

Carben-Reaktionen, VII<sup>1)</sup>

## Über das nucleophile Verhalten von Dimethoxycarben

Reinhard W. Hoffmann\* und Manfred Reiffen

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 5. Dezember 1975

Die Selektivität des Dimethoxycarbens (**2**) zwischen einer Reihe von Arylisocyanaten einerseits und Phenylsenfölen andererseits wurde bestimmt. Aus den Konkurrenzkonstanten ergibt sich der  $\rho$ -Wert zu  $+2.0$ . Dies belegt, daß sich **2** gegenüber Arylisocyanaten als Nucleophil verhält.

Carbene Reactions, VII<sup>1)</sup>

## The Nucleophilic Character of Dimethoxycarbene

The selectivity of dimethoxycarbene (**2**) between a series of aryl isocyanates and phenyl isothiocyanate has been determined. From these competition constants a  $\rho$ -value of  $+2.0$  is obtained. This documents the nucleophilic character of dimethoxycarbene with respect to aryl isocyanates.

Heterosubstituierte Carbene können elektrophile aber auch nucleophile Eigenschaften aufweisen, je nachdem ob der  $+M$ -Effekt den  $-I$ -Effekt der Substituenten überkompensiert oder nicht.



So zeigt Dichlorcarben betont elektrophile Eigenschaften<sup>2)</sup>; andererseits lassen sich Reaktionen, in denen Diaminocarben auftreten, mit einer nucleophilen Verhaltensweise dieser Zwischenstufen interpretieren<sup>3)</sup>. Deswegen darf man im Grenzbereich bei Difluorcarben, wie auch bei Dimethoxycarben, sowohl elektrophiles wie auch nucleophiles Verhalten erwarten. Es ist denkbar, daß das Reaktionsverhalten bei diesen Carbenen vom jeweiligen Reaktionspartner diktiert wird. So tritt z. B. Difluorcarben gegenüber Olefinen als Elektrophil in Erscheinung<sup>4)</sup>, während die Reaktion mit vinylogenen Estern<sup>5)</sup> auf

<sup>1)</sup> VI. Mittel.: R. W. Hoffmann, K. Steinbach und W. Lilienblum, Chem. Ber. 109, 1759 (1976).

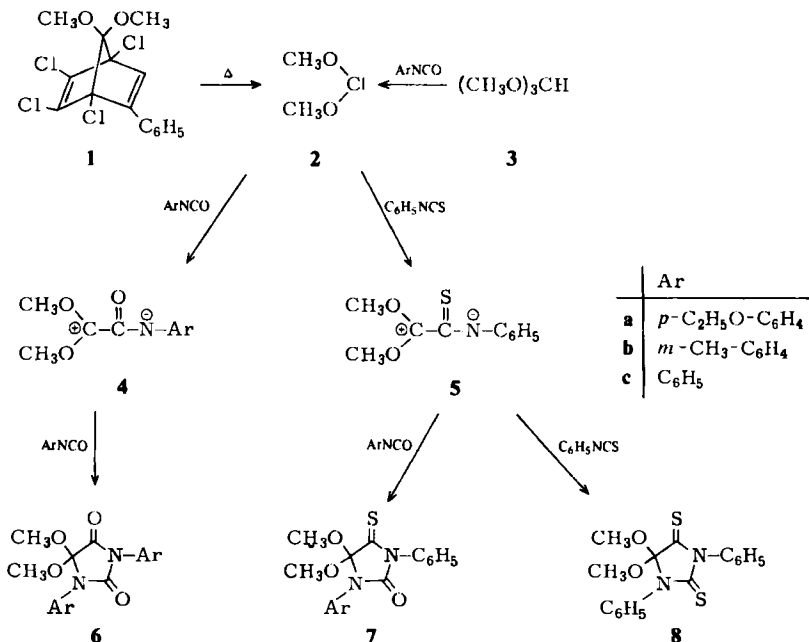
<sup>2)</sup> E. V. Couch und J. A. Landgrebe, J. Org. Chem. 37, 1251 (1972).

