17.51 19.36<br>Gef. 3.77 17.52 19.61 |
| 18 | 1-Propyl-3,3-diphenyl-                     | n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 105°<br>(CH)                        | A                  | C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub><br>(357.5)                                 | Ber. 3.91 17.93<br>Gef. 3.87 17.78             |
| 19 | 1-Allyl-3,3-diphenyl-                      | Allyl  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 121°<br>(M)                         | B                  | C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub><br>(355.5)                                 | Ber. 3.94 18.04<br>Gef. 4.04 18.21             |
| 20 | 3-Äthyl-1-allyl-3-phenyl-                  | Allyl  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 63°<br>(PÄ)                         | 30                 | C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub><br>(307.5)                                 | Ber. 4.55 20.86<br>Gef. 4.37 20.93             |
| 21 | 1-Isobutyl-3,3-diphenyl-                   | $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix}$ -CH <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 133°<br>(CH)                        | A u. B<br>97 u. 66 | C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub><br>(371.6)                                 | Ber. 3.77 17.26<br>Gef. 3.76 17.28             |
| 22 | 3-[ <i>o</i> -Chlor-phenoxy]-1-isobutyl-   | $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix}$ -CH <sub>2</sub> | H                                  | <i>o</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O         | 87°<br>(CH)                         | B                  | C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(345.9)                | Ber. 4.04 18.54 10.25<br>Gef. 3.89 18.76 10.27 |
| 23 | 3-Äthyl-1-isobutyl-3-phenyl-               | $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix}$ -CH <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 50°<br>(CH)                         | B                  | C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub><br>(321.5)                                 | —  |
| 24 | 3,3-Dimethyl-1-isobutyl-                   | $\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix}$ -CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                                      | 106°<br>(CH)                        | 39                 | C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub><br>(247.4)                                 | Ber. 5.66 25.42<br>Gef. 5.36 24.08             |
| 25 | 1-Cyclohexyl-3,3-diphenyl-                 | c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 150°<br>(CH)                        | A u. B<br>95 u. 51 | C <sub>23</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub><br>(397.6)                                 | Ber. 3.52 16.13<br>Gef. 3.58 16.27             |
| 26 | 3-[ <i>o</i> -Chlor-phenoxy]-1-cyclohexyl- | c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>   | H                                  | <i>o</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O         | 88°<br>(PÄ)                         | 38                 | C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(372.0)                | Ber. 3.76 17.24 9.53<br>Gef. 3.73 16.78 10.87  |
| 27 | 1-[2-Methyl-cyclohexyl]-3,3-diphenyl-      | 2-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 124°<br>(M)                         | 40                 | C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub><br>(411.7)                                 | Ber. 3.40 15.58<br>Gef. 3.48 15.58             |
| 28 | 1-[3-Methyl-cyclohexyl]-3,3-diphenyl-      | 3-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 145°<br>(M)                         | B                  | C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub><br>(411.7)                                 | Ber. 3.40 15.58<br>Gef. 3.43 15.95             |
| 29 | 1-[4-Methyl-cyclohexyl]-3,3-diphenyl-      | 4-H <sub>3</sub> C-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 174°<br>(M)                         | B                  | C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>2</sub><br>(411.7)                                 | Ber. 3.40 15.58<br>Gef. 3.37 15.77             |
| 30 | 3,3-Diphenyl-1-benzyl-                     | Benzyl   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 133°<br>(CH)                        | A u. B<br>95 u. 70 | C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub><br>(405.6)                                 | Ber. 3.45 15.81<br>Gef. 3.42 15.84             |
| 31 | 3-[ <i>o</i> -Chlor-phenoxy]-1-benzyl-     | Benzyl   | H                                  | <i>o</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O         | 102°<br>(EG)                        | B                  | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(380.0)                | Ber. 3.88 16.88<br>Gef. 3.56 16.75             |
| 32 | 3,3-Dimethyl-1-benzyl-                     | Benzyl   | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                                      | Sdp. <sub>0.4</sub><br>150°         | —                  | C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub><br>(281.4)                                 | —  |
| 33 | 1-Benzyl-3,3-pentamethyl-                  | Benzyl   | —[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> — | —  | —                                   | —                  | C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub><br>(321.5)                                 | —  |
| 34 | 1-Phenäthyl-3,3-diphenyl-                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 94°<br>(CH)                         | B                  | C <sub>24</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub><br>(419.6)                                 | Ber. 3.34 15.28<br>Gef. 3.37 15.07             |
| 35 | 3-[ <i>o</i> -Chlor-phenoxy]-1-phenäthyl-  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>  | H                                  | <i>o</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O         | 83–85°<br>(CH)                      | B                  | C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(394.0)                | Ber. 3.56 16.28 9.00<br>Gef. 3.58 16.14 9.37   |
| 36 | 3-Äthyl-1-phenäthyl-3-phenyl-              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 66°<br>(PÄ)                         | 66                 | C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>2</sub><br>(371.6)                                 | Ber. 3.77 17.26<br>Gef. 3.71 17.20             |
| 37 | 3-Phthalimido-1-phenäthyl-                 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>  | H                                  | Phthalimido  | 136–138°<br>(M)                     | B                  | C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(412.5)    | Ber. 6.89 15.55<br>Gef. 7.00 15.64             |
| 38 | 1-[2-Diäthylaminoäthyl]-3,3-diphenyl-      | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                        | 90° (Ä)<br>Hydrochlorid<br>190°     | B                  | C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(414.6)    | Ber. 6.75 15.47<br>Gef. 6.67 15.43             |
| 39 | 1-[2-Diäthylaminoäthyl]-3,3-pentamethyl-   | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>   | —[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> — | —  | Hydrochlorid<br>144–145°<br>(Eg–Al) | B                  | C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Cl<br>(367.0)                | Ber. 7.64 9.68<br>Gef. 7.59 10.28              |

