

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

## Selektivität nucleophiler Carbene gegenüber Heterocumulenen

Reinhard W. Hoffmann\*, Bernd Hagenbruch und David M. Smith\*)

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

Eingegangen am 1. April 1976

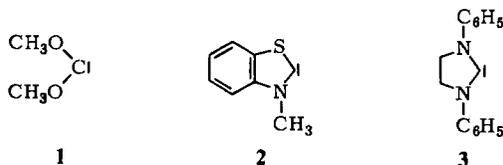
Für *N*-Methylbenzothiazolinylliden (2) und 1,3-Diphenylimidazolidinylliden (3) wurden die Selektivitäten gegenüber verschiedenen Arylisocyanaten einerseits und Phenylisothiocyanat andererseits bestimmt. Diese nehmen vom Dimethoxycarben (1) über 2 zu 3 zu. Dagegen zeigen alle drei Carbene bei 140°C eine übereinstimmende Selektivität gegenüber Arylisocyanaten.

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

## Selectivity of Nucleophilic Carbenes with Regard to Heterocumulenes

The selectivities of *N*-methylbenzothiazolinyllidene (2) and 1,3-diphenylimidazolidinyllidene (3) against aryl isocyanates and phenyl isothiocyanate have been determined. The selectivities increase from dimethoxycarbene (1) over 2 to 3. In contrast all three carbenes display equal selectivity with regard to different aryl isocyanates.

Durch Konkurrenzversuche mit dem Abfängersystem Arylisocyanat/Phenylisothiocyanat bestimmten wir die Selektivität des Dimethoxycarbens (1) gegenüber Arylisocyanaten<sup>1)</sup>. Der  $\rho$ -Wert von +2.0 zeigte, daß sich 1 gegenüber diesen Heterocumulenen als Nucleophil verhält. Hier berichten wir über einen Vergleich der Selektivität des Dimethoxycarbens mit der anderer nucleophiler Carbene, wie *N*-Methylbenzothiazolinylliden (2) und 1,3-Diphenylimidazolidinylliden (3).

***N*-Methylbenzothiazolinylliden (2)**

Bei der Erzeugung des Carbens 2 in Gegenwart des Abfängersystems Arylisocyanat/Phenylisothiocyanat sollten die Produkte 8, 9 und 10 entstehen.

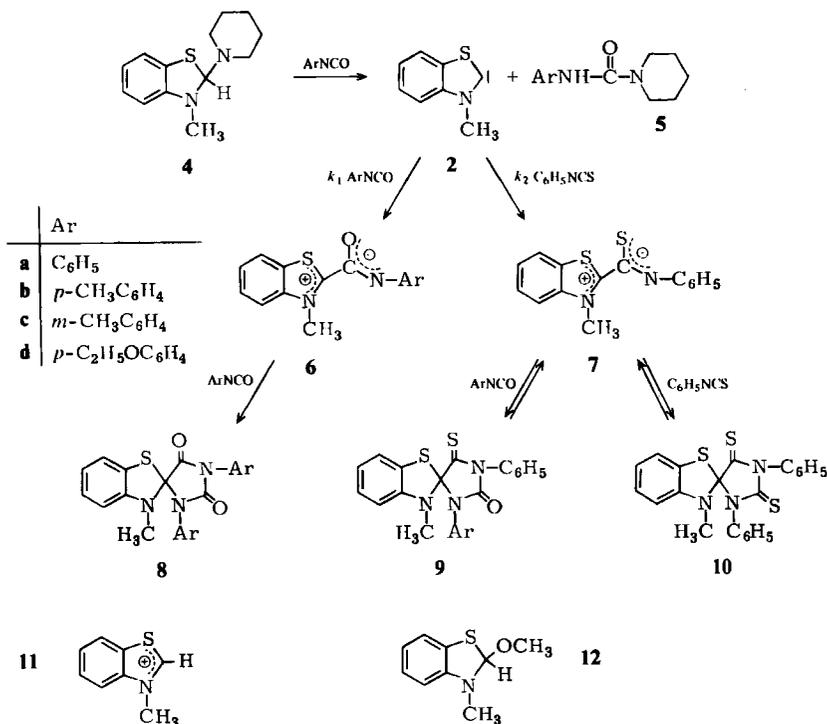
Denn bei der Deprotonierung von *N*-Methylbenzothiazoliumsalsen (11) in Gegenwart von Arylisocyanaten bzw. von Phenylisothiocyanat hatten Hocker und Merten<sup>2)</sup> bereits

\*) Als Gast von der University of St. Andrews, Schottland.

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: R. W. Hoffmann und M. Reiffen, Chem. Ber. 109, 2565 (1976).<sup>2)</sup> J. Hocker und R. Merten, Liebigs Ann. Chem. 751, 145 (1971); vgl. auch A. Takamizawa, K. Hirai und S. Matsumoto, Tetrahedron Lett. 1968, 4027.

**8a, b** bzw. **10** erhalten. Wir vermuten, daß dabei **2** als produktbestimmende Zwischenstufe auftritt, während die Autoren<sup>2)</sup> einer anderen Formulierung den Vorzug geben.

Schema 1



Um einen direkten Vergleich der Selektivität von **2** mit der des Dimethoxycarbens (**1**) zu ermöglichen, sollten die Konkurrenzversuche bei  $140^\circ\text{C}$  ausgeführt werden. Dafür erschien uns das System **11**/tertiäres Amin ungünstig. In Anlehnung an die glatte Freisetzung von Dimethoxycarben aus Orthoameisensäureester<sup>1,3)</sup> könnte **12** als Vorstufe für **2** eingesetzt werden. Wegen der Zersetzlichkeit<sup>4)</sup> von **12** wählten wir jedoch das etwas beständigere **4**<sup>4,5)</sup> als Ausgangsmaterial. Nach 15 min Erhitzen von **4** mit überschüssigem Phenylisocyanat bei  $140^\circ\text{C}$  erhielten wir 74% **8a** und 68% **5a**; mit anderen Isocyanaten entstanden analog die Derivate **8b–d**. Diese ließen sich auch nach dem Verfahren von Hocker<sup>2)</sup> gut gewinnen. Durch Umsetzung von **4** mit Phenylisothiocyanat konnte **10** nur mit geringer Ausbeute erhalten werden.

Bei der Erzeugung des Carbens **2** im Gemisch von Arylisocyanat und Phenylisothiocyanat wurde das 4-Thiohydantoin **9** als Folgeprodukt des 1,3-Dipols **7** erwartet<sup>3)</sup>.

<sup>3)</sup> R. W. Hoffmann, K. Steinbach und B. Dittrich, Chem. Ber. **106**, 2174 (1973).

<sup>4)</sup> J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilauler, R. Baralle und C. Gaurat, Bull. Soc. Chim. France **1964**, 2857.

<sup>5)</sup> J. J. Vorsanger, Bull. Soc. Chim. France **1964**, 119; H. Wahl und J. J. Vorsanger, ebenda **1965**, 3359.

