

Cycloadditionsreaktionen von Heterokumulenen, IV¹⁾

Die Reaktion von Dimethylketen-*O,N*-acetalen mit Iso(thio)cyanaten

Ernst Schaumann*, Stefan Sieveking und Wolfgang Walter

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6

Eingegangen am 16. Mai 1974

Dimethylketen-*O,N*-acetale **1** reagieren mit Arylthioisocyanaten **2** über die dipolare Zwischenstufe **3** unter Umlagerung zu den Dimethylmalonsäure-Derivaten **4**. In der Reaktion von **1** mit Sulfonylisocyanaten **8** ist die dipolare Zwischenstufe **9** isolierbar oder spektroskopisch nachweisbar; durch Erhitzen können die Dimethylmalonsäure-Derivate **12** und **13** dargestellt werden. Ein Kreuzungsversuch macht für die Umlagerung einen intramolekularen Verlauf wahrscheinlich. Die Dipole **9** lassen sich zu den Imidium-Salzen **11** protonieren. Auch bei der Reaktion von Tosylisothiocyanat (**14**) mit **1** kann eine Umlagerung eintreten; die dipolare Zwischenstufe läßt sich nur bei der Reaktion mit dem sterisch gehinderten Acetal **1g** isolieren.

Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, IV¹⁾

The Reaction of Dimethylketene *O,N*-Acetals with Iso(thio)cyanates

Dimethylketene *O,N*-acetals **1** react with arylisothiocyanates **2** to give the dipolar intermediates **3**, which rearrange to the dimethylmalonic acid derivatives **4**. In the reaction of **1** with sulfonyl isocyanates **8** the dipolar intermediate **9** can be isolated or identified spectroscopically; the dimethylmalonic acid derivatives **12** and **13** can be prepared by heating. A crossing experiment makes an intramolecular process probable for the rearrangement. The dipoles **9** can be protonated to the imidium salts **11**. In the reaction of tosyl isothiocyanate (**14**) with **1** a rearrangement also occurs; the dipolar intermediate can only be isolated in the case of the sterically hindered acetal **1g**.

Während Cycloadditionsreaktionen von Enoläthern und Enaminen mit Heterokumulenen bereits intensiv untersucht worden sind²⁾, haben Cycloadditionsreaktionen von Ketenacetalen bisher nicht so viel Beachtung gefunden. Hier tritt mit Isocyanaten und Isothiocyanaten meist Reaktion zu den entsprechenden Acrylamiden bzw. -thioamiden ein, wobei als Zwischenstufe ein 1,4-Dipol angenommen wird^{2c)}. Gompper und Mitarbb.³⁾ isolierten aus der Umsetzung von Methylketen-

¹⁾ III. Mitteil.: E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter, Chem. Ber. **107**, 3574 (1964), vorstehend.

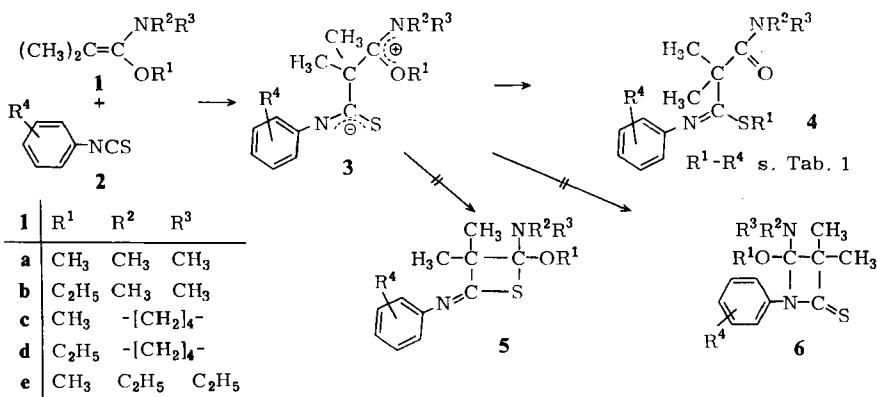
²⁾ 2a) H. Ulrich, Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, Academic Press, New York 1967; — 2b) D. Borrmann in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 7/4, S. 156, 190, Thieme-Verlag, Stuttgart 1968; — 2c) ebenda, S. 340.

³⁾ R. Gompper, Angew. Chem. **81**, 348 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 312 (1969).

S,N-acetalen mit Isocyanaten und Isothiocyanaten stabile 1,4-Dipole, die auch abgefangen werden konnten. *Scarpati*⁴⁻⁶ erhielt aus Dimethylketen-*O,O*-acetalen und Heterokumulenen cyclische 1:1-Addukte, bei deren Bildung ein intermediärer 1,4-Dipol wahrscheinlich ist. Es erschien daher interessant, das Cycloadditionsverhalten der bisher kaum untersuchten Dimethylketen-*O,N*-acetale zu prüfen.

a) Umsetzungen mit Arylisothiocyanaten (2)