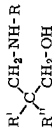
Tab. 1a.



| -azetidinon-(2)                                      | R                             | R'                            | R''                                  | R'''   | Schmp. a)       | Methode<br>% Ausb. | Summenformel<br>(Mol.-Gew.)   | Analyse<br>N S Cl                              |
|--|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--|-----------------|--------------------|---|--|
| 40 4,4-Bis-benzylmercapto-1,3,3-triphenyl-           | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>        | Benzyl   | 183°<br>(Ac-Al) | B<br>80            | C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> NOS <sub>2</sub><br>(543.7)                               | Ber. 2.55 11.78<br>Gef. 2.55 11.88             |
| 41 3-[o-Chlor-phenoxy]-4,4-äthylenmercapto-1-propyl- | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | H                             | o-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O | -R'''-R''''-<br>-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> - | 99°<br>(CH)     | B<br>10            | C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub><br>(329.8) | Ber. 4.25 19.44 10.75<br>Gef. 4.41 19.39 11.89 |

a) Die Abkürzungen bedeuten: Al = Äthanol, M = Methanol, Eg = Essigsäure, Ä = Äther, PÄ = Petroläther, Ac = Aceton, Lg = Ligroin, CH = Cyclohexan.

Tab. 2. Dargestellte 3-Amino-propanole (z. T. als Hydrochloride)

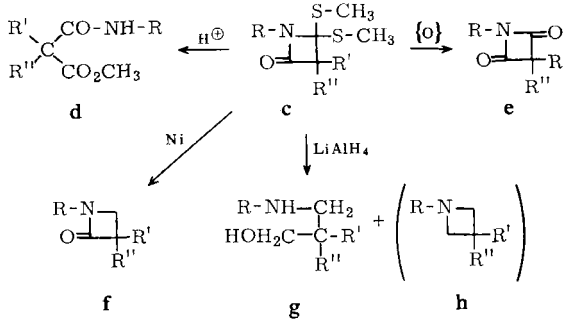


| -propanol                             | R                             | R'                            | R''                                  | Schmp.                       | Summenformel<br>(Mol.-Gew.)                                     | Analyse<br>N S Cl                  |
|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|---|------------------------------------|
| 44 3-Methylamino-2-[o-chlor-phenoxy]- | CH <sub>3</sub>               | H                             | o-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O | Sdp. <sub>0,25</sub><br>134° | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>2</sub><br>(215.5)    | Ber. 6.50<br>Gef. 6.52             |
| 45 3-Methylamino-2,2-diphenyl-        | CH <sub>3</sub>               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>        | 210°                         | C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub> Cl<br>(277.8)   | Ber. 5.04 12.76<br>Gef. 5.07 12.81 |
| 46 3-Methylamino-2-äthyl-2-phenyl-    | CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>        | 144°                         | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub> Cl<br>(229.7)   | Ber. 6.10 15.43<br>Gef. 6.12 15.57 |
| 47 3-Methylamino-2-phenyl-            | CH <sub>3</sub>               | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>        | 102°                         | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub> Cl<br>(201.7)   | Ber. 6.95 17.58<br>Gef. 7.00 17.65 |
| 48 3-Äthylamino-2-[o-chlor-phenoxy]-  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H                             | o-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O | 146°                         | C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> ClNO <sub>2</sub> Cl<br>(266.2) | Ber. 5.24 13.27<br>Gef. 5.25 13.88 |
| 49 3-Äthylamino-2,2-diphenyl-         | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>        | 160°                         | C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub> Cl<br>(291.8)   | Ber. 4.80 12.15<br>Gef. 4.79 12.29 |