Um z. B. Verbindung **9c** zu charakterisieren, wurde deswegen **4** in einem 1:10-Gemisch aus *m*-Tolylisocyanat/Phenylisothiocyanat erhitzt. Durch verlustreiche Säulenchromatographie erhielt man 29% **8c**, 8% **9c** und 1% **10**. Daß es sich bei **9c** um ein 4- und nicht um ein 2-Thiohydantoin handelt, folgte aus der chemischen Verschiebung der C=S- bzw. C=O-Gruppen-Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum<sup>3,6)</sup>.

Einfacher ließen sich jedoch die 4-Thiohydantoinne **9** aus dem Dithiohydantoin **10** erhalten. Dabei machte man sich zu Nutze, daß die Addition von Phenylisothiocyanat an den 1,3-Dipol **7** zu **10** reversibel ist<sup>7)</sup>, so daß **10** beim Erhitzen in überschüssigem Arylisocyanat in hoher Ausbeute über **7** in **9** umgewandelt wurde.

Aber auch die Addition  $7 \rightarrow 9$  ist reversibel, denn beim Erhitzen von **9c** in Phenylisothiocyanat resultierte ein 3:2-Gemisch aus **9c** und **10**. Das Isocyanat wird also stärker an den Dipol gebunden als das Isothiocyanat, so daß schon ein Zusatz von 10% *m*-Tolylisocyanat zum Phenylisothiocyanat ausreicht, um beim Erhitzen von **9c** eine Umwandlung in **10** zu unterdrücken.

Die Reversibilität der Addition  $7 \rightarrow 10$  wirft die Frage nach der Stabilität der Produkte **8**, **9** und **10** unter den Reaktionsbedingungen auf, denn Konkurrenzversuche sind nur dann sinnvoll, wenn die produktbestimmenden Schritte – hier  $2 \rightarrow 6$  und  $2 \rightarrow 7$  – irreversibel sind. Nach der Umwandlung von **10** in **9** ließ sich dünnschichtchromatographisch kein **8** nachweisen. Die Addition  $2 \rightarrow 7$  ist also unter den Reaktionsbedingungen irreversibel. Ebenso wenig ließ sich nach 2 stdg. Erhitzen von **8c** in Phenylisothiocyanat die Bildung von **9c** oder **10** nachweisen. Erst nach 10 stdg. Erhitzen konnte die Bildung geringer Mengen an **9c** und **10** anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren oder dünnschichtchromatographisch erkannt werden. Die Addition  $2 \rightarrow 6$  ist also bei kurzen Reaktionszeiten bei 140°C so gut wie irreversibel. Damit sind die Voraussetzungen für Konkurrenzversuche erfüllt.

### 1,3-Diphenylimidazolidinyliden (**3**)

Als weiteres „nucleophiles“ Carben wollten wir **3** in den Vergleich der Selektivitäten mit einbeziehen. In Analogie zu Schema 1 sollte Schema 2 die Folgereaktion von **3** im Abfängersystem Arylisocyanat/Phenylisothiocyanat wiedergeben.

Eine ganze Reihe von Spirohydantoinen des Typs **16** war bereits durch Umsetzung von **19** mit Arylisocyanaten bzw. durch Deprotonierung von **20** in Gegenwart von Arylisocyanaten<sup>2,9)</sup> dargestellt worden. Ebenso war **18** aus **19** und Phenylisothiocyanat erhalten worden<sup>9,10,11)</sup>. Bei diesen Reaktionen sollte das Carben **3** als Zwischenstufe auftreten.

Um einen Vergleich der Selektivitäten der Carbene **3**, **2** und **1** bei 140°C zu ermöglichen, wählten wir nicht **20** als Carben-Vorstufe, sondern den Aminalester **13**<sup>12)</sup>. Daß **13** im

<sup>6)</sup> A. J. Jones, D. M. Grant, M. W. Winkley und R. K. Robins, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4079 (1970); H. O. Kalinowski und H. Kessler, Angew. Chem. **86**, 43 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 90 (1974); Org. Magn. Reson. **6**, 305 (1974).

<sup>7)</sup> Vgl. ähnliche Beobachtungen an den vom Dimethoxycarben bzw. (Dimethylamino)methoxycarben abgeleiteten 1,3-Dipolen<sup>1,8)</sup>.

<sup>8)</sup> M. Reiffen und R. W. Hoffmann, Chem. Ber. **110**, 37 (1977), nachstehend.

<sup>9)</sup> H. E. Winberg und D. D. Coffman, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2776 (1965).

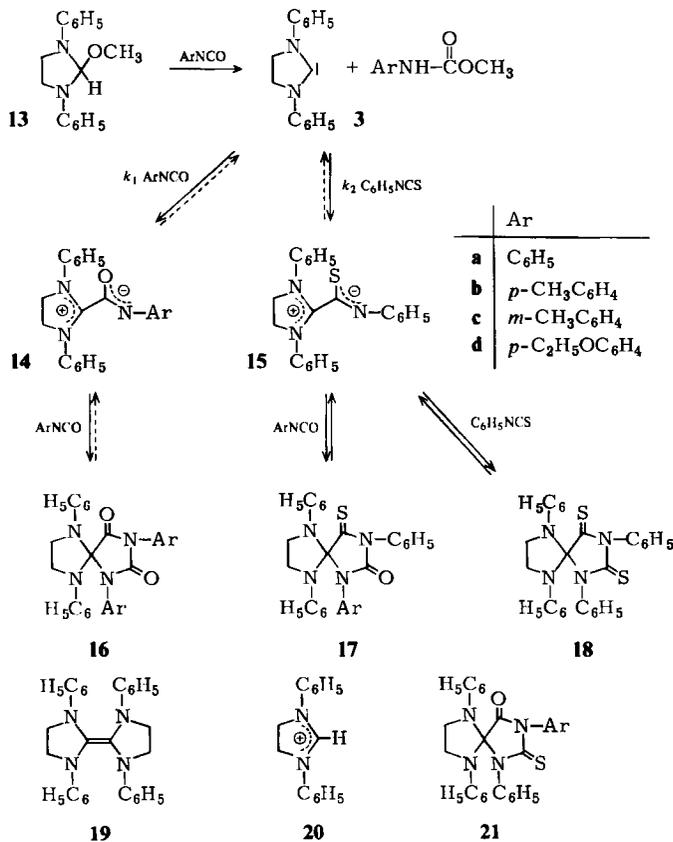
<sup>10)</sup> M. Regitz, J. Hocker, W. Schössler, B. Weber und A. Liedhegener, Liebigs Ann. Chem. **748**, 1 (1971).

<sup>11)</sup> H. W. Wanzlick und B. Lachmann, zitiert bei H. J. Schönherr und H. W. Wanzlick, Chem. Ber. **103**, 1037 (1970).

<sup>12)</sup> B. Lachmann und H. W. Wanzlick, Liebigs Ann. Chem. **729**, 27 (1969).

gewünschten Sinne mit Arylisocyanat reagiert, zeigte die Bildung von **16a** (80%), **16b** (66%), **16c** (71%) bei 100–120°C. Die Umsetzung läuft aber bereits bei 70°C innerhalb weniger Minuten ab. Ebenso ließ sich **18** (67%) aus **13** und Phenylisothiocyanat erhalten. Zum Vergleich wurde schließlich **16d** nach dem Verfahren von *Regitz*<sup>10)</sup> aus **19** gewonnen.