Setzt man Dimethylketen-*O,N*-acetale **1** mit Arylisothiocyanaten **2** um, so erhält man nach schichtchromatographischer Aufarbeitung 1:1-Addukte, deren NMR-Daten in Tab. 1 aufgeführt sind. Die IR-Spektren dieser Verbindungen zeigen intensive Banden bei 1640 und 1580 cm^{-1} . Aufgrund dieser Lage kann die Struktur eines β -Thiolactams **6**, das keine Absorption in diesem Bereich haben sollte, ausgeschlossen werden. Die Strukturen **3**–**5** können dagegen Banden in diesem Gebiet zeigen. Weitere Aussagen erlauben die ^1H -NMR-Spektren, die außer der relativ zu **1** verstärkten Abschirmung einer Alkyl-Gruppe ($\delta = 2$ – 2.5 ppm, Tab. 1) temperaturabhängige Signale im *N*-Alkyl-Bereich geben. Diese Befunde sind weder mit dem cyclischen Imidothiolester **5** noch mit einem stabilen Dipol **3** vereinbar: **5** dürfte keine Temperaturabhängigkeit der *N*-Alkyl-Signale zeigen, und **3** müßte eine charakteristische Tieffeldverschiebung der *N*-Alkyl- und *O*-Alkyl-Resonanzen aufweisen, wie sie bei stabilen Dipolen aus Sulfonylisocyanaten und **1** zu beobachten ist (vgl. Abschnitt b). Gegen den stabilen Dipol **3** spricht außerdem, daß die erhaltenen Verbindungen chromatographierbar oder sogar destillierbar sind — ein Verhalten, das von 1,4-Dipolen nicht erwartet werden kann. Im Einklang mit der Struktur **4**



von Dimethylmalonsäure-Derivaten lassen sich demgegenüber die IR-Absorptionen bei 1640 bzw. 1580 cm^{-1} als Amid- bzw. $\text{C}=\text{N}$ -Banden deuten und die NMR-Resonanzen bei $\delta = 2$ – 2.5 und 3 – 3.5 ppm (Tab. 1) *S*-Alkyl- bzw. *N*-Alkyl-Protonen

⁴) R. Scarpati und D. Sica, Gazz. Chim. Ital. **92**, 1073 (1962).

⁵) R. Scarpati, G. del Re und T. Maone, Rend. Acad. Sci. Fis. e Mat. Soc. Nazl. Sci. Napoli **25**, 7 (1958) [C. A. **55**, 11423f (1961)].

⁶) R. Scarpati, D. Sica und C. Santacroce, Gazz. Chim. Ital. **94**, 1430 (1964).

Tab. 1. NMR-Daten der Dimethylmalonsäure-Derivate 4 (in CDCl_3 bei 37°C , wenn nicht anders angegeben; nicht näher bezeichnete Signale sind Singulets; $\Delta\nu$ = Signalaufspaltung bei tiefer Temperatur, T_c = Koaleszenztemperatur, ΔG^\ddagger = freie Aktivierungsenthalpie bei T_c)

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴ -C ₆ H ₄	% Ausb.	δ_{SR^1} [ppm]	$\delta_{\text{NR}^2\text{R}^3}$ [ppm]	$\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_2}$ [ppm]	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	ΔG^\ddagger [kcal/mol]
4a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	30	1.95	2.97	1.46 ^{a)}	13	25	15.5
4b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-Cl	53	2.04	3.03	1.57	11	25	15.6
4c	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	4-NO ₂	53	1.05 (t) 2.59 (q)	3.00	1.53	14	31	15.7
4d	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-NO ₂	48	2.15	3.44 (q) 1.46 (t)	1.60	—	—	— ^{b)}
4e	CH ₃	—	—	4-NO ₂	70	2.16	3.5 (m)	1.55	—	—	— ^{b)}
4f	C ₂ H ₅	—	—	4-NO ₂	70	1.07 (t) 2.64 (q)	3.6 (m)	1.56	7	37	16.5 ^{c)}
4g	C ₂ H ₅	—	—	4-CN	35	1.08 (t) 2.57 (q)	3.5 (m)	1.54	7	33	16.2 ^{c)}
4h	CH ₃	—	—	2,6-(CH ₃) ₂ - 4-NO ₂	55	2.10	3.5 (m)	1.63	6	23	15.8 ^{c)}

a) In CD_3CN , 37°C .

b) Nicht gemessen.

c) Der ΔG^\ddagger -Wert ist aus der Koaleszenz von Multipletts bestimmt und daher weniger genau als die Werte für 4a – c.

zuordnen. Im Massenspektrum werden entsprechend dem Strukturvorschlag für **4a** neben dem Molekül-Ion bei der Massenzahl 264 (15%, M^+) Peaks bei $m/e = 217$ (90%, $M - \text{SCH}_3$), 150 (10%, $M - (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{CO} - \text{N}(\text{CH}_3)_2$), 114 (15%, $M - \text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{C} - \text{SCH}_3$) und 72 (100%, $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C} = \text{O}^+$) beobachtet.

Auffällig ist die hohe Rotationsbarriere der Amid-Gruppierung in **4**. Während beim formal vergleichbaren *N,N*-Dimethylpivalinsäureamid (**7**) eine Rotationsbarriere von 11.9 kcal/mol ermittelt wurde⁷⁾, liegen die hier bestimmten Werte etwa 4 kcal/mol höher (Tab. 1). Offenbar ist die Wechselwirkung der Dimethylamino-Gruppe mit dem Säurerest am Amid-System von **4** (Abb.) aufgrund des sp^2 -hybridisierten Imidothiolester-Kohlenstoffatoms nicht so ausgeprägt wie mit der *tert*-Butyl-Gruppe in **7**.