|    |   |  |                                    |                               |                             |  |                                    |
|----|---|--|------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--|------------------------------------|
| 50 | 3-Äthylamino-2-[1,3-dihydro-isoindolyl-(2)]-    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                                  | 1,3-Dihydro-isoindolyl-(2)    | Sdp. <sub>0,4</sub><br>140° | C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O<br>(220,3)                | Ber. 12,72<br>Gef. 12,80           |
| 51 | 3-Äthylamino-2,2-dimethyl-                      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>               | 143°                        | C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> NOCl<br>(167,7)                             | Ber. 8,35 21,15<br>Gef. 8,39 21,55 |
| 52 | 3-Äthylamino-2-[naphthyl-(1)]-                  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | H                                  | $\alpha$ -Naphthyl            | 124–125°                    | C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NOCl<br>(265,5)                            | Ber. 5,27 13,39<br>Gef. 5,41 13,5  |
| 53 | 3-Allylamino-2,2-diphenyl-                      | Allyl  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 154°                        | C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> NOCl<br>(303,8)                            | Ber. 4,61 11,63<br>Gef. 4,36 11,06 |
| 54 | 3-Allylamino-2-äthyl-2-phenyl-                  | Allyl  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | Sdp. <sub>0,3</sub><br>116° | C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO<br>(219,3)                              | ...                                |
| 55 | 3-Isobutylamino-2,2-diphenyl-                   | H <sub>3</sub> C\CH-CH <sub>2</sub><br>H <sub>3</sub> C/                       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 140°                        | C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> NOCl<br>(319,9)                            | Ber. 4,38 11,06<br>Gef. 4,48 11,06 |
| 56 | 3-Isobutylamino-2-äthyl-2-phenyl-               | H <sub>3</sub> C\CH-CH <sub>2</sub><br>H <sub>3</sub> C/                       | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 120°                        | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> NOCl<br>(271,8)                            | Ber. 5,15 13,05<br>Gef. 5,32 13,15 |
| 57 | 3-Cyclohexylamino-2,2-diphenyl-                 | c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 200°                        | C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> NOCl<br>(345,9)                            | Ber. 4,05 10,25<br>Gef. 4,05 10,35 |
| 58 | 3-[2-Methyl-cyclohexylamino]-2,2-diphenyl-      | 2-H <sub>3</sub> C--C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 217°                        | C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> NOCl<br>(359,7)                            | Ber. 3,90 9,88<br>Gef. 3,96 10,12  |
| 59 | 3-[3-Methyl-cyclohexylamino]-2,2-diphenyl-      | 3-H <sub>3</sub> C--C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 163°                        | C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> NOCl<br>(359,7)                            | Ber. 3,40 9,88<br>Gef. 3,67 9,73   |
| 60 | 3-[4-Methyl-cyclohexylamino]-2,2-diphenyl-      | 4-H <sub>3</sub> C--C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 212–213°                    | C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> NOCl<br>(359,7)                            | Ber. 3,90 9,88<br>Gef. 4,16 9,97   |
| 61 | 3-Benzylamino-2,2-dimethyl-                     | Benzyl   | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>               | 182°                        | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> NOCl<br>(229,8)                            | Ber. 6,10 15,44<br>Gef. 6,10 15,72 |
| 62 | 3-Benzylamino-2,2-pentamethylen-                | Benzyl   | -[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> - |                               | 173°                        | C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> NOCl<br>(269,8)                            | Ber. 5,19 13,14<br>Gef. 5,20 13,64 |
| 63 | 3-Phenäthylamino-2-äthyl-2-phenyl-              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 148°                        | C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> NOCl<br>(314,9)                            | Ber. 4,38 11,05<br>Gef. 4,31 11,11 |
| 64 | 3-Phenäthylamino-2,2-diphenyl-                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>                  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 180°                        | C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> NOCl<br>(367,9)                            | Ber. 3,81 9,64<br>Gef. 3,79 9,78   |
| 65 | 3-[2-Diäthylamino-äthylamino]-2-äthyl-2-phenyl- | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | Sdp. <sub>0,3</sub><br>135° | C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O<br>(278,5)                | Ber. 10,03<br>Gef. 10,88           |
| 66 | 3-[2-Diäthylamino-äthylamino]-2,2-diphenyl-     | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 204°                        | C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub><br>(399,4) | Ber. 7,01 17,75<br>Gef. 7,01 17,74 |

