

Etherspaltung mit Chlorsulfonylisocyanat (CSI): Tropylium-*N*-(chlorsulfonyl)-*O*-methylcarbamidat aus CSI und 7-Methoxy-1,3,5-cycloheptatrien

Georgios Pilidis

Laboratorium für Organische Chemie der Universität Ioannina,
Ioannina, Griechenland

Eingegangen am 7. März 1983

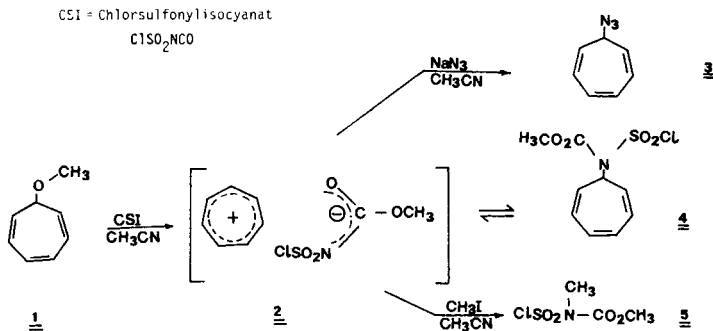
Ether Cleavage with Chlorosulfonyl Isocyanate (CSI): Tropylium *N*-(Chlorosulfonyl) *O*-Methyl Carbamate from CSI and 7-Methoxy-1,3,5-cycloheptatriene

The reaction between 7-methoxy-1,3,5-cycloheptatriene (**1**) with CSI at -40°C gives colorless crystals, which in acetonitrile have the "ionogenic" structure **2** and in acetone the structure of an *C*-7 monosubstituted cycloheptatriene **4**.

Cycloheptatrien und 7-alkylsubstituierte Cycloheptatriene reagieren mit Chlorsulfonylisocyanat (CSI) zu [6 + 2]-Cycloadditionsprodukten, wobei eine vorgelagerte [2 + 2]-Cycloaddition durchlaufen wird. Dipolare Zwischenstufen werden postuliert¹⁾.

Bei der Umsetzung von 7-Methoxy-1,3,5-cycloheptatrien (**1**) mit CSI²⁾ ist der elektrophile Angriff des CSI am Ethersauerstoff begünstigt: Gibt man CSI zu **1**³⁾ in wasserfreiem Methylenchlorid (Stickstoffatmosphäre, -40°C), so entstehen farblose Kristalle, die bei dieser Temperatur längere Zeit haltbar sind. Die Kristalle haben in Acetonitril die „ionogene“ Struktur **2**. Dies wird unter anderem ¹H-NMR-spektroskopisch belegt: In CD_3CN $\delta = 9.40$ (s, 7H, C_7H_7^+ ⁴⁾, 3.40 (s, 3H, OCH_3). Außerdem ist die Bildung von 7-Azido-1,3,5-cycloheptatrien (**3**)⁵⁾ bei der Umsetzung von **2** mit Natriumazid in wasserfreiem Acetonitril und die Bildung von *N*-(Chlorsulfonyl)-*N*-methylcarbamidsäure-methylester (**5**)⁶⁾ bei der Umsetzung von **2** mit Methylisocyanat in Acetonitril mit der Strukturzuordnung von **2** in Übereinstimmung.

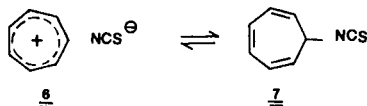
Die Konstitution der Verbindung **2** ist vom Lösungsmittel abhängig. Gibt man zur ¹H-NMR-Probe in CD_3CN ($E_T = 46.0$)⁷⁾ [D_6]Aceton ($E_T = 42.2$)⁷⁾ ($\text{CD}_3\text{CN}/(\text{CD}_3)_2\text{CO} = 1:1$), so wird die Bildung eines *C*-7-monosubstituierten Cycloheptatriens mit den chemischen Verschiebungen $\delta(\text{TMS}) = 3.75$ (s, OCH_3), 5.05 (q, 1- und 6-H), 6.10 (dm, 2- und 5-H), 6.45 (m, 3- und 4-H), 7-H



verdeckt, erkennbar. Aus der Integration läßt sich das Verhältnis von Cycloheptatrienylium-Verbindung **2** und Cycloheptatrien zu 85:15 ableiten. Durch weitere $[D_6]$ Aceton-Zugabe nimmt die Cycloheptatrienstruktur auf Kosten von **2** zu. Nach den spektroskopischen Daten kann dem gebildeten Cycloheptatrien die Struktur **4** zugeordnet werden⁸⁾.