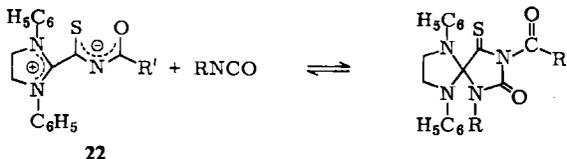
Schema 2



Als Produkte der Konkurrenzversuche mit dem Abfängersystem Arylisocyanat/Phenylisothiocyanat wurden weiterhin die 4-Thiohydantoine **17** erwartet. Bei der Umsetzung von **13** mit 6 Äquivalenten Phenylisocyanat und 60 Äquivalenten Phenylisothiocyanat entstanden jedoch nur <0.7% **17a**; Hauptprodukt war **16a** (98%). Daneben erhielt man noch 1% **18**. Normalerweise werden 1,3-Dipole wie **14**, **15** bevorzugt vom Isocyanat und nicht vom Isothiocyanat abgefangen<sup>13)</sup>. Deswegen deutet ein Überwiegen von **18** unter den schwefelhaltigen Produkten darauf hin, daß die Addition **15** → **17** reversibel ist, so daß der Überschuß an Phenylisothiocyanat das Produktverhältnis zu Gunsten von

<sup>13)</sup> Vgl. S. 25 und Lit. <sup>3)</sup>.

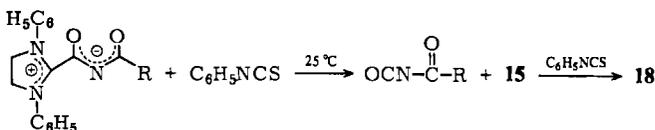
18 verschiebt. Beobachtungen über die Reversibilität der Addition an 22<sup>14)</sup> stützen diese Vermutung.



22

Die Reversibilität der Schritte 15 → 17, 18 läßt sich zur Darstellung von 17 ausnützen: So erhielt man durch Erhitzen von 18 in Phenylisocyanat 93% 17a. Entsprechend wurden 17b–d dargestellt. Daß es sich bei diesen Substanzen um 4- und nicht um 2-Thiohydantoine handelte, folgte wiederum aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren<sup>3,6)</sup>. Durch 2stdg. Erhitzen von 17c in Phenylisothiocyanat konnten umgekehrt 65% 18 erhalten werden.

Bei den Umsetzungen von 18 zu 17 zeigten sich aber in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Reaktionsmischungen auch die Signale von 16, das zu 5–10% entstand. Im Falle der Reaktion 18 → 17c ließ sich das gebildete 16c isolieren. Dies zeigt, daß der 1,3-Dipol 15 bei 140°C langsam zurück zum Carben 3 zerfällt. Auch hierfür sind Präzedenzfälle bekannt<sup>1,14,15)</sup>:



Der Zerfall des 1,3-Dipols 15 machte sich auch bei der Umsetzung von 17d mit *m*-Tolylisocyanat bemerkbar. Denn man erhielt dabei nicht nur 17c als Folge des erwarteten Isocyanat-Austauschs über 15, sondern auch etwas 16c. Dies deutet auf eine Reaktionsfolge 17 ⇌ 15 ⇌ 3 → 14 → 16 hin. Schließlich erwies sich auch die Addition 3 → 14 → 16 als reversibel<sup>16)</sup>: Beim Erhitzen von 16c in überschüssigem Phenylisothiocyanat auf 140°C entstanden nach 2 h geringe Mengen, nach 12 h 40% 18 und 10% 17c. Das Ausbleiben von 21 bei dieser Reaktion läßt sich mit der Annahme deuten, daß 21 gleichfalls leicht zu 14 gespalten wird und außerdem thermodynamisch weniger stabil als 16 ist.

Die Reversibilität der Addition des Carbens 3 an die Heterocumulene könnte die Gültigkeit von Konkurrenzversuchen in Frage stellen, in denen gerade dieser Schritt als produktbestimmend ausgenützt wird. Dank der hohen Reaktivität von 13 und 3 kann man jedoch die Reaktionsdauer bei 140°C so kurz wählen, daß die Äquilibrierung der Produkte 16, 17 und 18 vernachlässigt werden darf.

### Konkurrenzversuche

Um die Selektivität der Carbene 2 und 3 gegenüber Arylisocyanaten zu bestimmen, wurden die Carbene in Arylisocyanat/Phenylisothiocyanat-Gemischen freigesetzt. Die Reaktionsverzweigung, die am Carben 2 einsetzt, führt zu 6 und 7, so daß das Verhältnis 8/(9 + 10) als Funktion des Abfängerverhältnisses bestimmt werden muß, um zu Konkurrenzkonstanten zu gelangen. In Analogie zu den Untersuchungen am Carben 1

<sup>14)</sup> W. Schössler und M. Regitz, Chem. Ber. 107, 1931 (1974).

<sup>15)</sup> R. Richter und H. Ulrich, J. Org. Chem. 36, 2005 (1971).

<sup>16)</sup> Vgl. H. Brederick, G. Simchen und E. Göknel, Chem. Ber. 103, 236 (1970).

hofften wir, daß sich **8**, **9** und **10** anhand der  $\text{NCH}_3$ -Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterscheiden. Im Falle von **8c**, **9c** und **10** ließen sich jedoch die Signale von **8c** und **10** nicht unterscheiden. Deswegen wurden nach Zersetzung von **4** in *m*-Tolylisocyanat/Phenylisothiocyanat die überschüssigen Heterocumulene abdestilliert und der Rückstand mit *m*-Tolylisocyanat erhitzt, um alles **10** in **9c** zu überführen. Danach war eine  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Bestimmung von **8c/9c** möglich.

Bei den von den anderen Isocyanaten abgeleiteten Hydantoinen versagte aber diese Bestimmungsmethode vollkommen. Deswegen benützten wir zur Produktanalyse die Hochdruck-Flüssig-Flüssig-Chromatographie. Auch hierbei erwies es sich als vorteilhaft, jeweils vor der Analyse das entstandene **10** in **9** zu überführen, da **10** auf der benützten Säule eine lange Retentionszeit zeigte und somit nicht als scharfer Peak eluiert wurde. Darüber hinaus konnte man, wo nötig, die Nachweisempfindlichkeit zu Gunsten der Unterschlußkomponente **9** dadurch erhöhen, daß man im UV-Detektor die Extinktion bei 280 nm verfolgte, da **9** bei dieser Wellenlänge eine höhere Extinktion als **8** aufweist.

Im einzelnen wurden 10 mmol Isocyanat und wechselnde Mengen Phenylisothiocyanat bei  $140^\circ\text{C}$  vorgelegt. Dazu wurde langsam eine Lösung von 0.5 mmol **4** gegeben. Am Ende der Reaktion wurde das gebildete **10** in **9** umgewandelt und das Produktverhältnis bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 als Funktion der Abfängerhältnisse aufgetragen.