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. J. Hocker und R. Merten, Angew. Chem. 84, 1022 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 964 (1972); R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 80, 823 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7, 754 (1968); H.-W. Wanzlick, Angew. Chem. 74, 129 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1, 129 (1962).

<sup>4)</sup> Vgl. P. S. Skell und M. S. Cholod, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7131 (1969); W. Kirmse, Carbene Chemistry, 2. Aufl., S. 296; Academic Press, New York 1971.

<sup>5)</sup> P. Hodge, J. A. Edwards und J. H. Fried, Tetrahedron Lett. 1966, 5175.

nucleophiles Verhalten hindeutet. Im Falle des Dimethoxycarbens (2) lassen sich die bisher bekannten Reaktionen<sup>1,6,7,8)</sup> mit nucleophilem Verhalten interpretieren. So addierte sich 2 an Arylisocyanate zu den 5,5-Dimethoxyhydantoinen 6 bzw. an Isothiocyanate zu den entsprechenden Dithiohydantoinen 8<sup>6)</sup>. Dabei war die Selektivität des Dimethoxycarbens gegenüber dem Abfängerpaar *p*-Tolylisocyanat/Phenylsenföf unabhängig davon, ob 2 aus dem 7,7-Dimethoxynorbornadien 1 oder durch Einwirkung von Isocyanat auf Orthoameisensäure-trimethylester (3) freigesetzt wurde.



Bleibt man bei Phenylsenföf als der einen Komponente des Abfängerpaares, so läßt sich durch Variation des Isocyanates mit Hilfe weiterer Konkurrenzversuche festlegen, ob Dimethoxycarben, wie bisher angenommen, als Nucleophil oder als Elektrophil gegenüber Isocyanaten reagiert. Hierüber sei im folgenden berichtet.

### Darstellung und Eigenschaften der 5,5-Dimethoxyhydantoin

Bei der Wahl weiterer Arylisocyanate, deren Elektrophilie sich auf Grund von Substituenten unterscheidet, muß man von der Konkurrenzkonstante für das System *p*-Tolylisocyanat/Phenylsenföf ausgehen, die einen Zahlenwert von 11 aufweist<sup>6)</sup>. Sofern sich Dimethoxycarben (2) als Nucleophil verhält, kommen als weitere Arylisocyanate zur Untersuchung nur solche in Frage, die am Aryl-Rest Substituenten mit einem negativen  $\sigma$ -Wert tragen, da andernfalls die Konkurrenzkonstanten zu groß und damit schlecht

<sup>6)</sup> R. W. Hoffmann, K. Steinbach und B. Dittrich, Chem. Ber. **106**, 2174 (1973).

<sup>7)</sup> R. W. Hoffmann, W. Lilienblum und B. Dittrich, Chem. Ber. **107**, 3395 (1974).

<sup>8)</sup> R. W. Hoffmann, Angew. Chem. **83**, 595 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 529 (1971).

bestimmbar würden. Deswegen untersuchten wir die Selektivität von **2** gegenüber den Abfängerpaaren *p*-Äthoxyphenylisocyanat/Phenylsenföl, *m*-Tolylisocyanat/Phenylsenföl und Phenylisocyanat/Phenylsenföl.

Von den dabei zu erwartenden Produkten waren **6c** und **7c** bereits bekannt<sup>6)</sup>. **6a** wurde analog durch Erhitzen von **1** in Arylisocyanat in 98% Ausbeute, bezogen auf freigesetztes **2**<sup>6)</sup>, erhalten. Zur Darstellung des gemischten Hydantoin **7a** wurde **1** in einem 1 : 10-Gemisch von Isocyanat/Senföl zersetzt. Aus dem resultierenden Hydantoin-Gemisch ließ sich reines **7a** durch Säulenchromatographie gefolgt von präparativer Schichtchromatographie abtrennen. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wies **7a** eindeutig als 4-Thiohydantoin aus<sup>6)</sup>. **6b** wurde aus *m*-Tolylisocyanat und **3** in 86% Ausbeute gewonnen<sup>9)</sup>, wobei eine längere Reaktionszeit als bei der entsprechenden Reaktion mit Phenylisocyanat nötig war. Analog dazu wurde **7b** durch Zersetzung von **3** in einem Isocyanat/Senföl-Gemisch und nachfolgende chromatographische Trennung erhalten.

