

DIE STEREOCHEMIE DER REVERSIBLEN CYCLOADDITION VON N-SULFINYLSULFONAMIDEN AN VINYLÄTHER
AN VINYLÄTHER

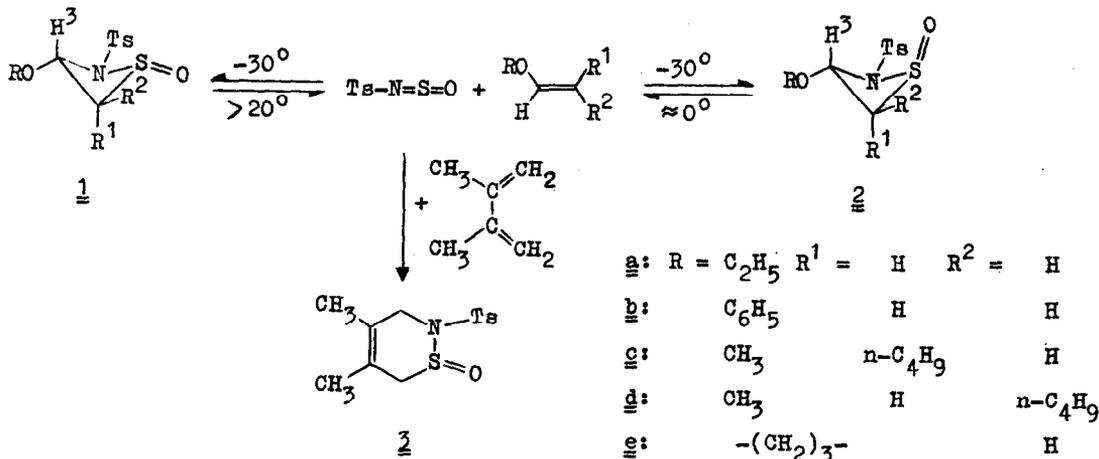
Wolfgang Wucherpfennig

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München

(Received in Germany 8 April, 1971; received in UK for publication 21 April 1971)

Die Vierring-Cycloadditionen 2-substituierter Vinyläther verlaufen gewöhnlich stereospezifisch (1,2) oder zumindest stereoselektiv (2,3,4) bezüglich des Vinyläthers, während die Selektivität bei der Ausbildung eines Asymmetriezentrums am zweiten Reaktionspartner deutlich geringer ist (2). N-Sulfinylsulfonamide reagieren mit Vinyläthern zu 2-Sulfonyl-3-alkoxy-1.2-thiazetidinoxiden (5). Dabei bleibt eine cis/trans-Beziehung in der Vinyläther-Komponente erhalten (6), während über die relative Konfiguration des neugeschaffenen Asymmetriezentrums am S-Atom nichts bekannt war.

Wir stellten fest, daß bei der Reaktion von Alkylvinyläthern mit N-Sulfinyl-p-toluolsulfonamid (TsNSO) die beiden diastereomeren Thiazetidinoxide 1 (RO und SO cis) und 2 (RO und SO trans) in vergleichbarer Menge gebildet werden. Beide Cycloadditionen sind reversibel, auch bei der Rückspaltung des Vierrings bleibt in beiden Fällen die Konfiguration der Doppelbindung des Vinyläthers erhalten.



Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von Äthylvinyläther mit TsNSO in CDCl_3 zeigt, daß die Cycloaddition bereits bei -30° schnell abläuft. Die H^3 -Signale von 1a und 2a erscheinen als gut getrennte Quartetts, während die Signale der Ringprotonen H^1 und H^2 miteinander und mit denen der Äthoxygruppen überlappen. Das Isomerenverhältnis beträgt 1a : 2a = $1,05 \pm 0,05$. Beim Erwärmen der Probe auf Raumtemperatur verschwinden die Signale von 2a und die von 1a nehmen zu. Daß es sich dabei nicht um die direkte Isomerisierung 2a \rightarrow 1a handelt, läßt sich durch Abfangen des rückgebildeten TsNSO mit 2.3-Dimethylbutadien zeigen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten von TsNSO mit Äthylvinyläther (zu 1a) und mit Dimethylbutadien (zu 3) verhalten sich ungefähr wie 1:3. TsNSO wurde in CDCl_3 bei -30° mit 3,5 Äquiv. Äthylvinyläther versetzt und nach 2 Minuten, nachdem alles TsNSO reagiert hatte, 4,4 Äquiv. Dimethylbutadien zugegeben. Nach langsamem Aufwärmen auf 20° enthält die Lösung 62% 1a und 38% 3 (berechnet: 42% 3). Das gebildete 3 wurde isoliert und durch sein IR-Spektrum identifiziert. Die Rückspaltung des cis-Isomeren 1a ist wesentlich langsamer. Durch Abfangen des gebildeten TsNSO mit Dimethylbutadien läßt sich zeigen, daß 1a bei 20° in 24^{h} , bei 65° in 3^{m} zu $\geq 90\%$ rückgespalten wird. Das Gleichgewicht zwischen 1a und 2a liegt völlig auf der Seite des cis-Isomeren 1a: die NMR-spektroskopisch bestimmte Gleichgewichtskonzentration von 2a beträgt bei 20° $3\% \pm 3\%$.

Andere Alkylvinyläther verhalten sich gleichartig. Bei cis-trans-isomeren Vinyläthern, z.B. den 1-Methoxy-1-hexenen, verlaufen sowohl die Cycloaddition als auch die Rückspaltung der isomeren Thiazetidinoxide stereospezifisch bezüglich der C=C-Bindung des Vinyläthers. Beim Erhitzen (1^{m} 65°) von 2-Tosyl-3-äthoxy-cis-4-methyl-1.2-thiazetidin-cis-1-oxid in CDCl_3 mit Dimethylbutadien ist im gebildeten cis-1-Äthoxypropen NMR-spektroskopisch kein trans-Isomeres nachweisbar, d.h. die Stereospezifität der Rückspaltung ist $> 90\%$.

Phenylvinyläther reagiert wesentlich langsamer mit TsNSO in CDCl_3 , die Geschwindigkeitskonstante beträgt bei 24° $k_2 = 1 \cdot 10^{-3}$ l/mol·sec und ist damit mindestens um den Faktor 10^{-3} kleiner als die des Äthylvinyläthers. Die beiden isomeren Thiazetidinoxide entstehen dabei im Verhältnis 1b : 2b = 2,5. Die Cycloaddition ist in diesem Fall nicht reversibel; nach 24^{h} bei Raumtemperatur

hat sich das Reaktionsgemisch zersetzt, ohne daß freiwerdendes TsNSO mit Dimethylbutadien nachweisbar ist.

Die Zuordnung von Konfiguration und Konformation der Thiazetidinoxide 1 und 2 gelingt aus den NMR-Spektren (vgl. Tabelle). Ebenso wie bei anderen von Vinyläthern abgeleiteten Vierringen (1,3,4,7) gilt für die vicinalen Kopplungen $J_{\text{cis}} > J_{\text{trans}}$. In 1d und 2d (gegenüber 1c bzw. 2c) wird das axiale H^3 durch den benachbarten äquatorialen Alkylrest R^2 um 0.45 ppm abgeschirmt, wie es analog bei Sechsringverbindungen gefunden wird (8); das spricht dafür, daß sich die Konformationen von 1 und 2 in der Konfiguration der SO-Gruppe unterscheiden. Allgemein ist bei 3-substituierten Thietanoxiden das cis-Isomere (SO äquatorial) stabiler als das trans-Isomere (SO axial) (9), 3,3-disubstituierte Thietanoxide liegen in der Konformation mit äquatorialer SO-Gruppe vor (10), d.h. in Vierring-Sulfoxiden ist - anders als bei Sechsring-Verbindungen - die äquatoriale SO-Gruppe thermodynamisch begünstigt. Damit sollten die Isomeren 1 die äquatoriale SO-Gruppe besitzen. In derartigen Verbindungen besitzen die α -Protonen (H^1 , H^2) eine shift-Differenz von 0.4-0.8 ppm (abgeschätzt nach (11)) bzw. 0.35-0.55 ppm mit $\delta(H_e) > \delta(H_a)$ (10). In Vierring-Sulfoxiden mit axia-