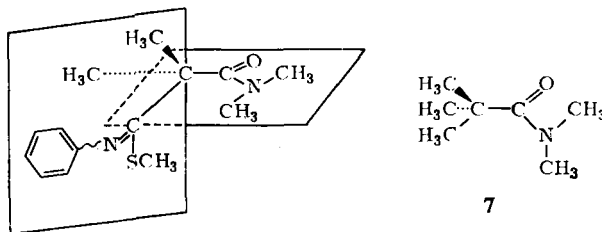


Abb. Räumliche Struktur der Dimethylmalonsäure-Derivate **4**. Zum Vergleich ist das *N,N*-Dimethylpivalinsäureamid (**7**) angegeben

Daraus resultiert für **4** im Vergleich zu **7** eine relative Abnahme der Energie des Grundzustandes. Im Übergangszustand der Rotation sind dagegen gegenüber **7** verstärkte sterische Wechselwirkungen möglich.

Die bei tiefer Temperatur einsetzende Aufspaltung des SCH_3 -Signals von **4a** und **b** ist auf eine Inversionsbehinderung des *N*-Aryl-Restes im Imidothiolester-System zurückzuführen (**4a**: $\Delta\nu = 15$ Hz, $T_c = -20^\circ\text{C}$, $\Delta G^\ddagger = 13.0$ kcal/mol; **4b**: $\Delta\nu = 20$ Hz, $T_c = -20^\circ\text{C}$, $\Delta G^\ddagger = 12.9$ kcal/mol^{*)}). Die aus der Koaleszenztemperatur bestimmten freien Aktivierungsenthalpien der Inversion stehen in Übereinstimmung mit den für *N*-Phenylimidothiolester gefundenen Werten⁸⁾. Auch das starke Überwiegen (90 zu 10% bei **4a, b**) oder sogar ausschließliche Vorliegen (bei **4c**) eines Invertomeren steht im Einklang mit dem Verhalten anderer Vertreter dieser Substanzklasse. So ist auch beim *N*-Phenylthiopivalinimidsäure-methylester nur ein Isomeres gefunden worden⁸⁾.

Das Einfrieren der Inversion bei **4a** und **b** bleibt nicht ohne Einfluß auf das Amid-System. So spalten die beiden *N*-Methyl-Signale der Dimethylamino-Gruppe unterhalb der Koaleszenztemperatur der behinderten Inversion in zwei weitere Signale mit dem gleichen Flächenverhältnis wie die SCH_3 -Signale auf. Offenbar hat die Stellung des Benzol-Ringes im Imidothiolester-Teil erheblichen Einfluß auf die chemische Um-

*) Die angegebenen ΔG^\ddagger -Werte charakterisieren die Inversionsbarriere des überwiegenden Isomeren.

7) W. Walter, E. Schaumann und H. Paulsen, Liebigs Ann. Chem. **727**, 61 (1969).

8) W. Walter und C. O. Meese, unveröffentlichte Versuche.

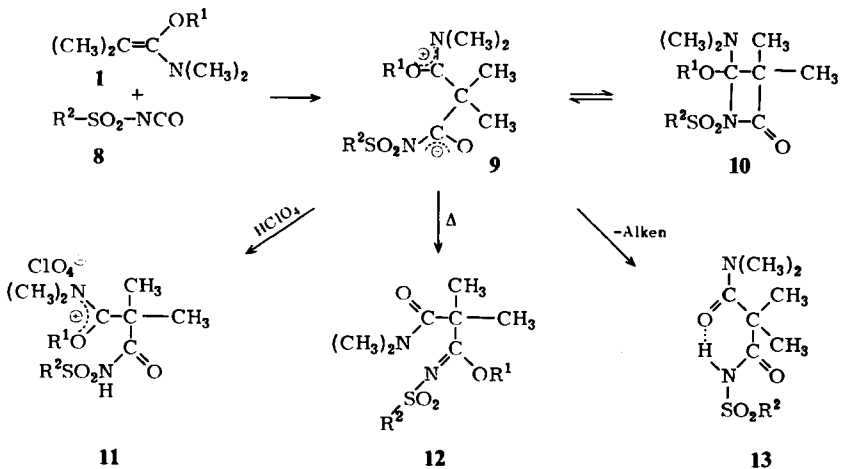
gebung der Methyl-Protonen des Amid-Systems. Die doppelte Aufspaltung der Amid-*N*-Alkyl-Signale tritt bei **4c** nicht auf, weil der Imidothiolester-Teil des Moleküls in nur einer Form vorliegt. Bei **4e–h** ist aufgrund der Pyrrolidino-Multipletts eine doppelte Aufspaltung nicht erkennbar.

Bei Umsetzungen von **1** mit Arylisocyanaten wurden keine Additions- oder Cycloadditionsprodukte erhalten, sondern das Isocyanat trimerisierte unter dem katalytischen Einfluß von **1**.

b) Umsetzungen mit Sulfonylisocyanaten **8**

Bei der Reaktion von **1** mit Sulfonylisocyanaten **8** werden stabile Dipole **9**, Umlagerungsprodukte **12** oder Eliminierungsprodukte **13** isoliert. Die spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen sind in Tab. 2 aufgeführt.

Für den Mechanismus der Reaktion schlagen wir vor, daß sich zunächst der 1,4-Dipol **9** bildet, der für **9c** und **d** isoliert werden konnte; in den anderen aufgeführten Fällen ist das Auftreten von **9** NMR-spektroskopisch gesichert. Die Identifizierung gelang durch die charakteristische Tieffeldverschiebung der *N*-Methyl- und *O*-Alkyl-Signale auf 3.2 bzw. 4.3 ppm gegenüber 2.9 bzw. 3.3 ppm bei **12a**.