Die Methoxyl-Signale von **6a**, **7a** bzw. **6b** und **7b** waren im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum genügend separiert, um eine NMR-spektroskopische Bestimmung der Produktverhältnisse zu ermöglichen.

Voraussetzung für die Bestimmung von Konkurrenzkonstanten ist die Stabilität der Produkte unter den Reaktionsbedingungen. Bei 10stdg. Erhitzen von **6a** oder **6b** in überschüssigem Phenylsenföl auf 140°C trat keine Veränderung ein. Dagegen zeigten sich nach gleicher Behandlung von **7a** in überschüssigem *p*-Äthoxyphenylisocyanat die <sup>1</sup>H-NMR-Signale von **6a** (ungefähr 3%). Ebenso beobachtete man nach dem Erhitzen von **7b** in *m*-Tolylisocyanat in geringem Umfang eine Bildung von **6b**. Dies zeigt, daß bei höherer Temperatur nicht nur die Addition von Arylisocyanat an den 1,3-Dipol **5** reversibel wird<sup>10)</sup>, sondern daß unter scharfen Bedingungen auch der 1,3-Dipol **5** zum Carben **2** zurückgespalten wird<sup>11)</sup>. Allerdings werden die Konkurrenzversuche dadurch nicht beeinträchtigt, da die Rückspaltung von **7** während 30 min bei 140°C zu vernachlässigen ist.

### Konkurrenzversuche

Zur Bestimmung der Konkurrenzkonstanten wurde **1** in einem zehnfachen Überschuß verschiedener Arylisocyanat/Senföl-Mischungen bei 140°C zersetzt. Die resultierenden Produktverhältnisse **6/7** sind in Abb. 1 als Funktion der Abfängerverhältnisse aufgetragen. Aus der Steigung der Geraden errechnet man folgende Konkurrenzkonstanten:

*p*-Äthoxyphenylisocyanat/Phenylsenföl  $5.3 \pm 0.5$

*m*-Tolylisocyanat/Phenylsenföl  $13.4 \pm 0.9$

Phenylisocyanat/Phenylsenföl  $17.4 \pm 1.8$

Aus diesen Daten folgt die relative Reaktivität der substituierten Arylisocyanate gegenüber **2** zu *p*-Äthoxyphenylisocyanat = 0.30, *m*-Tolylisocyanat = 0.77 bezogen auf Phenylisocyanat = 1.00. Durch Auftragen der Logarithmen der relativen Reaktivität einschließlich des etwas abweichenden Wertes für *p*-Tolylisocyanat von 0.62<sup>6)</sup> gegen die  $\sigma$ -Werte

<sup>9)</sup> Vgl. C. W. Whitehead und J. Traverso, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 962 (1958).

<sup>10)</sup> Diese Reversibilität ist bei den von 1,3-Diphenylimidazolidinyliden oder *N*-Methylbenzothiazolinylden abgeleiteten 4-Thiohydantoinen ausgeprägt. R. W. Hoffmann, B. Hagenbruch und D. M. Smith, Chem. Ber., im Druck.

<sup>11)</sup> Vgl.: R. Richter und H. Ulrich, J. Org. Chem. **36**, 2005 (1971); W. Schössler und M. Regitz, Chem. Ber. **107**, 1931 (1974).

