

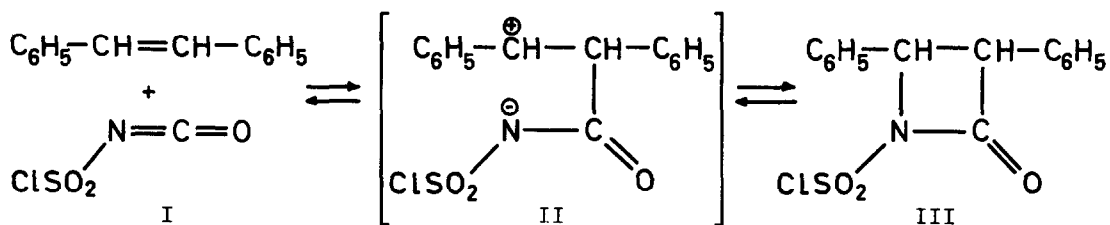
CYCLOADDITION VON CHLORSULFONYLISOCYANAT AN STILBEN

Hans Joachim Friedrich

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning,

D 623 Frankfurt (M)-Höchst

Bei erneuten Versuchen mit Chlorsulfonylisocyanat I ¹⁾ und cis- bzw. trans-Stilben wurde die bisher nicht beobachtete ²⁾ Bildung von 3,4-Diphenyl-azetidinon-N-sulfochloriden III festgestellt. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich analog der bei aliphatischen Olefinen über eine dipolare Zwischenstufe II ^{2,3)}:



Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind abhängig von Polarität des Mediums und Temperatur. Wie die ¹H-NMR-Spektren ergeben, liefert cis-Stilben mit etwa 90-proz. Stereoselektivität cis-III, trans-Stilben ausschließlich trans-III. Bei letzterem wurden durch NMR außerdem ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen trans-Azetidinon-N-sulfochlorid und den Reaktanden festgestellt, z.B. in überschüssigem Chlorsulfonylisocyanat als Lösungsmittel mit folgenden Werten:

Temperatur °C	trans-Azetidinon- N-sulfochlorid Mol-%	trans-Stilben Mol-%
100	25	75
90	33	67
80	40	60
70	47	53

III (cis) aus cis-Stilben:

IR (CH₂Cl₂): 1830 cm⁻¹ (CO);

NMR (CH₃CN): 7,0-7,5 ppm (Phenyl-H, 10H); AB-Spektrum:

H_A=5,3 ppm (1 H), H_B=5,8 ppm (1 H), J_{AB}=7,5 Hz.

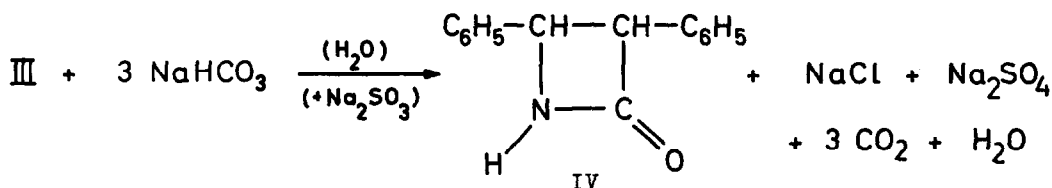
III (trans) aus trans-Stilben:

IR (CH₂Cl₂): 1830 cm⁻¹ (CO);

NMR (CH₃CN): 7,0-7,5 ppm (Phenyl-H, 10H); AB-Spektrum:

H_A=4,7 ppm (1 H), H_B=5,4 ppm (1 H), J_{AB}=4,5 Hz.

Die nur schwierig in reiner Form isolierbaren Azetidinon-N-sulfochloride III lassen sich in die stabilen Azetidinone IV überführen, indem man die in Methylenchlorid oder Aether aufgenommenen Reaktionsprodukte bei +30° C in eine wäßrige Lösung von überschüssigem Natriumbikarbonat einträgt, der geringe Mengen Natriumsulfit zugesetzt sind ⁴):



IV (cis): farblose Kristalle, Fp. 154° C (aus CH₃CN);

MS (70 eV): m/e=223 (M⁺); IR (CH₂Cl₂): 1760 cm⁻¹ (CO);

NMR (CH₃CN): 7,0 und 7,1 ppm (Phenyl-H, 10 H); ABX-Spektrum:

H_A=4,9 ppm (1 H), H_B=5,1 ppm (1 H), H_X=6,9-7,5 ppm, verbreitert (1 H),

J_{AB}=5,5 Hz, J_{AX}=2 Hz, J_{BX}≈0 Hz.