	R	R ¹	R ²	<u>1</u>					<u>2</u>				
				$\delta(1)$	$\delta(2)$	$\delta(3)$	J_{13}	J_{23}	$\delta(1)$	$\delta(2)$	$\delta(3)$	J_{13}	J_{23}
<u>1a</u>	C ₂ H ₅	H	H	3.03	3.94	5.50	4.0	6.4	a)	a)	6.10	4.7 ^{b)}	6.1 ^{b)}
<u>1b</u>	C ₆ H ₅	H	H	3.05	4.06	6.06	3.7	5.8	3.40	3.30	c)	d)	d)
<u>1c</u>	CH ₃	n-C ₄ H ₉	H	--	3.72	5.44	---	6.4	--	a)	5.91	---	6.5
<u>1d</u>	CH ₃	H	n-C ₄ H ₉	3.13	--	5.00	3.8	---	a)	--	5.45	5.1	---
<u>1e</u>	-(CH ₂) ₃ -		H	--	3.92	5.63	---	6.8	--	a)	6.18	---	5.5

NMR-Parameter der Thiazetidinoxide 1 und 2 in CDCl₃; δ in ppm, J in Hz

- a) überdeckt von den Signalen der RO-Gruppen sowie von 1
 b) beobachtete Aufspaltungen des H^3 -Signals, die nicht genau den wirklichen Kopplungskonstanten entsprechen
 c) überdeckt von den Aromatensignalen
 d) durch den geringen Unterschied der chemischen Verschiebungen von H^1 und H^2 nicht bestimmbar

ler SO-Gruppe haben dagegen die α -Protonen nur eine sehr geringe Differenz der chemischen Verschiebungen (11). Diese Änderung der Differenz der chemischen Verschiebungen der α -Protonen mit der Konfiguration der SO-Gruppe findet sich auch bei 1.4-Oxathianoxiden (12,13). Schließlich ist in Thietanoxiden mit axialer SO-Gruppe das Signal des syn-diaxialen H^3 gegenüber dem Isomeren mit Äquatorialer SO-Gruppe stark entschirmt (11), das gleiche findet man in Sechsrings-Sulfoxiden (12,13).

Alle diese Effekte finden ihre Entsprechung bei 1 bzw. 2 und ermöglichen insgesamt die Zuordnung der Konformation (H^3 immer axial) und der Konfiguration (1: SO cis zu RO; 2: SO trans zu RO).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- (1) R.Huisgen, L.Feiler u. G.Binsch, Angew. Chemie 76, 892 (1964)
- (2) S.Proskow, H.E.Simmons u. T.L.Cairns, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5254 (1966)
- (3) I.Tabushi, R.Oda u. K.Okazaki, Tetrahedron Letters 1968, 3743
- (4) H.H.Wasserman, A.J.Solodar u. L.S.Keller, Tetrahedron Letters 1968, 5597
- (5) F.Effenberger u. R.Gleiter, Chem. Ber. 99, 3903 (1966)
- (6) F.Effenberger u. G.Kiefer, Angew. Chemie 79, 936 (1967)
- (7) J.C.Martin, V.W.Goodlett u. R.D.Burpitt, J. Org. Chem. 30, 4309 (1965)
- (8) A.Segre u. J.I.Musher, J. Amer. Chem. Soc. 89, 706 (1967)
- (9) C.R.Johnson u. W.O.Siegl, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2796 (1969)
- (10) W.Wucherpfennig, Tetrahedron Letters 1970, 765
- (11) C.R.Johnson u. W.O.Siegl, Tetrahedron Letters 1969, 1879
- (12) A.B.Foster, T.D.Inch, M.H.Quadir u. J.M.Webber, Chem. Commun. 1968, 1086
- (13) W.Wucherpfennig, IV. Symposium on Organic Sulfur, Venedig 1970