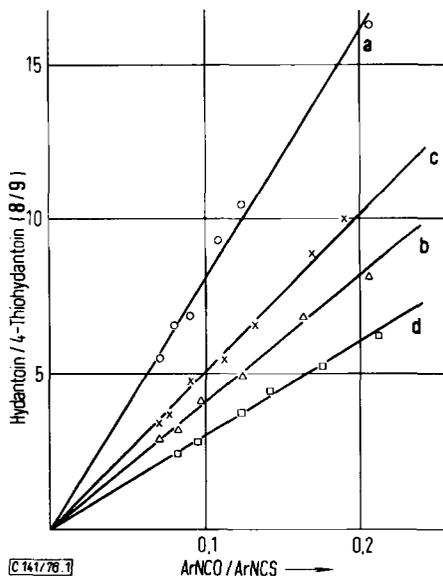


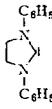
Abb. 1. Abhängigkeit der Produktverhältnisse von den Abfängerhältnissen für das Carben **2**

Aus der Tatsache, daß bei der Umsetzung von **4** nur **5**, aber nicht der entsprechende Thioharnstoff entstand, muß man folgern, daß nur das Isocyanat das Carben aus **4** freisetzt. Das wurde bei der Angabe des Abfängerhältnisses dadurch berücksichtigt (vgl. Lit. <sup>3)</sup>), daß man die bei 50% Umsatz vorhandene Isocyanatkonzentration einsetzte.

Die lineare Abhängigkeit des Produktverhältnisses vom Abfängerhältnis zeigt, daß nur eine produktbestimmende Zwischenstufe auftritt. Aus den Steigungen der Geraden erhält man die Konkurrenzkonstanten  $k_1/k_2$ , die in Tab. 1 aufgeführt sind.

Zur Bestimmung der Konkurrenzkonstanten für das Carben 3 verfuhr man entsprechend, wobei vor der Analyse durch Hochdruck-Flüssig-Flüssig-Chromatographie wiederum das entstandene 18 in 17 umgewandelt wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt, die Konkurrenzkonstanten in Tab. 1 aufgeführt. Das Carben 3 erwies sich als wesentlich selektiver als 2. Deswegen entstand bei der Erzeugung von 3 in Phenylisocyanat/Phenylisothiocyanat praktisch ausschließlich 16a. Die Produkte 17a und 18 ließen sich dabei nicht mehr zweifelsfrei nachweisen. Die Konkurrenzkonstante dürfte deswegen größer als 150 sein.

Tab. 1. Selektivitäten verschiedener Carbene gegenüber Arylisocyanat/Phenylisothiocyanat bei 140°C

			
	1	2	3
$C_6H_5NCO/C_6H_5NCS$	$17.4 \pm 1.8$	$80 \pm 9$	$> 150$
$m-CH_3C_6H_4NCO/C_6H_5NCS$	$13.4 \pm 0.9$	$47 \pm 4$	$134 \pm 20$
$p-CH_3C_6H_4NCO/C_6H_5NCS$	$\approx 11$	$39 \pm 4$	$94 \pm 7$
$p-C_2H_5OC_6H_4NCO/C_6H_5NCS$	$5.3 \pm 0.5$	$29 \pm 3$	$60 \pm 3$
$\rho$	$+2.0 \pm 0.5$	$+1.7 \pm 0.5$	$+1.9 \pm 0.5$

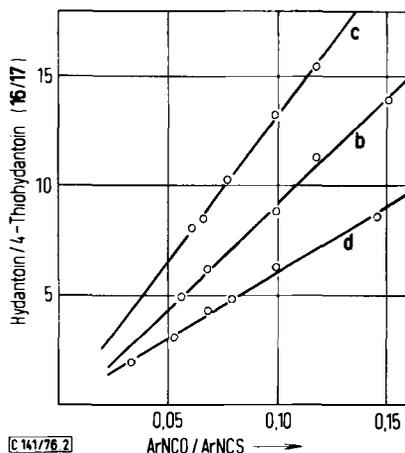


Abb. 2. Abhängigkeit der Produktverhältnisse von den Abfängerhältnissen für das Carben 3

## Diskussion

Die Zahlenwerte in Tab. 1 zeigen, daß die Selektivität gegenüber Arylisocyanat/Phenylisothiocyanat von Dimethoxycarben (1) über 2 zum Carben 3 ansteigt, und zwar im Mittel

jeweils um einen konstanten Faktor einmal von etwa 4–5 und dann von etwa 2–3. Unter der intuitiven Annahme, daß 3 thermodynamisch stabiler als 2 und dieses wiederum stabiler als 1 sei, wäre das Selektivitätsprinzip erfüllt, wonach die stabilere Zwischenstufe auch selektiver ist<sup>17)</sup>. Allerdings ist das Selektivitätsprinzip nicht unangefochten<sup>18, 19)</sup>. Geht man davon aus, daß für reaktive Zwischenstufen dasselbe gelten sollte wie für isolierbare Verbindungen, dann zeigt schon eine flüchtige Durchsicht der Literatur, daß es zwar Reaktionsserien gibt, in denen die reaktivere Verbindung – wie vom Selektivitätsprinzip gefordert – unselektiver reagiert<sup>20)</sup>, daß es aber auch Reaktionsserien gibt, für die das Gegenteil gilt<sup>21)</sup> und schließlich auch Reaktionsserien, bei denen die Selektivität unabhängig von der Reaktivität ist<sup>19)</sup>.

Giese<sup>22)</sup> konnte kürzlich überzeugend die Ursachen für scheinbare Abweichungen vom Selektivitätsprinzip deutlich machen. Die Selektivität zwischen zwei Reaktionen wird von  $\Delta\Delta G^*$  bestimmt. Wegen  $\Delta\Delta G^* = \Delta\Delta H^* - T\Delta\Delta S^*$  kann je nach Temperatur das erste oder zweite Glied dominieren. Während das Selektivitätsprinzip streng für  $\Delta\Delta H^*$  erfüllt ist, kann allein eine Temperaturänderung eine Umkehrung der experimentell beobachteten Selektivitätsabstufung bewirken. Danach könnte man erst in Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Selektivität entscheiden, ob man sich im Bereich der enthalpie- oder entropie-bestimmten Selektivitätsabstufung befindet. Da wir bisher den hohen experimentellen Aufwand einer solchen Studie gescheut haben, lassen die vorliegenden Daten nicht erkennen, ob die Reaktivität der untersuchten Carbene in der Reihe 1, 2, 3 wie angenommen abnimmt oder nicht.