	R ¹
1a	CH ₃
b	C ₂ H ₅
f	C(CH ₃) ₃
g	CH ₂ C(CH ₃) ₃
h	C ₆ H ₅

	R ²
8a	4-CH ₃ C ₆ H ₄
b	C ₆ H ₅
c	C ₆ H ₅ O

9-13
R¹ u. R²
s. Tab. 2

Für die N-CH₃-Gruppen von **9** werden bei Kühlung zwei Signale beobachtet. Aus der bei Temperaturerhöhung auftretenden Koaleszenz lassen sich freie Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger bestimmen. Die gefundenen ΔG^\ddagger -Werte von 14–17 kcal/

Tab. 2. Spektroskopische Daten der Dipole **9**, der protonierten Dipole **11**, der Umlagerungsprodukte **12** und der Eliminierungsprodukte **13**.
Nicht näher bezeichnete $^1\text{H-NMR}$ -Signale sind Singulets

Nr.	R ¹	R ²	IR [cm ⁻¹]	$\delta_{\text{N}(\text{CH}_3)_2}$	NMR [ppm] δ_{OCH_2}	$\Delta\nu$ [Hz]	T _c [°C]	ΔG^\ddagger [kcal/mol]
9a	CH ₃	4-CH ₃ C ₆ H ₄	$\nu_{\text{C=O}}$ —	3.20	4.23 b)	15	2	14.1
9b	C ₂ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	—	3.17	4.57 b) (q)	—	—	— d)
9c	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	1620	3.18	— b)	9	0	14.3
9d	CH ₂ C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	1620	3.30	4.36 b)	—	—	— d)
9e	CH ₃	C ₆ H ₅ O	—	3.10	4.16 b)	7	40	16.6
				3.15				
9f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ O	—	3.10	— b)	15	60	17.2
				3.33				
9g	CH ₃	C ₆ H ₅	—	3.20	4.28 b)	—	—	— d)
12a	CH ₃	4-CH ₃ C ₆ H ₄	$\nu_{\text{Amid I}}$ 1625	2.73	3.26 e)	14	47	16.6
				2.92				
12b	CH ₃	C ₆ H ₅	1630	2.75	3.30 e)	—	—	— d)
				2.90				
13a	—	4-CH ₃ C ₆ H ₄	$\nu_{\text{Amid I}}$ 1620	2.80	— c)	8	14	15.1
13b	—	C ₆ H ₅	1620	—	— c, f)	—	—	— d)
11a	CH ₃	4-CH ₃ C ₆ H ₄	$\nu_{\text{Amid I}}$ 1710	3.03	4.31 b)	—	—	— d)
				3.44				— d)
11c	C ₆ H ₅	4-CH ₃ C ₆ H ₄	1715	3.22	— b)	—	—	— d)
11d	CH ₂ C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	1720	3.03	4.39 b)	—	—	— d)
				3.41				

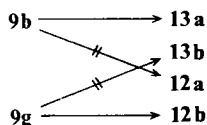
a) In festem Zustand instabil. — b) In CD₃CN, 37°C. — c) In CDCl₃, 37°C. — d) Nicht vermessen. — e) In Nujol. — f) Substanz nicht löslich.

mol (Tab. 2) sind für einen Rotationsprozeß um die C=N[⊖]-Bindung viel zu niedrig. So geben *Krebs* und *Breckwoldt*⁹⁾ für die Rotation von Imonium-Salzen freie Aktivierungsenthalpien von mehr als 30 kcal/mol an. Für Imidium-Salze dürfte dieser Wert durch den Einfluß des Heteroatoms etwas abweichen, jedoch nicht so stark, daß die gefundenen ΔG^\ddagger -Werte von 14–17 kcal/mol mit einem Rotationsprozeß erklärt werden könnten. Es liegt daher nahe, für den Austausch der *N*-Methyl-Gruppen einen intermediären Ringschluß zum β -Lactam **10** anzunehmen, wie er auch schon bei der Umsetzung von **8** mit Enaminen gefunden wurde¹⁰⁾.

Protonierung von **9a**, **c** und **d** mit Perchlorsäure/Acetanhydrid führt zu den Imidium-Salzen **11a**, **c**, **d**.

Aus **9a**, **g** läßt sich durch kurzes Erhitzen in Acetonitril das Umlagerungsprodukt **12** herstellen. Dieses unterscheidet sich in seinen NMR-spektroskopischen Eigenschaften deutlich von **9** (Tab. 2) und ist im Gegensatz zu den Dipolen **9** unempfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. Auch hier wird Temperaturabhängigkeit der Signale für die *N*-Methyl-Gruppen beobachtet. Die erhaltenen ΔG^\ddagger -Werte von 16.6 kcal/mol charakterisieren die Rotationsbarriere um die C–N-Bindung des Amid-Systems. Der Wert steht im Einklang mit den bei **4** gemessenen freien Aktivierungsenthalpien (Tab. 1).