### Eigenschaften der 4.4-Bis-alkylmercapto-azetidinone-(2) (Schema B)

Die Azetidinone sind gegenüber alkalischer *Hydrolyse* erstaunlich widerstandsfähig. Selbst bei längerem Kochen mit methanol. Alkali bleiben sie unverändert. Im Gegensatz dazu bewirkt methanol. Salzsäure eine Ringsprengung zu Malonester-amiden d.



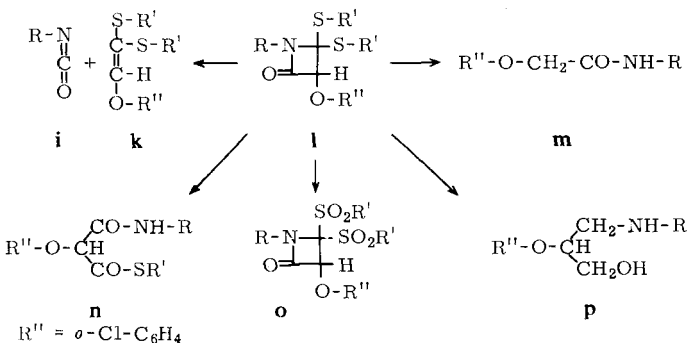
Schema B

Die *Oxydation* sowohl mit Persäuren oder Wasserstoffperoxid als auch Kaliumpermanganat in saurer Lösung führt zu Malonimid-Derivaten e. Die Bildung von Disulfonverbindungen wurde nicht beobachtet (näheres im Versuchsteil).

Eine *Desulfurierung* zu Azetidinonen f gelingt mit Raney-Nickel in Methanol.

Bei der *Reduktion* mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther oder Äther/Tetrahydrofuran bilden sich 2-substituierte 3-Alkylamino-propanole g. Dabei werden die Alkylmercapto-Gruppen als Mercaptane abgespalten. Nur im Falle des 4.4-Bis-methylmercapto-1-benzyl-3.3-pentamethylen-azetidinons-(2) (33) haben wir das entsprechende Azetidin-Derivat h neben dem Ringaufspaltungsprodukt g, dem Amino-2-propanol 62 (Tab. 2), erhalten.

Ein etwas anderes chemisches Verhalten zeigen 3-phenoxy-substituierte Azetidinone I (vgl. Schema C). Schon beim Versuch, diese Verbindungen im Vakuum zu destillieren



Schema C

wird das Ringsystem in Isocyanate i und die resonanzstabilisierten Phenoxyketenmercaptale k gespalten. Der naheliegende Versuch, die Ausgangsverbindungen aus diesen Bruchstücken wiederherzustellen, gelang nicht. Zum Unterschied zu anderen Azetidinonen bewirkt bei den 3-phenoxy-substituierten Azetidinonen auch alkoholi-

sches Alkali Ringsprengung und Abbau zu Phenoxyessigsäure-amiden **m**. Völlige Aufspaltung bis zum Amin verursacht alkoholische Salzsäure. Im System Chloroform/Wasser bleibt die *Hydrolyse* mit 20proz. Schwefelsäure in Gegenwart von 30proz. Wasserstoffperoxid auf der Stufe des Malonthiolester-amids **n** stehen.

Während die *Oxydation* der zuerst erwähnten Azetidinone mit Persäuren Malonimide liefert, werden hier die erwarteten Disulfone **o** erhalten.

Die *Reduktion* mit  $\text{LiAlH}_4$  verläuft analog unter Ringsprengung und Alkylmercaptan-Abspaltung zu 2-Phenoxy-aminopropanolen **p** (Tab. 2).

Bei der Interpretation der IR- und NMR-Spektren war uns Herr Dr. *W. Geiger*, Wuppertal-Elberfeld, behilflich. Wir möchten ihm auch an dieser Stelle herzlich danken.