Die Ergebnisse zeigen jedoch zweifelsfrei, daß es sich auch bei 2 und bei 3 um nucleophile Carbene handelt, da sie rascher mit Phenylisocyanat als z. B. mit 4-Ethoxyphenylisocyanat reagieren. Trägt man die Konkurrenzkonstanten gegen die  $\sigma$ -Werte auf, vgl. Abb. 3, so ergeben sich Korrelationsgeraden mit positiven  $\rho$ -Werten, die in Tab. 1 aufgenommen sind. Wegen der geringen Zahl der Wertepaare ist die Genauigkeit der  $\rho$ -Werte allerdings gering, so daß sie für alle drei betrachteten Carbene innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen. Das folgt auch aus der oben genannten Beobachtung, daß sich die Arylisocyanat/Phenylisothiocyanat-Selektivität beim Übergang von einem Carben auf das

<sup>17)</sup> J. E. Leffler und E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, S. 162, J. Wiley, New York 1963; R. Huisgen, Angew. Chem. **82**, 783 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 751 (1970); weitere Literaturhinweise bei K. Herwig, P. Lorenz und C. Rüchardt, Chem. Ber. **108**, 1421 (1975).

<sup>18)</sup> D. S. Kemp und M. L. Casey, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 6670 (1973); I. Tabushi, Y. Aoyama, S. Kojo, J. Hamuro und Z. Yoshida, ebenda **94**, 1177 (1972).

<sup>19)</sup> T. J. Gilbert und C. D. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 5847 (1974); C. D. Johnson, Chem. Rev. **75**, 755 (1975).

<sup>20)</sup> A. I. Konovalov, B. N. Solomonov und A. N. Ustyugov, Dokl. Acad. Nauk SSSR **213**, 349 (1973) [C. A. **80**, 69955j (1974)].

<sup>21)</sup> Diels-Alder-Reaktionen: A. I. Konovalov, B. N. Solomonov und A. N. Ustyugov, Dokl. Acad. Nauk SSSR **211**, 102 (1973) [C. A. **79**, 91426 p (1973)]; A. I. Konovalov, B. N. Solomonov und O. Yu. Chertov, Zh. Org. Khim. **11**, 106 (1975) [C. A. **82**, 97516 b (1975)]; N. A. Porter, I. J. Westerman, T. G. Wallis und C. K. Bradsher, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 5104 (1974); M. E. Burrage, R. C. Cookson, S. S. Gupte und I. D. R. Stevens, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1975**, 1325; K. Seguchi, A. Sera, Y. Otsuki und K. Maruyama, Bull. Chem. Soc. Japan **48**, 3641 (1975). 1,3-dipolare Cycloadditionen: R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, Chem. Ber. **100**, 2494 (1967). Sulfonamid-Bildung aus Anilinen: O. Rogne, J. Chem. Soc. B **1971**, 1855.

<sup>22)</sup> B. Giese, Angew. Chem. **88**, 161 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 174 (1976).

andere näherungsweise um einen konstanten Faktor verändert. In Abb. 3 erscheint der Logarithmus dieses Faktors als Ordinatenunterschied der einzelnen Geraden.

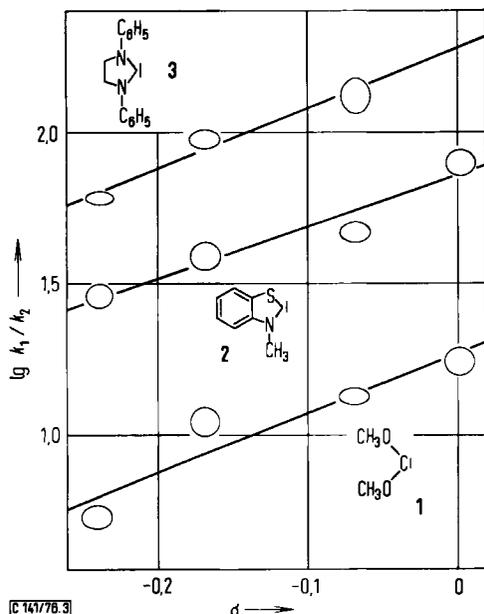


Abb. 3. Selektivität der Carbene gegenüber substituierten Arylisocyanaten

Die Identität der  $\rho$ -Werte bzw. die Parallelität der Geraden in Abb. 3 besagt aber nichts anderes, als daß die Selektivität jedes der drei Carbene zwischen verschiedenen Isocyanaten gleich ist. Damit liegt hier einer der wenigen Fälle vor<sup>19)</sup>, bei denen die Selektivität unabhängig von der Reaktivität ist. Diese Situation ist untypisch für heterosubstituierte Carbene, die sonst bei linearen Freie-Energie-Beziehungen für die Addition an Olefine unterschiedliche Neigungen der Korrelationsgeraden zeigen. Die Steigungen derartiger Korrelationsgeraden variieren bis zum Faktor  $10^{23}$ .

Auch für die hier untersuchten Carbene 2 und 3 lassen sich mit Hilfe der  $\sigma_R^+$ - und  $\sigma_I^-$ -Werte stark unterschiedliche Selektivitätsindizes  $m_{xy}$  abschätzen. Deswegen deutet die identische Selektivität der Carbene 1–3 gegenüber Isocyanaten darauf hin, daß die Meßtemperatur von  $140^\circ\text{C}$  in der Nähe der isoselektiven Temperatur<sup>22)</sup> dieser Reaktionsserie, nicht aber der der Selektivität zwischen Isothiocyanat und Isocyanat liegt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Untersuchung sowie der *BASF Aktiengesellschaft* und den *Farbenfabriken Bayer* für die Überlassung von Chemikalien. Für anregende und klärende Diskussionen danken wir Herrn Dr. B. Giese, Universität Freiburg.

<sup>23)</sup> R. A. Moss und C. B. Mallon, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 344 (1975); P. S. Skell und M. S. Cholod, ebenda **91**, 7131 (1969).

## Experimenteller Teil<sup>24)</sup>

### Reaktionen von *N*-Methylbenzothiazolinylden (2)

1. *3-Methyl-1',3'-diphenylspiro[benzothiazol-2(3H),4'-imidazolidin]-2',5'-dion (8a)*: Zu 1.45 g (12.2 mmol) Phenylisocyanat wurden unter Rühren bei 140°C innerhalb von 15 min 0.47 g (2.0 mmol) **4**<sup>4,5)</sup> in wenig wasserfreiem Xylol getropft. Nach weiteren 15 min bei 140°C wurden die flüchtigen Komponenten bei dieser Temp. i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Chloroform an 80 g Kieselgel chromatographiert. Dabei eluierte man zunächst 0.57 g (74%) **8a** vom Schmp. 181 bis 182°C (Lit.<sup>2)</sup> 179–180°C), dann 0.28 g (68%) *N*-Phenyl-1-piperidincarboxamid (**5a**) vom Schmp. 167°C (Lit.<sup>25)</sup> 168°C).

2. *3-Methyl-1',3'-di-p-tolylspiro[benzothiazol-2(3H),4'-imidazolidin]-2',5'-dion (8b)*: Eine Lösung von 0.60 g (2.6 mmol) **4**<sup>4,5)</sup> in 10 ml Xylol wurde mit 1.5 g *p*-Tolylisocyanat versetzt. Unter Rotfärbung schied sich ein farbloser Feststoff aus, der beim 2stdg. Erhitzen der Reaktionsmischung auf 140°C in Lösung ging. Nach dem Abkühlen wurden 0.41 g (72%) *N-p*-Tolyl-1-piperidincarboxamid (**5b**) abfiltriert und aus Methanol/Wasser umkristallisiert: Schmp. 146–148°C, keine Schmelzpunktdepression mit nach Lit.<sup>25)</sup> hergestelltem Vergleichspräparat vom Schmp. 150–151°C.