der Substituenten läßt sich ein  $\rho$ -Wert von  $+2.0 \pm 0.5$  für die Selektivität des Dimethoxycarbens gegenüber Arylisocyanaten abschätzen. Das positive Vorzeichen des  $\rho$ -Wertes weist 2 damit eindeutig als nucleophiles Teilchen aus. Ein positiver  $\rho$ -Wert ( $+1.05$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) wurde bisher nur bei der Addition des „nucleophilen“ Cycloheptatrienylidens an substituierte Styrole<sup>12)</sup> gefunden. Dagegen erforderten die analogen Additionen von Difluorcarben ( $-0.57$ ,  $80^\circ\text{C}$ )<sup>13)</sup>, Dichlorcarben ( $-0.62$ ,  $80^\circ\text{C}$ )<sup>2)</sup>, Isopropylidencarben ( $-0.75$ ,  $-20^\circ\text{C}$ )<sup>14)</sup> und Cyclopentadienyliden ( $-0.76$ ,  $25^\circ\text{C}$ )<sup>15)</sup> als Beleg ihres elektrophilen Verhaltens eine Auftragung gegen  $\sigma^+$  und zeigten durchweg negative  $\rho$ -Werte. Dimethylvinylidencarben führte bei der Addition an Styrol ebenso zu einem negativen  $\rho$ -Wert ( $-0.95$ ,  $-10^\circ\text{C}$ )<sup>14)</sup>, erwies sich aber bei der Einschlebung in eine benzyliche C–H-Bindung als nucleophil<sup>16)</sup>.

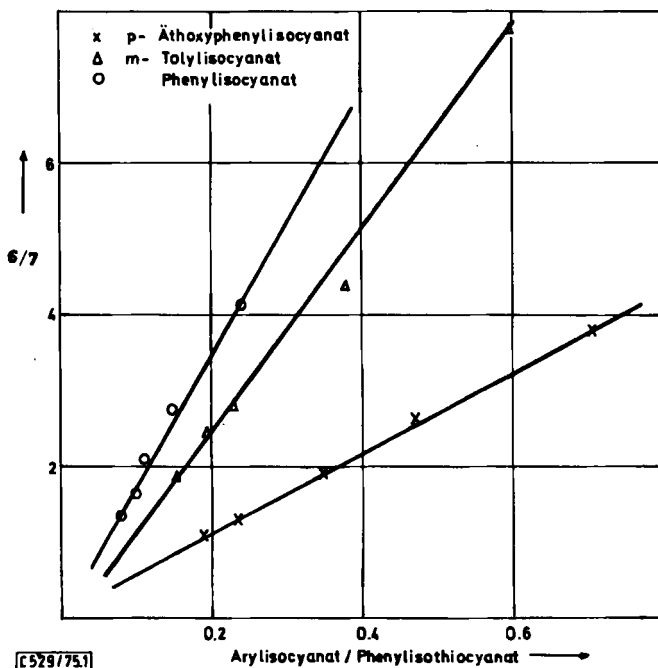


Abb. 1. Abhängigkeit des Verhältnisses der Produkte 6 und 7 vom Abfängerungsverhältnis

Der  $\rho$ -Wert von  $+2.0$  für die Selektivität des Dimethoxycarbens zwischen substituierten Arylisocyanaten kann z. B. mit den  $\rho$ -Werten für die Addition von 2-Äthyl-1-hexanol an substituierte Arylisocyanate ( $+1.98$ ,  $28^\circ\text{C}$ )<sup>17)</sup> oder mit dem der triäthyl-

<sup>12)</sup> C. W. Christensen, E. E. Waali und W. M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2118 (1972).

<sup>13)</sup> R. A. Moss und C. B. Mallon, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 344 (1975).

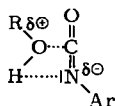
<sup>14)</sup> P. J. Stang und M. G. Mangum, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 6478 (1975); vgl. aber T. B. Patrick, E. C. Haynie und W. J. Probst, *J. Org. Chem.* **37**, 1553 (1972).

<sup>15)</sup> H. Dürr und F. Werndorff, *Angew. Chem.* **86**, 413 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 483 (1974).

<sup>16)</sup> T. B. Patrick und D. L. Schutzenhofer, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3259.

<sup>17)</sup> M. Kaplan, *J. Chem. Eng. Data* **6**, 272 (1961).

amin-katalysierten Addition von Methanol (+ 2.46, 20°C)<sup>18)</sup> verglichen werden. Nimmt man unter Vorbehalt an, daß  $\rho$  mit fallender Temperatur zunimmt<sup>19)</sup>, dann sollte die Dimethoxycarben-Addition bei 25°C einen  $\rho$ -Wert von  $> +2.8$  zeigen. Qualitativ erkennt man daraus, daß bei der Bildung der 1,3-Dipole 4 aus 2 und Isocyanat größere Partialladungen auftreten, als bei der Addition eines Alkoholats und schon gar bei der Addition eines Alkohols an Isocyanat, bei der die Größe der Partialladungen durch die beginnende Übertragung des Protons – vgl. 9 – herabgesetzt wird.