Im Falle der *O,N*-Acetale **1b** und **f** stabilisiert sich der intermediäre Dipol **9** unter Eliminierung von Äthylen bzw. Isobuten zu den Dimethylmalonsäurebisamiden **13**. Während diese Eliminierung bei der Bildung von **13a** aus **1f** und **8a** spontan vonstattengeht, tritt für das aus **1b** und **8a** gebildete **9b** die Abspaltung von Äthylen erst beim Erhitzen ein. Der für **13a** gemessene ΔG^\ddagger -Wert der Amid-Rotation ist mit 15.1 kcal/mol 1.5 kcal/mol niedriger als bei **12a** (Tab. 2). Die Möglichkeit, eine intramolekulare Wasserstoffbrücke auszubilden, führt hier also nicht zu einer Erhöhung der Rotationsbarriere, wie es sonst bei (Thio)Amiden beobachtet wird¹¹⁾. Die Ursache für dieses Verhalten kann darin gesehen werden, daß parallel zur Bildung der Wasserstoffbrückenbindung in **13a** durch die Einebnung des Moleküls verstärkte sterische Wechselwirkungen auftreten.



Da sowohl **9b** als auch **9g** bei 0°C stabil sind, lag es nahe, durch einen Kreuzungsversuch zu prüfen, ob die Umlagerung intra- oder intermolekular abläuft. Bei intermolekularem Austausch müßten die vier Produkte **12a**, **b** und **13a**, **b** nachweisbar sein. Dünnschichtchromatographisch konnten nach dem Erhitzen nur **13a** und **12b** anhand ihrer R_F -Werte identifiziert werden. Dieser Befund legt einen intramolekularen Ablauf für die kationotrope Umlagerung nahe.

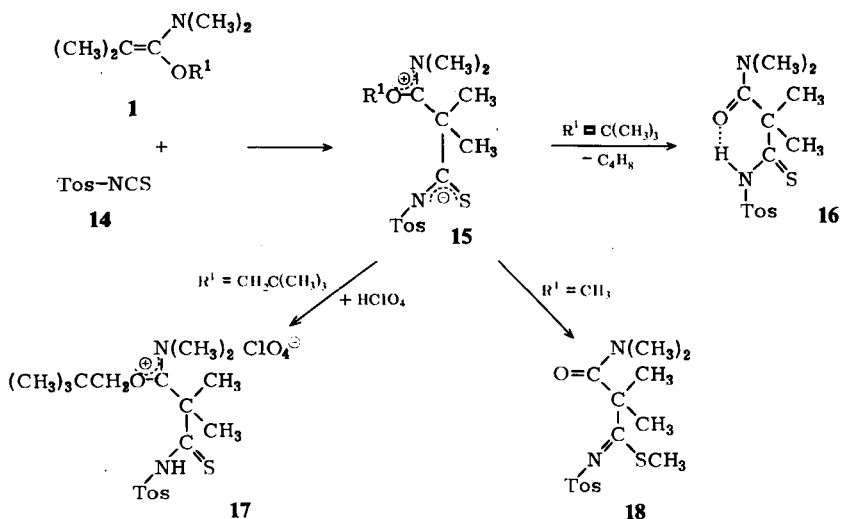
9) *A. Krebs* und *J. Breckwoldt*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3797.

10) *E. Schaumann*, *S. Sieveking* und *W. Walter*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 209.

11) *W. Walter* und *E. Schaumann*, *Chem. Ber.* **104**, 3361 (1971).

c) Umsetzungen mit Toluolsulfonylisothiocyanat (14)

Die Reaktion von **14** mit Dimethylketen-*O,N*-acetalen **1** führt je nach Substitution am Sauerstoff von **1** zu den Produkten **15**, **16** und **18**. Im Falle von **1a** erhält man das **4** analoge Umlagerungsprodukt **18**. Bei **1f** stabilisiert sich der intermediäre Dipol durch Eliminierung von Isobuten zum Dimethylmalonsäurediamid **16**. Die Umsetzung von **14** mit **1g** bleibt dagegen bei der 1,4-dipolaren Zwischenstufe **15** stehen (Tab. 3).

Tab. 3. Spektroskopische Daten von **15**–**18**

	R ¹	IR [cm ⁻¹]		NMR [ppm]		Δν [Hz]	T _c [°C]	ΔG ⁺ [kcal/mol]
		ν _{C=N}	ν _{NH}	δ _{N(CH₃)₂}	δ _{XCH₂}			
15	CH ₂ C(CH ₃) ₃	1630	— a)	3.20	4.17 ^{b)}	—	—	— d)
17	CH ₂ C(CH ₃) ₃	1630	3110	—	— e)	—	—	— d)
16	—	ν _{Amid I} 1620	ν _{C=N} — a, f)	2.94	—	10	10	14.8 ^{e)}
18	CH ₃	1660	1575	2.81	2.50 ^{b)}	4	13	15.6 ^{e)}

a) Nujol.

b) CD₃CN, 37°C.c) CDCl₃.

d) Nicht gemessen.

e) In CDCl₃ oder CD₃CN nicht löslich.f) ν_{NH} = 3020 cm⁻¹.

Der stabile Dipol **15** [R¹ = CH₂C(CH₃)₃] läßt sich mit Perchlorsäure/Acetanhydrid zum *O*-Neopentylimidium-perchlorat **17** protonieren. Dagegen konnten intermediäre Dipole bei der Darstellung von **16** und **18** durch Protonierung nicht abgefangen werden.