Nach Versetzen der Mutterlauge mit Petrolether kristallisierten bei 0°C 0.73 g **8b** aus. Aus Chloroform/Methanol (1:2) 0.64 g (60%), Schmp. 173–174°C. – IR (Nujol): 1785, 1730 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.4–3.7 (m, 12H), 7.02, 7.62 und 7.73 (3s, je 3H).

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (415.5) Ber. C 69.39 H 5.10 N 10.11 Gef. C 69.15 H 4.89 N 10.14

3. *3-Methyl-1',3'-di-m-tolylspiro[benzothiazol-2(3H),4'-imidazolidin]-2',5'-dion (8c)*: Aus 1.6 g (12 mmol) *m*-Tolylisocyanat und 0.47 g (2.0 mmol) **4** wurden, wie unter 1. beschrieben, 0.58 g (70%) **8c** vom Schmp. 176°C (Lit.<sup>2)</sup> 170°C) und 0.27 g (62%) **5c** vom Schmp. 124°C erhalten. Dieses wurde zum Vergleich wie folgt gewonnen:

*N-m-Tolyl-1-piperidincarboxamid (5c)*: Zu einer Mischung von 0.85 g (10 mmol) Piperidin in 20 ml Petrolether wurden unter Rühren 1.33 g (10 mmol) *m*-Tolylisocyanat getropft. Der Niederschlag wurde aus Methanol/Wasser umkristallisiert: 1.96 g (90%), Schmp. 124°C. – IR (KBr): 3300, 1635 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 8.4 (m, 6H), 7.71 (s, 3H), 6.58 (m, 4H), 3.55 (s, breit, 1H), 2.7–3.2 (m, 4H).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (218.3) Ber. C 71.52 H 8.31 N 12.83 Gef. C 71.50 H 8.26 N 12.91

4. *1',3'-Bis(4-ethoxyphenyl)-3-methylspiro[benzothiazol-2(3H),4'-imidazolidin]-2',5'-dion (8d)*: 2.00 g (12.3 mmol) 4-Ethoxyphenylisocyanat und 0.47 g (2.0 mmol) **4** wurden, wie unter 1. beschrieben, umgesetzt: 0.30 g (60%) *N*-(4-Ethoxyphenyl)-1-piperidincarboxamid (**5d**) vom Schmp. 145°C (vgl. Lit.<sup>26)</sup>), 0.62 g (65%) **8d**, farblose Nadeln vom Schmp. 157–158°C aus Methanol. – IR (KBr): 1725 und 1782 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 8.4–8.8 (2t, 6H), 7.0 (s, 3H), 5.7–6.3 (2q, 4H), 2.5–3.8 (m, 12H).

C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (475.6) Ber. C 65.66 H 5.30 N 8.83 Gef. C 65.69 H 5.34 N 8.78

Das in Anlehnung an Lit.<sup>2)</sup> dargestellte **8d** zeigte identische Eigenschaften.

5. *3-Methyl-1',3'-diphenylspiro[benzothiazol-2(3H),4'-imidazolidin]-2',5'-dithion (10)*: 25.0 g (185 mmol) Phenylisothiocyanat und 5.0 g (21 mmol) **4** wurden wie unter 1. umgesetzt. Nach zweimaliger Chromatographie an 100 bzw. 400 g Kieselgel mit Chloroform wurden 1.6 g (18%) **10** vom Schmp. 181–183°C (Lit.<sup>2)</sup> 189–190°C) erhalten.

<sup>24)</sup> Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert; <sup>1</sup>H-NMR: Varian T 60, <sup>13</sup>C-NMR: Varian CFT 20 interner Standard TMS; IR: Perkin-Elmer 157 und 457; MS: Varian 711.

<sup>25)</sup> M. Bouchetal de la Roche, Bull. Soc. Chim. France 1903, 409.

<sup>26)</sup> Farbenfabriken Bayer AG (Erf. W. Lorenz, L. Eue und H. Hack), Ger. Offen. 2053333 (4. Mai 1972) [C. A. 77, P 34357b (1972)].

6. *3-Methyl-1',3'-diphenyl-5'-thioxospiro[benzothiazol-2(3H),4'-imidazolidin]-2'-on (9a)*: 300 mg (0.72 mmol) **10** wurden mit 1.00 g (8.4 mmol) Phenylisocyanat 1 h auf 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisierten auf Zusatz von Petrolether 256 mg (89%) **9a**. Aus Methanol/Aceton Zers.-P. 198–200°C. – IR (KBr): 1762 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 7.05 (s, 3H), 2.4–3.9 (m, 14H).

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub> (403.5) Ber. C 65.48 H 4.25 N 10.41 Gef. C 65.44 H 4.41 N 10.51

7. *3-Methyl-1'-phenyl-5'-thioxo-3'-p-tolylspiro[benzothiazol-2(3H),4'-imidazolidin]-2'-on (9b)*: 50 mg (0.12 mmol) **10** wurden mit 0.5 ml *p*-Tolylisocyanat wie unter 6. umgesetzt: 47 mg (94%), Zers.-P. 188–190°C. – IR (Nujol): 1765 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.4–2.9 (m, 9H), 2.9–3.7 (m, 4H), 7.03 (s, 3H), 7.70 (s, 3H).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub> (417.5) Ber. C 66.18 H 4.59 N 10.07 Gef. C 66.51 H 4.51 N 9.88

8. *3-Methyl-1'-phenyl-5'-thioxo-3'-m-tolylspiro[benzothiazol-2(3H),4'-imidazolidin]-2'-on (9c)*

a) 0.70 g (3 mmol) **4** wurden mit 4.0 g (30 mmol) *m*-Tolylisocyanat und 40.5 g (300 mmol) Phenylisothiocyanat wie unter 1. umgesetzt. Durch Chromatographie an 250 g Kieselgel mit Chloroform erhielt man 16 mg (1.3%) **10** vom Schmp. 179–181°C, 95 mg (7.5%) **9c** vom Zers.-P. 188–191°C und 367 mg (29.5%) **8c** vom Schmp. 169–170°C.

**9c** wurde durch präparative Schichtchromatographie an 20 cm × 40 cm-Platten mit 2 mm Kieselgel, Laufmittel CHCl<sub>3</sub>, gereinigt: 63 mg gelbe Kristalle vom Zers.-P. 196–198°C. – IR (KBr): 1760 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 7.73 (s, 3H), 7.06 (s, 3H), 2.4–3.7 (m, 13H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 21.6 (CH<sub>3</sub>), 29.2 (NCH<sub>3</sub>), 106.6 (C-2), 107–144 (aromat. C-Atome), 152.2 (C-2'), 197.2 (C-5').

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub> (417.5) Ber. C 66.16 H 4.59 N 10.07 Gef. C 66.28 H 4.57 N 10.20

b) Durch Umsetzen von 300 mg (0.72 mmol) **10** mit 1.0 g (7.5 mmol) *m*-Tolylisocyanat wie unter 6.: 260 mg (87%) **9c** vom Zers.-P. 195–197°C aus Methanol/Aceton. Nach DC keine Hinweise auf verbliebenes **10** oder entstandenes **8c**.