9

Die erhaltenen Ergebnisse erwecken den Eindruck, daß Dimethoxycarben (2) im Vergleich zu Alkoholat ein schwächeres Nucleophil ist, so daß bei der Addition an Arylisocyanat der Übergangszustand später auf der Reaktionskoordinate liegt und damit weitgehend dem 1,3-Dipol 4 ähnelt. Interessant wäre deswegen ein Vergleich mit der analogen Addition weiterer nucleophiler Carbene an Arylisocyanate, worüber getrennt berichtet werden soll.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Untersuchung. Der *BASF Aktiengesellschaft*, den *Farbenfabriken Bayer* und der *Deutschen Shell Chemie GmbH* danken wir für zahlreiche Chemikalienspenden.

### Experimenteller Teil<sup>20)</sup>

1. *1,3-Bis(p-äthoxyphenyl)-5,5-dimethoxyhydantoin (6a)*: Eine Lösung von 3.00 g (8.25 mmol) 1<sup>21)</sup> in 26 g (0.16 mol) *p*-Äthoxyphenylisocyanat wurde im Laufe 1 h zu 6.0 g des gleichen Isocyanats in einem Bad von 140°C getropft. Nach  $\frac{1}{2}$ stdg. Nachrühren wurde die Ausbeute an 2,3,4-Trichlorbiphenyl-5-carbonsäure-methylester und von 6a <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch anhand der Methoxyl-Signale bestimmt<sup>6)</sup>: 41% Biphenylester und 1.4 g (58% bzw. 98%, bezogen auf 2) 6a. Nach Abdestillieren des überschüssigen Isocyanats i. Vak. wurde der Rückstand mit Chloroform an 100 g Kieselgel chromatographiert. Dabei wurde 1.06 g 6a erhalten, wovon eine Probe zur Analyse weiter durch präp. Schichtchromatographie an 2 mm Kieselgel mit Chloroform/Aceton (40:1) gereinigt wurde: Schmp. 100°C aus Methanol.

IR (KBr): 1790, 1730, 1510, 1410, 1250, 990  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.58$  (t,  $J = 7.5$  Hz, 2CH<sub>3</sub>), 6.43 (s, 2OCH<sub>3</sub>), 5.94 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2CH<sub>2</sub>), 2.53–3.2 (m, 8H). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.8 (CH<sub>3</sub>), 52.4 (OCH<sub>3</sub>), 63.6 (OCH<sub>2</sub>), 104 (C-5), 114–128, 158, 159, (aromat. C-Atome), 153 (C-2), 166 (C-4).

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (400.4) Ber. C 62.99 H 6.04 N 7.00 Gef. C 62.92 H 6.03 N 7.28

2. *5,5-Dimethoxy-1,3-bis(m-tolyl)hydantoin (6b)*: Eine Mischung aus 1.59 g (15 mmol) Orthoameisensäure-trimethylester (3) und 39.9 g (0.3 mol) *m*-Tolylisocyanat wurde in einem Bomben-

<sup>18)</sup> J. W. Baker und J. B. Holdsworth, J. Chem. Soc. 1947, 713.

<sup>19)</sup> H. H. Jaffé, Chem. Rev. 53, 191, und zwar S. 218 (1953); J. E. Leffler und E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, S. 177, J. Wiley and Sons, New York 1963.

<sup>20)</sup> Alle Versuche wurden unter trockenem Stickstoff ausgeführt. Die Temperaturangaben sind unkorrigiert.