## Beschreibung der Versuche

Die eingesetzten Iminodithiokohlensäure-dimethylester wurden nach *Delépine*<sup>1)</sup>, Diphenylketen nach I. c.<sup>7)</sup> oder aus Diphenylacetylchlorid mit Triäthylamin in Tetrachlorkohlenstoff bei 60° hergestellt.

### A. Darstellung der Azetidinone vom Typ c (1–41)

a) *Methode A*: Abgewogenes *Diphenylketen* wird mit der äquiv. Menge *Iminodithiokohlensäure-dialkylester* ohne Verdünnungsmittel unter Kühlung gemischt und bis zur vollständigen Kristallisation stehengelassen. Das Kristallisat wird in trockenem Petroläther fein zerdrückt und abgesaugt. Die so erhaltenen *Azetidinone* waren fast analysenrein.

b) *Methode B*: Zu 0.1 Mol *Iminodithiokohlensäure-dialkylester* in trockenem Benzol, Äther, Tetrahydrofuran, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (70–80 ccm) werden unter Feuchtigkeitsschluß und Rühren aus zwei Tropftrichtern langsam gleichzeitig 0.1 Mol *Säurechlorid* und 0.1 Mol *Triäthylamin* getropft. Bei Anwendung von monosubstituierten Acetylchloriden hat sich eine Reaktionstemp. zwischen 20 und 40° als günstig erwiesen; Umsetzungen mit disubstituierten Acetylchloriden benötigen Temp. zwischen 60 und 80°. Nach 6 bis 12stdg. Rühren bei der jeweiligen Temp. wird abgekühlt, abgesaugt und das Triäthylaminhydrochlorid ausgewogen. Dieses hat sich als zweckmäßig erwiesen, da einige Azetidinone bereits aus den Lösungsmitteln kristallisieren und sich also im Aminhydrochlorid-Niederschlag befinden können. Das Filtrat wird dreimal rasch mit je 110 ccm eiskalter 20proz. Schwefelsäure, danach mit Eiswasser gewaschen. Die Rückstände werden mit Petroläther oder Cyclohexan, dem einige Tropfen Aceton oder Essigester zugefügt werden, angerieben. Aus den in Tab. 1 angegebenen Lösungsmitteln wird umgelöst. Analysenreinheit bedarf meistens mehrmaligen Umkristallisierens unter Zusatz von etwas Aktivkohle.

c) *3,5-Diacetoxy-2,2-bis-methylmercapto-1-methyl-3,5-diphenyl-piperidindion-(4,6)* (**42**): 40.5 g (0.3 Mol) *N-Methyl-iminodithiokohlensäure-dimethylester* (**a**<sub>1</sub>) in 200 ccm absolutem Benzol wurden bei 20° unter Rühren aus zwei Tropftrichtern langsam gleichzeitig 55.3 g (0.3 Mol) *Acetylmandelsäurechlorid* und 30.0 g (0.3 Mol) *Triäthylamin* zugetropft. Nach 12 Std. wurde aufgearbeitet. Der Rückstand kristallisierte auf Zusatz von 150 ccm Äther. Schmp. 172° (Methanol/Essigester); Ausb. 36 g (42%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_6\text{S}_2$  (487.6) Ber. C 59.12 H 5.17 N 2.87 S 13.15  
Gef. C 59.52, 59.52 H 5.64, 5.52 N 2.81 S 12.88, 12.85

IR ( $\text{CHCl}_3$ )<sup>8)</sup>:  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1680; 1760 und 1790/cm.

<sup>7)</sup> Org. Syntheses Coll. Vol. III, S. 356 (1955).

<sup>8)</sup> IR-Aufnahmen in Lösung: Konzentration 5% bei einer Schichtdicke von 0.16 mm.



d) *4,4-Diäthoxy-1,3,3-triphenyl-azetidinon-(2)* (**43**): Zu 38.6 g (0.2 Mol) *N-Phenyl-imino-kohlensäure-diäthylester* in 110 ccm absol.  $\text{CCl}_4$  wurden gleichzeitig langsam 46.1 g (0.2 Mol) *Diphenylacetylchlorid* und 20.0 g (0.2 Mol) *Triäthylamin* bei Raumtemp. getropft. Die Lösung färbte sich anfangs tief grün, später orange. Nach 3stdg. Kochen unter Rückfluß wurde abgesaugt [25.5 g *Hydrochlorid* (91 %)] und eingedampft. Die flüchtigen Anteile des Rückstandes wurden bei 0.1 mm und 120° Badtemperatur destillativ entfernt. Nach 3 Monaten kristallisierten aus Cyclohexan 3.8 g (5 %) **43**. Schmp. 138–139° (Methanol).