9. *3'-(4-Ethoxyphenyl)-3-methyl-1'-phenyl-5'-thioxospiro[benzothiazol-2(3H),4'-imidazolidin]-2'-on (9d)*: 300 mg (0.72 mmol) **10** wurden mit 1.00 g (6.1 mmol) 4-Ethoxyphenylisocyanat wie unter 6. umgesetzt: 272 mg (85%), Zers.-P. 165–166°C. – IR (KBr): 1765 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 8.63 (t, 3H), 7.04 (s, 3H), 6.03 (q, 2H), 2.4–3.8 (m, 13H).

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (447.6) Ber. C 64.40 H 4.73 N 9.39 Gef. C 64.51 H 4.62 N 9.50

10. *Umsetzung von 9c mit Phenylisothiocyanat*: 25 mg (0.6 mmol) **9c** wurden mit 1.50 g (1.1 mmol) Phenylisothiocyanat 2 h auf 140°C erhitzt. Nach Abdestillieren der flüchtigen Komponenten zeigte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rückstandes die Anwesenheit von ca. 40% **10** neben 60% verbliebenem **9c**.

Nach einem entsprechenden Versuch mit Phenylisothiocyanat/*m*-Tolylisocyanat im Verhältnis 10:1 konnte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch keine Veränderung von **9c** nachgewiesen werden.

11. *Umsetzung von 8c mit Phenylisothiocyanat*: 100 mg **8c** wurden mit 1 ml Phenylisothiocyanat 2 h auf 140°C erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten i. Vak. zeigte sich bei der Dünnschichtchromatographie an Kieselgel kein Hinweis auf die Bildung von **10** oder **9c**. Nach 10stdg. Reaktionszeit ließ sich auf diese Weise eine ca. 5proz. Umwandlung von **8c** in **10** und **9c** nachweisen.

### Reaktionen von 1,3-Diphenylimidazolidinyliden (3)

12. *2,4-Dioxo-1,3,6,9-tetraphenyl-1,3,6,9-tetraazaspiro[4.4]nonan (16a)*: Eine Lösung von 0.63 g (2.5 mmol) **13**<sup>12)</sup> und 1.5 g (13 mmol) Phenylisocyanat in 10 ml wasserfreiem Xylol wurde unter Stickstoff auf 100°C erhitzt. Nach wenigen min kristallisierte das Produkt aus. Nach weiteren

2 h bei 100°C wurde abgekühlt, mit Petrolether verdünnt und das Produkt abfiltriert: 0.92 g (80%), Zers.-P. 245–250°C (Lit.<sup>10</sup>) 248°C, Lit.<sup>9</sup>) 253–255°C).

13. *2,4-Dioxo-6,9-diphenyl-1,3-di-p-tolyl-1,3,6,9-tetraazaspiro[4.4]nonan (16b)*: 0.50 g (1.9 mmol) **13**<sup>12</sup>) und 1.5 g (11 mmol) *p*-Tolylisocyanat wurden wie unter 12. umgesetzt: 0.63 g (66%), Zers.-P. 219–224°C (aus Chloroform/Methanol). – IR (Nujol): 1790, 1730 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.5–3.2 (m, 18 H), 6.0–6.6 (m, 4 H), 7.66 und 7.74 (2s, 6 H).

C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (488.6) Ber. C 76.18 H 5.78 N 11.47 Gef. C 76.69 H 5.73 N 11.42

14. *2,4-Dioxo-6,9-diphenyl-1,3-di-m-tolyl-1,3,6,9-tetraazaspiro[4.4]nonan (16c)*: 0.51 g (2 mmol) **13**<sup>12</sup>) und 1.6 g (12 mmol) *m*-Tolylisocyanat wurden wie unter 12. umgesetzt: 0.69 g (71%), Schmp. 162°C (Lit.<sup>2</sup>) 160–161°C). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 21.2 (CH<sub>3</sub>), 46.0 (CH<sub>2</sub>), 92.1 (C-5), 116–143 (aromat. C-Atome), 153.1 (C-2), 169.2 (C-4).

Aus der Mutterlauge wurden durch Einengen 0.25 g (75%) *m*-Methylcarbanilsäure-methylester vom Schmp. 67–68°C (Lit.<sup>27</sup>) 67.5–69°C erhalten.

15. *1,3-Bis(4-ethoxyphenyl)-2,4-dioxo-6,9-diphenyl-1,3,6,9-tetraazaspiro[4.4]nonan (16d)*: 1.63 g (10 mmol) 4-Ethoxyphenylisocyanat wurden mit 1.11 g (2.5 mmol) **19**<sup>28</sup>) in 10 ml wasserfreiem Toluol 2 h unter Stickstoff und Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fiel das Produkt aus, dessen Fällung durch Zugabe von Petrolether vervollständigt wurde: 2.3 g (84%), Schmp. 155°C aus Methanol/Aceton. – IR (KBr): 1728 und 1787 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 8.42–8.78 (2t, 6H), 5.75–6.56 (m, 8H), 2.3–3.4 (m, 18H).

C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (548.6) Ber. C 72.24 H 5.88 N 10.21 Gef. C 72.42 H 5.66 N 10.23

16. *1,3,6,9-Tetraphenyl-2,4-dithioxo-1,3,6,9-tetraazaspiro[4.4]nonan (18)*: 0.63 g (2.5 mmol) **13**<sup>12</sup>) und 1.35 g (10 mmol) Phenylisothiocyanat wurden wie unter 12. umgesetzt: 0.82 g (67%), Schmp. 197–202°C (Lit.<sup>10</sup>) 204°C, Lit.<sup>9</sup>) 206–208°C). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 46.0 (CH<sub>2</sub>), 116–143 (aromat. C-Atome), 181.0 (C-2), 198.1 (C-4).

17. *2-Oxo-1,3,6,9-tetraphenyl-4-thioxo-1,3,6,9-tetraazaspiro[4.4]nonan (17a)*: Die Hälfte einer Mischung aus 4.29 g (36 mmol) Phenylisocyanat und 48.7 g (360 mmol) Phenylisothiocyanat wurde auf 140°C erhitzt. In der anderen Hälfte wurden 1.52 g (6 mmol) **13** gelöst und die Lösung während 45 min zu den erhitzten Heterocumulenen getropft. Nach weiteren 3 h bei 140°C wurde abgekühlt. Dabei fielen 1.90 g **16a** aus. Aus der Mutterlauge erhielt man durch Einengen und Digerieren mit Benzol weitere 0.84 g **16a**. Die resultierende Mutterlauge wurde über 100 g Kieselgel chromatographiert. Mit Petrolether/Benzol (2:1) erhielt man Phenylisothiocyanat und einige unidentifizierte Produkte. Mit Petrolether/Benzol (1:2) erhielt man eine gelbe Fraktion, die aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert 40 mg **18** ergab. Die nachfolgende Fraktion (21 mg) zeigte im IR 3 Carbonylbanden bei 1795, 1765 und 1735 cm<sup>-1</sup> und dürfte eine Mischung aus **17a** und **18** sein.