Diskussion

Die Ergebnisse legen auch in den Fällen eine 1,4-dipolare Zwischenstufe nahe, in denen kein Dipol isoliert oder spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Die Bereitschaft zum Übergang einer Alkyl-Gruppe innerhalb des 1,4-Dipols hängt entscheidend von den elektronischen Verhältnissen im Anionteil des Dipols und den sterischen Verhältnissen im Kationteil ab. Bei der Reaktion von **1** mit **2** vollzieht sich die Umlagerung aufgrund der starken Nucleophilie des negativierten Schwefels sehr leicht. In ähnlicher Weise tritt bei der Reaktion von Ketenacetalen mit (Thio)Phosphorsäuren bevorzugt *S*-Alkylierung ein¹². Bei der Reaktion von **1** mit **14** wird die dipolare Zwischenstufe dagegen durch die elektronenanziehende Sulfonyl-Gruppe bereits so stabilisiert, daß sie im Falle ausgeprägter sterischer Hinderung im Kation des Dipols [$R^1 = CH_2C(CH_3)_3$] isoliert und abgefangen werden kann.

Sulfonylisocyanate stabilisieren die dipolare Zwischenstufe soweit, daß Erhitzen zur Umlagerung erforderlich ist (**12a, b**) oder sie überhaupt nicht mehr vonstatten geht (**9c–f**). Als Grund dafür kommen neben einer sterischen Abschirmung des Dipol-Kations (**9d**) und Verhinderung der Umlagerung durch die fehlende Wanderungstendenz der Phenyl-Gruppe (**9c**) die Abnahme der Nucleophilie des Dipol-Anions durch die Phenoxy-Gruppe (**9e, f**) in Betracht.

Ein Sonderfall ist das Verhalten von **9b**. Im Gegensatz zu der Reaktion von **1b** und **2** zu **4c**, bei der die Äthyl-Gruppe in glatter Reaktion auf den ausgeprägt nucleophilen Schwefel übertragen wird, findet hier beim Erhitzen Eliminierung von Äthylen statt. Offensichtlich ist die Nucleophilie des Sauerstoffatoms im Anionteil nicht groß genug, um die mit der Umlagerung konkurrierende Eliminierung zu verhindern. Bei **1f** [$R^1 = C(CH_3)_3$] ist unabhängig von der Nucleophilie des Akzeptors die sterische Hinderung zu groß, um die *tert*-Butyl-Gruppe zu übertragen; der Dipol stabilisiert sich durch Eliminierung von Isobuten zu den Bisamiden **13** und **16**. Mit **2** reagiert **1e** zu einem komplexen Reaktionsgemisch. Offenbar ist hier anders als in den vorangegangenen Fällen bereits der erste Reaktionsschritt — Bildung des 1,4-Dipols — so benachteiligt, daß eine Eliminierung nicht mehr erfolgen kann.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz-Heizmikroskop; IR-Spektren: wenn nicht anders angegeben, KBr-Preßlinge, Perkin-Elmer Gerät 257; NMR-Spektren: Varian-Geräte T 60, A 60 und NV 14 (TMS innerer Standard); Massenspektrum: Varian-Gerät SM-1B (70 eV).

Arylisothiocyanate **2** wurden nach *Dyson* und *George*¹³ dargestellt, Tosylisothiocyanat (**14**) nach *Hartke*¹⁴. Die Sulfonylisocyanate **8a** und **b** waren käuflich; **8c** wurde aus Chlorsulfonylisocyanat und Phenol erhalten¹⁵. Für die Darstellung der Dimethylketen-*O,N*-acetale **1** erwies sich das Darstellungsverfahren von *Ghosez*¹⁶ über α -Chlorenamine als den

¹² P. G. LeGrás, R. L. Dyer, P. J. Clifford und C. D. Hall, J. C. S. Perkin II **1973**, 2064.

¹³ G. M. Dyson, H. J. George und R. F. Hunter, J. Chem. Soc. **128**, 3043 (1926).

¹⁴ K. Hartke, Arch. Pharm. (Weinheim) **299**, 174 (1966).

¹⁵ G. Lohaus, Chem. Ber. **105**, 2791 (1972).

¹⁶ J. Marchand-Brynaert und L. Ghosez, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 2870 (1972).

bisherigen Methoden überlegen^{17,18)}. Die Acetale **1** haben C=C-Valenzschwingungen zwischen 1640 und 1680 cm⁻¹. Die neu dargestellten Ketenacetale **1** sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Ausbeuten, Siedepunkte und ¹H-NMR-Daten (CCl₄, 37°C, nicht näher bezeichnete Signale sind Singulets) der Keten-*O,N*-acetale **1**

Name	% Ausb.	Sdp. [°C/Torr]	NMR [ppm]	
			δ _{NCH₂}	δ _{OCH₂}
1-Dimethylamino-1-methoxy-2-methyl-1-propen (1a)	21	45–47/ 40	2.46	3.32
1-Methoxy-2-methyl-1-pyrrolidino-1-propen (1c)	35	80–81/ 20	2.8 (m)	3.30
1-Äthoxy-2-methyl-1-pyrrolidino-1-propen (1d)	35	85–88/ 20	2.8 (m)	3.55 (q)
1-Diäthylamino-1-methoxy-2-methyl-1-propen (1e)	45	65/ 30	2.77 (q)	3.30
1- <i>tert</i> -Butoxy-1-dimethylamino-2-methyl-1-propen (1f)	25	68–71/ 20	2.43	–
1-Dimethylamino-2-methyl-1-neopentoxy-1-propen (1g)	30	74–78/ 16	2.57	3.11

2,2-Dimethylthiomalonsäure-dialkylamid-arylimid-S-ester 4: Je 10 mmol **1** und **2** wurden ohne Lösungsmittel zusammengegeben und je nach Reaktivität des Isothiocyanats über Nacht stehengelassen oder 5 h bei 80°C gehalten. Anschließend wurde durch PSC (nach Halpaap¹⁹⁾) aufgearbeitet und so **4** erhalten (Tab. 5). Die Umsetzung verlief in keinem Fall vollständig; etwa 20% Isothiocyanat wurden jeweils zurückgewonnen. 2,2-Dimethylthiomalonsäure-dimethylamid-4-nitrophenylimid-*S*-äthylester (**4c**) ließ sich nicht von bei der PSC mitlaufendem *N,N*-Dimethylisobutyramid befreien und wurde nur spektroskopisch charakterisiert (Tab. 1).