$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{NO}_3$  (387.5) Ber. C 77.49 H 6.50 N 3.61  
Gef. C 76.75, 77.10 H 7.28, 6.92 N 3.63

IR (KBr):  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1760/cm.

## B. Umwandlung der Azetidinone (Schema B)

### a) Hydrolyse (Schema B, d)

*Diphenylmalonsäure-methylester-methylamid*: 8.0 g (0.024 Mol) *4,4-Bis-methylmercapto-1-methyl-3,3-diphenyl-azetidinon-(2)* (**1**) wurden in 250 ccm *Methanol* mit 5 ccm konz. *Salzsäure* 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es entwickelte sich sofort *Methylmercaptan*. Der Rückstand wurde zweimal mit je 20 ccm Petroläther ausgezogen. Schmp. 110° (Petroläther/Essigester 1 : 1); Ausb. 1.1 g (14 %).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$  (283.3) Ber. C 72.07 H 6.05 N 4.94 O 16.94  
Gef. C 72.36, 72.50 H 6.14, 6.30 N 5.06 O 16.73

IR (KBr):  $\nu_{\text{NH}}$  3400,  $\nu_{\text{CO}_2\text{CH}_3}$  1743,  $\nu_{\text{CO}-\text{NH}}$  1660/cm.

### b) Oxydation (Schema B, e)

1. *N-Methyl-diphenylmalonsäure-imid*: Zu 16.0 g (0.05 Mol) **1** in 500 ccm Eisessig wurden 110 ccm 20proz. *Schwefelsäure* gegeben und bei guter Kühlung unter Rühren 13 g (0.082 Mol)  $\text{KMnO}_4$  in 300 ccm Wasser getropft. Nach Beendigung der Oxydation wurde in 500 ccm Wasser eingerührt, bei Eiskühlung mit 10proz. Natronlauge genau neutralisiert und mit Äther extrahiert. Der ölige Rückstand kristallisierte aus Methanol. Schmp. 103°; Ausb. 6 g (48 %).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$  (251.3) Ber. C 76.48 H 5.21 N 5.57 O 12.74  
Gef. C 76.47, 76.45 H 5.25, 5.47 N 5.55 O 12.77

IR (KBr):  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1735/cm (breit).

2. *N-Äthyl-diphenylmalonsäure-imid*: Zu 10.3 g (0.03 Mol) *4,4-Bis-methylmercapto-1-äthyl-3,3-diphenyl-azetidinon-(2)* (**9**) in 250 ccm Eisessig und 1 ccm konz. *Schwefelsäure* ließ man unter Rühren und Kühlung 14 g (0.13 Mol) 30proz. *Wasserstoffperoxid* tropfen. Nach 50stdg. Standzeit bei Raumtemp. wurde vollständig eingengt. Schmp. 74–75° (Methanol); Ausb. 6.3 g (82 %).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (265.3) Ber. C 76.96 H 5.70 N 5.28 O 12.06  
Gef. C 77.41, 77.23 H 5.87, 5.86 N 5.33 O 11.94

IR (KBr):  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1735/cm (breit).

3. *N-Cyclohexyl-diphenylmalonsäure-imid*: Zu 8.0 g (0.02 Mol) *4,4-Bis-methylmercapto-1-cyclohexyl-3,3-diphenyl-azetidinon-(2)* (**25**) in 110 ccm Chloroform wurden 407 ccm einer *Benzopersäure-Chloroform-Lösung* (1 ccm  $\hat{=}$  27.3 mg Persäure) getropft. Nach einer Stde. wurde wie üblich aufgearbeitet. Schmp. 84° (Methanol); Ausb. 5.7 g (90 %).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  (319.4) Ber. C 78.97 H 6.63 N 4.39 O 10.02  
Gef. C 79.50, 79.50 H 6.75, 6.85 N 4.40 O 9.92

IR (KBr):  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1725/cm (breit).

4. *N*-Methyl-phthalimidomalonsäure-imid: Zu 16 g (0.05 Mol) 3-Phthalimido-4.4-bis-methylmercapto-1-methyl-azetidinon-(2) (5) in 250 ccm Eisessig wurden bei 20° 23 g 30proz. Wasserstoffperoxid getropft. Nach 4 Stdn. wurde 1 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt und 20 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Unverbrauchtes Wasserstoffperoxid entfernte man mit gesätt. Natriumhydrogensulfid-Lösung. Schmp. 183° (Methanol); Ausb. 7 g (57%).