Zum Vergleich wurde **17a** wie folgt hergestellt: 0.50 g (1 mmol) **18** wurden in 5 ml Phenylisocyanat 2.5 h auf 140°C erhitzt. Das Produkt kristallisierte bereits beim Abkühlen aus. Durch Versetzen mit Petrolether gewann man insgesamt 0.45 g (93%) **17a** vom Schmp. 200–201°C aus Benzol/Petrolether. – IR (Nujol): 1775 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.5–7.3 (m, 20H), 5.85–6.55 (m, 4H).

C<sub>29</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>OS (476.6) Ber. C 73.08 H 5.08 N 11.76 Gef. C 73.63 H 4.87 N 11.64

<sup>27</sup>) S. Shulman und J. A. Griepentrog, *Microchem. J.* **6**, 179 (1962).

<sup>28</sup>) Spende der Farbenfabriken Bayer AG.

18. *2-Oxo-3,6,9-triphenyl-4-thioxo-1-p-tolyl-1,3,6,9-tetraazaspiro[4.4]nonan* (**17b**): Aus **18** und *p*-Tolylisocyanat wie unter 17. beschrieben: 90% vom Schmp. 196–197°C. – IR (Nujol): 1765 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.5–3.2 (m, 19H), 5.9–6.6 (m, 4H), 7.75 (s, 3H).

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>OS (490.6) Ber. C 73.44 H 5.34 N 11.42 Gef. C 73.68 H 5.42 N 11.30

19. *2-Oxo-3,6,9-triphenyl-4-thioxo-1-m-tolyl-1,3,6,9-tetraazaspiro[4.4]nonan* (**17c**): Wie oben: 81% hellgelbe Kristalle vom Schmp. 154°C aus Benzol/Petrolether. – IR (KBr): 1760 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 7.85 (s, 3H), 6.3 (m, 4H), 2.5–3.4 (m, 19H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 21.2 (CH<sub>3</sub>), 45.5 (CH<sub>2</sub>), 96.6 (C-5), 116–149 (aromat. C-Atome), 153.1 (C-2), 199.7 (C-4).

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>OS (490.6) Ber. C 73.44 H 5.34 N 11.42 Gef. C 73.55 H 5.18 N 11.33

Aus der Mutterlauge schieden sich beim Einengen geringe Mengen an **16c** ab.

20. *1-(4-Ethoxyphenyl)-2-oxo-3,6,9-triphenyl-4-thioxo-1,3,6,9-tetraazaspiro[4.4]nonan* (**17d**): Wie oben aus **18** und 4-Ethoxyphenylisocyanat: 79% hellgelbe Kristalle vom Schmp. 175°C aus Benzol/Petrolether. – IR (KBr): 1765 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 8.63 (t, 3H), 5.75–6.63 (m, 6H), 2.3–3.4 (m, 19H).

C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S (520.6) Ber. C 71.51 H 5.42 N 10.76 Gef. C 71.49 H 5.19 N 10.72

21. *Umwandlung von 17 in 18*: 0.50 g (1 mmol) **17b** wurden in 0.5 ml Phenylisothiocyanat 2 h unter Stickstoff auf 140°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Heterocumulens i. Vak. wurde der Rückstand an 100 g Kieselgel chromatographiert. Elution mit Benzol/Petrolether (3:1) ergab 0.31 g (60%) **18**; Elution mit Chloroform lieferte 0.14 g (28%) unumgesetztes **17b**.

100 mg **17c** wurden wie oben mit 110 mg Phenylisothiocyanat umgesetzt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte die Bildung von 65% **18**.

22. *Umwandlung von 17d in 17c*: 100 mg **17d** wurden mit 1 ml *m*-Tolylisocyanat unter Stickstoff 2 h auf 140°C erhitzt. Nach Abdestillieren der Heterocumulene i. Vak. zeigte sich im Dünnschichtchromatogramm an einer Kieselgel-Plastikfolie, daß neben verbliebenem **17d** erhebliche Mengen an **17c** und geringe Mengen an **16c** entstanden waren.

23. *Umsetzung von 16c mit Phenylisothiocyanat*: 50 mg (0.1 mmol) **16c** wurden mit 2 ml Phenylisothiocyanat unter Stickstoff 2 h auf 140°C erhitzt. Danach ließ sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

Tab. 2. Eingesetzte Mengen und Ergebnisse der Konkurrenzreaktionen

ArNCO	Abfänger	ArNCS	Molverhältnis		Produkte 8d/9d
			Abfänger stöchiometr. ArNCO/ArNCS	korrigiert <sup>a)</sup> ArNCO/ArNCS	
1.63 g (10 mmol)		4.92 g (43.8 mmol)	0.228	0.212	6.12
1.63 g (10 mmol)		7.1 g (52.6 mmol)	0.19	0.176	5.15
1.63 g (10 mmol)		8.78 g (65 mmol)	0.154	0.143	4.4
1.63 g (10 mmol)		10.15 g (75.2 mmol)	0.133	0.123	3.69
1.63 g (10 mmol)		13.1 g (97 mmol)	0.103	0.095	2.8
1.63 g (10 mmol)		15.27 g (113 mmol)	0.0885	0.082	2.4

<sup>a)</sup> Es wurde die bei 50% Umsatz verbliebene Isocyanat-Konzentration zugrunde gelegt (s. Text).

keine, mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie eine geringe Umsetzung erkennen. Nach 12stdg. Reaktionszeit und Abdestillieren der Heterocumulene i. Vak. zeigte das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Bildung von 40% **18** und 10% **17c** an.

### Konkurrenzreaktionen

Für diese Reaktion ist nachstehende Versuchsbeschreibung repräsentativ:

Eine Lösung von 117 mg (0.5 mmol) **4** in 1 ml wasserfreiem Xylol wurde mit einer Spritze innerhalb 5 min in das auf 140°C erhitze Heterocumulengemisch eindosiert. Nach 10 min Nachrühren wurden die flüchtigen Komponenten i. Vak. abdestilliert und der Rückstand weitere 15 min mit 0.5 ml des Isocyanats auf 140°C erhitzt. Nach erneutem Abdestillieren der flüchtigen Komponenten wurde eine Probe des Rückstandes in Methanol gelöst. 4–8  $\mu\text{l}$  der ca.  $10^{-3}\text{ M}$  Lösungen wurden auf einer 1 m  $\times$  2.1 mm Säule ODS „Permaphase“ (Octadecylsilan auf Zipax) mit Methanol/Wasser (1 : 1), 1 ml/min, 70 at Druck, an einem Dupont Hochdruckflüssigkeits-Chromatograph 830 analysiert. Zur Eichung des UV-Detektors (254 nm) wurden Mischungen der zu analysierenden Produkte hergestellt. Im Falle von **8d/9d** entsprach einem Molverhältnis von 1 : 1 ein Peakverhältnis von 1 : 0.98. Ergebnisse s. Tab. 2.

[141/76]