IV (trans): farblose Kristalle, Fp. 124° C (aus CH₃CN);

MS (70 eV): m/e=223 (M⁺); IR (CH₂Cl₂): 1760 cm⁻¹ (CO);

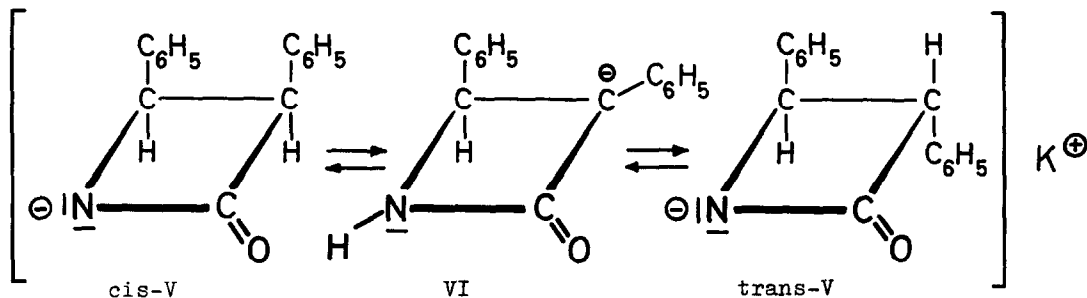
NMR (CH₃CN): 7,4 und 7,5 ppm (Phenyl-H, 10 H); ABX-Spektrum:

H_A=4,2 ppm (1 H), H_B=4,7 ppm (1 H), H_X=6,8-7,5 ppm, verbreitert (1 H),

J_{AB}=2,5 Hz, J_{AX}=J_{BX}≈0 Hz.

Die angegebenen Daten entsprechen denen der auf anderen Wegen ^{5,6}) hergestellten Verbindungen.

Die Azetidinone IV bilden beim Eintragen in die Lösung einer äquivalenten Menge Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei -35°C Kaliumsalze V, die beim Abdampfen des Ammoniaks hinterbleiben. Derartige Lactamate sind in der Regel stabil⁷⁾, unterliegen in vorliegendem Fall jedoch nach dem NMR-Spektrum einer cis-trans-Isomerisierung (Gleichgewichtsgemisch: cis-trans \approx 1:1). Solche über ein Carbanion verlaufenden Isomerisierungen wurden bisher nur an N-alkylierten Azetidinonen beobachtet⁷⁾. Die Bildung des Carbanions VI dürfte sich hier durch die zusätzliche Aktivierung des 3-ständigen Protons durch die benachbarte Phenylgruppe erklären.



Das Auftreten des Carbanions VI ergibt sich aus dem Befund, daß die durch Hydrolyse der Kalium-Lactamate mit D_2O zurückgebildeten Lactame teilweise in 3-Stellung deuteriert sind.

Spektroskopische Daten der K-Lactamate V (ermittelt aus den Spektren des Gleichgewichtsgemisches):

IR (KBr): 1610 cm^{-1} ;

NMR (CH_3CN):

AB-Spektrum (trans-V): $H_A=3,9\text{ ppm}$ (1 H), $H_B=4,1\text{ ppm}$ (1 H), $J_{AB}=2\text{ Hz}$;

AB-Spektrum (cis-V): $H_A=4,6\text{ ppm}$ (1 H), $H_B=4,8\text{ ppm}$ (1 H), $J_{AB}=5\text{ Hz}$;

6,9-7,5 ppm (je 10 Phenyl-H von cis-V und trans-V, überlagert);

Zuordnung (cis, trans) aus den Kopplungskonstanten.

LITERATUR

- 1) R.Graf, Chem.Ber., 89, 1071 (1956)
 - 2) R.Graf, Liebigs Ann.Chem., 661, 116 (1963)
 - 3) H.Bastian, Pure and Applied Chemistry, im Druck
 - 4) Belg.Patent 737781 v. 23. 2. 1970, Farbwerke Hoechst AG
 - 5) O.L.Chapman u. W.R.Adams, J.Amer.Chem.Soc., 90, 2333 (1968)
 - 6) F.Toda, T.Mitote u. K.Akagi, Bull.Chem.Soc., Japan, 42, 1777 (1969)
 - 7) H.Jensen, unveröffentlichte Versuche
-