Umsetzungen von Sulfonylisocyanaten 8 mit Ketenacetalen 1: Zu 5 mmol **1** in 20 ml wasserfreiem Äther wurde bei –20°C die äquimolare Menge Isocyanat **8** in 20 ml Äther getropft. Es fielen farblose Kristalle an, die unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und aus Acetonitril/Äther umkristallisiert wurden. Auf diese Weise wurden **9c, d** und aus **8a** und **1f** **13a** erhalten (Tab. 5).

Protonierung der 1,4-Dipole 9: 2 mmol **9** in wenig Acetonitril wurden mit einem Überschuß einer Mischung aus 60proz. Perchlorsäure und Acetanhydrid, die bei –40°C hergestellt worden war, versetzt. Anschließend wurden die Salze **11c, d** mit Äther ausgefällt (Tab. 5). Bei der Darstellung von **11a** wurde **9a** *in situ* erzeugt und sofort protoniert.

Darstellung der Umlagerungsprodukte 12a, b und Eliminierungsprodukte 13a, b: 5 mmol **1a** oder **b** wurden in absol. Acetonitril bei –20°C mit der äquimolaren Menge Sulfonylisocyanat **8** versetzt und 5 min unter Rückfluß gekocht. Dann wurde die Lösung eingengt und mit

¹⁷⁾ K. C. Brannock, R. D. Burpitt und J. G. Thweatt, J. Org. Chem. **29**, 940 (1964).

¹⁸⁾ H. Bredereck (Erf. H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen), D. B. P. 1212069 (10. März 1966) [C. A. **64**, 19421c (1966)].

¹⁹⁾ H. Halpaap, Chem.-Ing.-Tech. **7**, 488 (1963).

Tab. 5. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen von **4**, **9**, **11**–**13** und **15**–**18**

Name	% Ausb.	Sdp./Torr (Schmp.)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S	Cl
2,2-Dimethylthiomalonsäuredimethylamid-phenylimid-S-methylester (4a)	30	118–125°C/ 0.01	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₃ (264.4)	Ber. 63.60 Gef. 63.47	7.62 7.66	10.60 10.50	12.13 12.29	
2,2-Dimethylthiomalonsäuredimethylamid-4-chlorphenylimid-S-methylester (4b)	53	(62–67°C)	C ₁₄ H ₁₉ ClN ₂ O ₃ (298.8)	Ber. 56.27 Gef. 56.61	6.41 6.26	9.37 9.21	10.73 10.84	11.86 12.12
2,2-Dimethylthiomalonsäurediäthylamid-4-nitrophenylimid-S-methylester (4d)	48	(73–74°C)	C ₁₆ H ₂₃ N ₃ O ₃ S (337.4)	Ber. 56.95 Gef. 57.11	6.87 6.89	12.45 12.45	9.50 9.51	
2,2-Dimethylthiomalonsäurepyrrolidid-4-nitrophenylimid-S-methylester (4e)	70	(118–121°C)	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O ₃ S (335.4)	Ber. 57.29 Gef. 56.64	6.31 6.18	12.53 12.80	9.56 9.61	
2,2-Dimethylthiomalonsäurepyrrolidid-4-nitrophenylimid-S-äthylester (4f)	70	(91–93°C)	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ O ₃ S (349.5)	Ber. 58.43 Gef. 57.91	6.63 6.50	12.02 12.35	9.18 9.33	
2,2-Dimethylthiomalonsäurepyrrolidid-4-cyanphenylimid-S-äthylester (4g)	35	(107–108°C)	C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O ₃ (329.5)	Ber. 65.62 Gef. 65.76	7.04 7.12	12.75 12.76	9.73 9.87	
2,2-Dimethylthiomalonsäurepyrrolidid-(2,6-dimethyl-4-nitrophenylimid)-S-methylester (4h)	55	(158–160°C)	C ₁₈ H ₂₅ N ₃ O ₃ S (363.5)	Ber. 59.48 Gef. 58.83	6.53 6.77	11.56 11.56	8.83 9.09	
3-Dimethylimono-2,2-dimethyl-3-phenoxy-N-(p-tolylsulfonyl)propionamidat (9c)	85	(110–115°C, Zers.)	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₄ S (388.5)	Ber. 61.84 Gef. 61.22	6.23 6.19	7.21 a)	8.25 8.40	
3-Dimethylimono-2,2-dimethyl-3-neopentoxy-N-(phenylsulfonyl)propionamidat (9d)	56	(67–71°C)	C ₁₇ H ₂₈ N ₂ O ₄ S (356.6)	Ber. 57.28 Gef. 56.67	7.92 7.71	7.93 7.33	8.99 9.20	
3-Dimethylimono-3-methoxy-2,2-dimethyl-N-(p-tolylsulfonyl)propionamid-perchlorat (11a)	47	(131–135°C, Zers.)	[C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₄ S]ClO ₄ (425.9)	Ber. 42.31 Gef. 42.19	5.21 5.48	6.58 6.61	7.53 7.53	8.33 8.33
3-Dimethylimono-2,2-dimethyl-3-phenoxy-N-(p-tolylsulfonyl)propionamid-perchlorat (11c)	65	(145–148°C)	[C ₂₀ H ₂₅ N ₂ O ₄ S]ClO ₄ (489.0)	Ber. 49.13 Gef. 49.56	5.15 5.38	5.73 a)	6.76 6.19	7.25 6.99