<sup>21)</sup> R. W. Hoffmann und H. Häuser, Tetrahedron 21, 891 (1965); D. M. Lemal, E. P. Gosselink und S. D. McGeagor, J. Amer. Chem. Soc. 88, 582 (1966).

rohr 11 h auf 155°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Rohausbeute an **6b** und die Menge des nicht umgesetzten Orthoesters wie unter 1. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt: 0.92 g (18% bzw. 86%, bezogen auf umgesetztes **3**) **6b**. Der nach Abdestillieren der überschüssigen Reaktanden i. Vak. erhaltene Rückstand wurde an 100 g Kieselgel mit Chloroform chromatographiert. Dabei erhielt man 0.61 g **6b** vom Schmp. 130–131°C (aus Methanol).

IR (KBr): 1790, 1730, 1610, 1590, 1490, 695 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 7.64 (s, CH<sub>3</sub>), 7.61 (s, CH<sub>3</sub>), 6.43 (s, 2OCH<sub>3</sub>), 2.59–2.9 (m, 8H).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (340.4) Ber. C 67.05 H 5.92 N 8.23 Gef. C 67.02 H 6.18 N 8.27

Weiterhin erhielt man bei der Chromatographie 200 mg dimeres *m*-Tolylisocyanat vom Schmp. 160°C, Lit.<sup>22)</sup>; Schmp. 159–160°C, und 370 mg *m*-Methylcarbanilsäure-methylester vom Schmp. 68°C, Lit.<sup>23)</sup>; Schmp. 67.5–69°C.

3. 1-(*p*-Äthoxyphenyl)-5,5-dimethoxy-3-phenyl-4-thiohydantoin (**7a**): Eine Lösung von 9.0 g (24.8 mmol) **1** wurde in einem Gemisch aus 20.2 g (0.124 mol) *p*-Äthoxyphenylisocyanat und 167 g (1.24 mol) Phenylsenföl umgesetzt wie unter 1. beschrieben. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmten Rohausbeuten betragen: 3.1 g (40%) 2,3,4-Trichlorbiphenyl-5-carbonsäure-methylester und 11.6 mmol (46% bzw. 78%, bezogen auf freigesetztes **2**) des Gemisches von **6a** und **7a**. Bei der Chromatographie des Rohproduktes über 400 g Kieselgel mit Chloroform/Aceton (40:1) wurden die folgenden Fraktionen erhalten:

1. 3.96 g 2,3,4,5-Tetrachlorbiphenyl;
2. 2.85 g Biphenylester;
3. 2.62 g einer 3:2-Mischfraktion aus **7a** und **6a**;
4. 0.31 g **6a**.

Aus der Mischfraktion konnte durch erneute Chromatographie an 400 g Kieselgel 1.1 g reines **7a** vom Schmp. 138°C (aus Methanol) erhalten werden.

IR (KBr): 1765, 1515, 1415, 1370, 1260, 1125, 795 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 8.57 (t, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>3</sub>), 6.45 (s, 2OCH<sub>3</sub>), 5.92 (q, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.36–3.1 (m, 9H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 14.8 (CH<sub>3</sub>), 52.0 (OCH<sub>3</sub>), 63.7 (OCH<sub>2</sub>), 108 (C-5), 115–133, 158 (aromat. C-Atome), 153 (C-2), 195 (C-4).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (372.4) Ber. C 61.28 H 5.41 N 7.52 Gef. C 61.33 H 5.41 N 7.54

4. 5,5-Dimethoxy-3-phenyl-1-(*m*-tolyl)-4-thiohydantoin (**7b**): Eine Mischung aus 4.25 g (40.1 mmol) Orthoameisensäure-trimethylester (**3**), 17.7 g (0.133 mol) *m*-Tolylisocyanat und 108 g (0.798 mol) Phenylsenföl wurde in einem Bombenrohr 29 h auf 140°C erhitzt. Die Rohausbeuten wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch wie unter 2. bestimmt: 20% bzw. 90%, bezogen auf umgesetztes **3**, an **6b** plus **7b**. Durch Aufarbeitung wie unter 2. gewann man 1.1 g dimeres *m*-Tolylisocyanat; 0.7 g eines Öles, das 75% **7b** neben **6b** und *m*-Methylcarbanilsäure-methylester enthielt. Durch erneute Chromatographie dieser Fraktion mit CHCl<sub>3</sub> über 100 g Kieselgel konnten 0.35 g einheitliches **7b** gewonnen werden, das zur Analyse noch einmal durch präp. Schichtchromatographie an 2 mm Kieselgel mit Chloroform gereinigt wurde: Schmp. 106–107°C (aus Petroläther 40–60°C).