2 ist strukturell mit den bisher nicht isolierten polaren Zwischenstufen vergleichbar, die bei Umsetzung von CSI mit Acetalen⁹⁾, Alkylglycosiden¹⁰⁾ und Orthoestern⁶⁾ wahrscheinlich durchlaufen werden¹¹⁾. Das Assoziationsverhalten von **2** ist ähnlich dem Tropylium-isocyanat (**6**) und 7-Isothiocyano-1,3,5-cycloheptatrien (**7**)^{8b)}.

Wie **6** sollte **2** in Acetonitril somit als Kontaktionenpaar vorliegen.

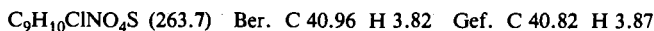


Herrn Prof. Dr. J. Daub, Universität Regensburg, und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian T60A, TMS als innerer Standard. – IR-Spektrum: Beckman IR-33, KBr-Preßling. – UV-Spektrum: Beckman UV-24. – Massenspektrum: Varian MAT CH-5.

Cycloheptatrienylium-N-(chlorsulfonyl)-O-methylcarbamidat (2): Zu einer Lösung von 0.61 g (5.00 mmol) 7-Methoxy-1,3,5-cycloheptatrien (**1**)³⁾ in 2.5 ml wasserfreiem Methylchlorid wird unter Stickstoff und Rühren bei -40°C langsam eine Lösung von 0.735 g (5.10 mmol) Chlorsulfonylisocyanat (CSI)²⁾ in 2.5 ml wasserfreiem Methylchlorid getropft. Ein farbloser Niederschlag, der äußerst luft- und wasserempfindlich ist, bildet sich nach wenigen min. Mit einer Fritte werden im Hochvakuum 1.10 g (84%) **2** als farblose Kristalle erhalten. – UV (CH_3CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 217 (4.6), 277 nm (3.7)¹²⁾. – MS (70 eV): m/e = 91 (C_7H_7^+).



- 1) E. J. Moriconi und C. F. Hummel, *J. Org. Chem.* **41**, 3583 (1976); J. Malpass, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1246; T. Sasaki, K. Kanematsu und S. Ochiai, *Asahi Garasu, Kogyo Gijutsu, Shoreikai Kenkyu, Hokoko* **18**, 77 (1971) [*Chem. Abstr.* **76**, 72382 t (1972)].
- 2) J. K. Rasmussen und A. Hassner, *Chem. Ber.* **109**, 389 (1976); R. Graf, *Angew. Chem.* **80**, 179 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 172 (1968).
- 3) C. Jutz und F. Voithenleitner, *Chem. Ber.* **97**, 29 (1964).
- 4) Vgl. R. H. Cox, L. W. Harisson und W. K. Austin, *J. Phys. Chem.* **77**, 200 (1973).
- 5) C. E. Wulfman, C. F. Yarnell und D. S. Wulfman, *Chem. Ind. (London)* **1960**, 1440.
- 6) Vgl. H. Biener, *Liebigs Ann. Chem.* **686**, 102 (1965), 5: ¹H-NMR (CD_3CN), δ = 3.05 (NCH_3), 3.7 (OCH_3).
- 7) C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- 8) Vergleichbare Assoziationsphänomene: ^{8a)} D. S. Wulfman, L. Durham und C. E. Wulfman, *Chem. Ind. (London)* **1962**, 859. – ^{8b)} M. Feigel, H. Kessler und A. Walter, *Chem. Ber.* **111**, 2947 (1978); M. Feigel, H. Kessler, D. Leibfritz und A. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1943 (1979).
- 9) H. Biener, *Liebigs Ann. Chem.* **686**, 102 (1965).
- 10) R. H. Hall, A. Jordan und O. G. de Villiers, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1* **1975**, 626.
- 11) Vergleichbare dipolare Verbindungen: H. W. Roesky und G. Sidiropoulos, *Chem. Ber.* **110**, 3703 (1977); E. Schaumann, E. Kausch und J. P. Imbert, *Chem. Ber.* **111**, 1475 (1978).
- 12) Vgl. J. Peter-Katalinic, J. Zsindely und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **56**, 2796 (1973).

[80/83]