$C_{12}H_8N_2O_4$  (244.2) Ber. C 59.01 H 3.03 N 11.47 O 26.21  
Gef. C 58.75, 58.88 H 3.55, 3.54 N 11.30 O 26.03

IR (KBr):  $\nu_{C=O}$  1750/cm (sehr breit).

c) *Desulfurierung* (Schema B, f)

1. 1-Phenäthyl-3.3-diphenyl-azetidinon-(2): 10.0 g (0.024 Mol) 4.4-Bis-methylmercapto-1-phenäthyl-3.3-diphenyl-azetidinon-(2) (34) wurden mit 80 g Raney-Nickel in 800 ccm Methanol 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Schmp. 89° (Petroläther); Ausb. 3.9 g (50%).

$C_{23}H_{21}NO$  (327.4) Ber. C 84.40 H 6.48 N 4.28 O 4.89  
Gef. C 83.93, 83.95 H 6.51, 6.75 N 4.24 O 5.66

2. 1-Cyclohexyl-3.3-diphenyl-azetidinon-(2): 3.5 g (0.01 Mol) 25 wurden in 200 ccm Methanol mit 20 g Raney-Nickel 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Schmp. 100° (Cyclohexan); Ausb. 2.1 g (70%).

$C_{21}H_{23}NO$  (305.4) Ber. C 82.58 H 7.54 N 4.58 O 5.24  
Gef. C 82.18, 82.08 H 7.70, 7.90 N 4.48 O 5.73

d) *Reduktion* (Schema B, g und h)

Allgemeine Methode: 0.1 Mol Bis-alkylmercapto-azetidinon in 100 bis 200 ccm Äther oder Tetrahydrofuran werden zu 6 g  $LiAlH_4$  in 200 ccm Äther bei 0° unter gutem Rühren getropft. Danach wird 2 bis 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und wie üblich alkalisch aufgearbeitet. Die Isolierung der Aminopropanole (44–66) geschieht über die Hydrochloride. Die Ausbeuten liegen zwischen 70 und 80% (vgl. Tab. 2).

Isolierung des *N*-Benzyl-2-aza-spiro[3.5]nonans (h, R =  $C_6H_5CH_2$ , R', R'' =  $-[CH_2]_5-$ ): Nach der Reduktion von 4.4-Bis-methylmercapto-1-benzyl-3.3-pentamethylen-azetidinon-(2) (33) wurde der Ätherrückstand i. Vak. destilliert: Sdp.<sub>0.2</sub> 50–106°. Durch Fällen als Hydrochlorid aus Äther und mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton wurde das Azetidin-hydrochlorid rein erhalten. Schmp. 216° (Aceton); Ausb. 2 g (10%).

$C_{15}H_{22}N]Cl$  (251.8) Ber. C 71.55 H 8.81 Cl 14.08 N 5.56  
Gef. C 71.80, 72.09 H 8.84, 8.69 Cl 14.28 N 5.53

NMR<sup>9)</sup> (D<sub>2</sub>O): 8.60 m; 8.30 m; 6.12 s; 5.34 s; 2.45  $\tau$  s.

## C. Umwandlung der 3-Phenoxy-azetidinone (Schema C)

a) *Thermische Spaltung* (Schema C, i und k)

*o*-Chlor-phenoxyketen-bis-butylmercaptal: Rohes 3-[*o*-Chlor-phenoxy]-4.4-bis-butylmercapto-1-propyl-azetidinon-(2), nach der allgem. Methode B dargestellt, aber nicht zu kristallisieren, wurde destilliert: Sdp.<sub>10<sup>-3</sup></sub> 172–176°.

$C_{16}H_{23}ClOS_2$  (331.0) Ber. C 58.07 H 7.01 Cl 10.72 S 18.72  
Gef. C 58.00, 58.07 H 7.07, 7.27 Cl 10.53, 10.70 S 19.28

IR (CCl<sub>4</sub>)<sup>8)</sup>:  $\nu_{C=CH-O-R}$  1575/cm.

<sup>9)</sup> 3-Trimethylsilyl-propansulfonsaures Natrium als inneres Bezugssystem. m = Multipllett, s = Singulett; Gerät: Varian A 60.