Tab. 5 (Fortsetzung)

Name	% Ausb.	Sdp./Torr (Schmp.)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S	Cl
3-Dimethylimino-2,2-dimethyl-3-neopentoxy- <i>N</i> -(phenylsulfonyl)propionamid-perchlorat (11d)	55	(105—110°C)	$[C_{18}H_{20}N_2O_4S]ClO_4$ (469.0)	Ber. 46.10 Gef. 46.31	6.23 6.22	5.97 5.92	6.84 6.99	7.56 7.36
2,2-Dimethylmalonsäuredimethylamid-4-tolylsulfonimid-methylester (12a)	25	(156—159°C)	$C_{15}H_{22}N_2O_4S$ (326.4)	Ber. 55.20 Gef. 54.87	6.79 6.68	8.58 8.72	9.82 9.67	
2,2-Dimethylmalonsäuredimethylamid-phenylsulfonimid-methylester (12b)	32	(175—180°C)	$C_{14}H_{20}N_2O_4S$ (312.4)	Ber. 53.83 Gef. 53.02	6.45 6.43	8.97 8.99	10.26 10.64	
2,2, <i>N,N</i> -Tetramethyl- <i>N'</i> -(<i>p</i> -tolylsulfonyl)-malonamid (13a)	33	(172—175°C)	$C_{14}H_{20}N_2O_4S$ (312.3)	Ber. 53.83 Gef. 53.60	6.45 6.55	8.97 8.80	10.26 10.21	
2,2, <i>N,N</i> -Tetramethyl- <i>N'</i> -(phenylsulfonyl)-malonamid (13b)	45	(195—197°C)	$C_{13}H_{18}N_2O_4S$ (298.4)	Ber. 52.33 Gef. 52.33	6.08 6.12	9.39 9.41	10.75 10.80	
3-Dimethylimino-2,2-dimethyl-3-neopentoxy- <i>N</i> -(<i>p</i> -tolylsulfonyl)thiopropionamid (15 , R ¹ = (CH ₃) ₂ CH ₂)	47	(108—110°C, Zers.)	$C_{18}H_{30}N_2O_3S_2$ (386.6)	Ber. 55.93 Gef. 55.79	7.82 7.58	7.25 7.18	16.59 15.90	
3-Dimethylimino-2,2-dimethyl-3-neopentoxy- <i>N</i> -(<i>p</i> -tolylsulfonyl)thiopropionamid-perchlorat (17)	23	(108—112°C)	$[C_{18}H_{31}N_2O_3S_2]ClO_4$ (487.0)	Ber. 44.39 Gef. 44.22	6.42 5.97	5.75 5.69	13.17 13.27	7.28 7.46
2,2-Dimethylthiomalonsäuredimethylamid-4-tolylsulfonimid- <i>S</i> -methylester (18)	65	(79—82°C)	$C_{15}H_{22}N_2O_3S_2$ (342.5)	Ber. 52.61 Gef. 52.46	6.41 6.42	8.18 8.37	18.72 18.72	
2,2-Dimethylmalonsäuredimethylamid-4-tolylsulfonithioamid (16)	13	(117—121°C)	$C_{14}H_{20}N_2O_3S_2$ (328.5)	Ber. 51.20 Gef. 50.98	6.41 6.11	8.53 8.46	19.52 19.60	

a) Nicht bestimmt.

Äther versetzt. **12a** und **b** kristallisierten in der Tiefkühltruhe (Tab. 5). In der Reaktion von **1b** mit **8a** ließ sich **13a** dünn-schichtchromatographisch nachweisen (Laufmittel Essigester, Trägermaterial Kieselgel); **8b** und **1b** bildeten **13b** (Tab. 5).

Kreuzungsversuch in der Reaktion von 9b und g: Die 1,4-Dipole **9b** und **g** wurden bei -20°C hergestellt und als Lösungen in Acetonitril zusammengegeben. Nach 5 min Erhitzen unter Rückfluß wurde das eingeeengte Reaktionsgemisch auf die analytische Dünnschichtplatte (Trägermaterial Kieselgel) gegeben. Zum Vergleich ließ man **12a**, **b**, **13a** und **b** mitlaufen. Es konnten nur **12b** und **13a** durch ihre Fluoreszenzlöschung unter der UV-Lampe nachgewiesen werden. Die R_F -Werte (Laufmittel Essigester) betragen 0.57 (**12a**), 0.50 (**12b**), 0.18 (**13a**) und 0.13 (**13b**).

Umsetzungen von 1 mit Tosylisothiocyanat (14): Die Reaktion wurde wie oben für die Umsetzung von **1** mit **8** angegeben durchgeführt. Zu den Produkten vgl. Tab. 3 und 5. Die Protonierung von **15** zu **17** erfolgte entsprechend der Umsetzung von **9** zu **11** (vgl. oben).

[191/74]