IR (KBr): 1750, 1490, 1415, 1350, 790, 735, 690 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 7.61 (s, CH<sub>3</sub>), 6.46 (s, 2OCH<sub>3</sub>), 2.51–2.97 (m, 9H).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (342.4) Ber. C 63.14 H 5.30 N 8.18 Gef. C 63.27 H 5.62 N 8.27

<sup>22)</sup> L. C. Raiford und H. B. Freyermuth, J. Org. Chem. **8**, 230 (1943).

<sup>23)</sup> S. Shulman und J. A. Griepentrog, Microchem. J. **6**, 179 (1962).

*Thermische Stabilität der 5,5-Dimethoxyhydantoine:* 0.2 mmol des jeweiligen Hydantoins wurden mit 6.0 mmol des Heterocumulens im verschlossenen NMR-Rohr 10 h auf 140 °C erhitzt. Sofern eine Umwandlung erkennbar war, wurden die Ausbeuten anhand der Intensitäten der Methoxyl-Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum abgeschätzt.

#### 6. Konkurrenzversuche

Zur Bestimmung der Konkurrenzkonstanten wurde **1** für 30 min im Heterocumulen-Gemisch auf 140 °C erhitzt. Im Falle von *m*-Tolyl- und *p*-Äthoxyphenylisocyanat wurden die Reaktionen im abgeschmolzenen NMR-Rohr durchgeführt und das Produktverhältnis **6**/**7** direkt anhand der getrennt erscheinenden <sup>1</sup>H-NMR-Methoxyl-Signale durch Ausmessen der Peakhöhen bestimmt. Bei Reaktionen mit Phenylisocyanat wurde vor der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Produktanalyse der Großteil des überschüssigen Heterocumulen-Gemisches i. Vak. abdestilliert. Nachstehend sind die Ergebnisse zahlenmäßig festgehalten.

Ar	ArNCO g (mmol)	ArNCS g (mmol)	ArNCO/ ArNCS stöchiometr.	ArNCO/ ArNCS korrigiert <sup>*)</sup>	<b>6</b> / <b>7</b>
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ( <i>p</i> )	0.230 (1.41)	0.950 (7.03)	0.200	0.191	1.11
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ( <i>p</i> )	0.271 (1.66)	0.914 (6.76)	0.245	0.235	1.30
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ( <i>p</i> )	0.397 (2.43)	0.906 (6.70)	0.363	0.352	1.89
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ( <i>p</i> )	0.378 (2.32)	0.645 (4.77)	0.486	0.469	2.66
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ( <i>p</i> )	0.516 (3.16)	0.594 (4.39)	0.720	0.704	3.79
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub> ( <i>m</i> )	0.203 (1.53)	1.26 (9.30)	0.165	0.156	1.89
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub> ( <i>m</i> )	0.201 (1.51)	0.999 (7.39)	0.204	0.194	2.46
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub> ( <i>m</i> )	0.262 (1.96)	1.07 (7.94)	0.247	0.230	2.86
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub> ( <i>m</i> )	0.181 (1.36)	0.728 (5.38)	0.253	0.239	2.85
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub> ( <i>m</i> )	0.348 (2.62)	1.02 (7.53)	0.348	0.330	4.39
C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub> ( <i>m</i> )	0.251 (1.89)	0.410 (3.03)	0.623	0.599	7.81
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.64 (13.8)	22.3 (165)	0.0836	0.0795	1.33
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.57 (21.6)	28.4 (210)	0.103	0.0981	1.65
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.48 (12.4)	13.1 (96.9)	0.128	0.122	2.10
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.60 (13.5)	11.3 (83.9)	0.161	0.152	2.75
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.41 (20.2)	11.0 (81.0)	0.249	0.242	4.13

<sup>\*)</sup> Hierbei wurde berücksichtigt, daß nach 50% Umsatz pro mol des eingesetzten **1** ca. ein halbes mol Isocyanat in **6** und **7** gebunden ist.