Das *n*-Propylisocyanat wurde in einer Kühlfalle aufgefangen und nach Zusatz von *n*-Propylamin als *N,N'*-Dipropyl-harnstoff charakterisiert: Schmp. 104° (Äthanol/Petroläther); Misch-Schmp. mit authent. Material ohne Depression.

$C_7H_{16}N_2O$  (144.2) Ber. C 58.30 H 11.18 N 19.42  
Gef. C 59.08, 59.12 H 10.89, 10.79 N 19.22

b) Hydrolyse (Schema C, m und n)

*o*-Chlor-phenoxyessigsäure-*n*-propylamid: Zu 6.6 g (0.02 Mol) 3-[*o*-Chlor-phenoxy]-4.4-bis-methylmercapto-1-propyl-azetidinon-(2) (15) in 20 ccm Methanol wurden 1.2 g gepulvertes Kaliumhydroxid gegeben und 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es entwickelte sich Methylmercaptan. Schmp. 60° (Petroläther); Ausb. 1.5 g (33%), Misch-Schmp. mit authent. Material ohne Depression.

$C_{11}H_{14}ClNO_2$  (227.7) Ber. C 58.03 H 6.20 Cl 15.57 N 6.15  
Gef. C 59.65, 59.80 H 6.14, 6.48 Cl 16.04 N 6.19

*o*-Chlor-phenoxythiolmalonsäure-methylester-propylamid: 10 g (0.03 Mol) 15 wurden in 110 ccm Chloroform bei 50° 24 Stdn. mit einer Lösung aus 7 g 30proz. Wasserstoffperoxid und 2 ccm 20proz. Schwefelsäure gerührt. Schwefelsäure und unverbrauchtes Peroxid wurden mit Wasser ausgewaschen. Schmp. 113° (Cyclohexan); Ausb. 5 g (56%).

$C_{13}H_{16}ClNO_3S$  (301.8)  
Ber. C 51.91 H 5.03 Cl 11.76 N 4.66 O 15.96 S 10.66  
Gef. C 52.02, 52.23 H 5.20, 5.35 Cl 12.08 N 4.73 O 16.35, 16.36 S 10.68  
Mol.-Gew. 308, 305 (osmometr. in Aceton)

IR (CCl<sub>4</sub>)<sup>8)</sup>:  $\nu_{NH}$  3480,  $\nu_{CO-S}$  1710,  $\nu_{CO-NH}$  1695/cm.

*o*-Chlor-phenoxythiolmalonsäure-methylester-benzylamid: Zu 30 g (0.075 Mol) 3-[*o*-Chlor-phenoxy]-4.4-bis-methylmercapto-1-benzyl-azetidinon-(2) (31) in 150 ccm Chloroform wurden 21 g 30proz. Wasserstoffperoxid und 6 ccm 20proz. Schwefelsäure gegeben und 24 Stdn. bei 50° gerührt. Schmp. 127° (Tetrachlorkohlenstoff); Ausb. 13 g (50%).

$C_{17}H_{16}ClNO_3S$  (349.8) Ber. Cl 10.14 N 4.00 S 9.16 Gef. Cl 10.77 N 3.99 S 9.19  
IR (CHCl<sub>3</sub>)<sup>8)</sup>:  $\nu_{NH}$  3400,  $\nu_{CO-S}$  1710,  $\nu_{CO-NH}$  1680/cm.

c) Oxydation (Schema D, o)

3-[*o*-Chlor-phenoxy]-4.4-bis-methansulfonyl-1-benzyl-azetidinon-(2): Zu 810 ccm Benzoesäure/Chloroform-Lösung (1 ccm = 14.1 mg Persäure) wurden 8.0 g (0.21 Mol) 31 in 50 ccm CHCl<sub>3</sub> getropft. Nach 12 Stdn. wurde bis zur negativen KJ-Probe unter Rückfluß erhitzt. Schmp. 127° (Äthanol); Ausb. 8 g (86%).

$C_{18}H_{18}ClNO_6S_2$  (443.9) Ber. C 48.70 H 4.09 Cl 7.99 N 3.15 S 14.41  
Gef. C 48.86, 49.15 H 4.11, 4.14 Cl 8.75 N 3.29, 2.96 S 14.50  
IR (CHCl<sub>3</sub>)<sup>8)</sup>:  $\nu_{C=O}$  1805,  $\nu_{SO_2}$  1320 und 1135/cm.

d) Reduktion (Schema C, p)

Die Reduktion der Phenoxy-Derivate geschah nach der unter B. d) angegebenen Methode. Die Aminopropanole sind in Tab. 2 enthalten.