

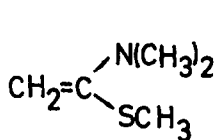
1.4-DIPOLE AUS ELEKTRONENREICHEN OLEFINEN UND SULFONYLISOCYANATEN
BZW. -ISOTHIOCYANATEN

R. Gompper und B. Wetzel

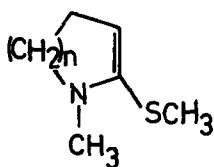
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 23 December 1970; received in UK for publication 11 January 1971)

Die mechanistisch gut untersuchten Cycloadditionen des Chlorsulfonylisocyanats (1-3) und der Arylsulfonylisocyanate (4) werden im allgemeinen als dipolare Zweistufenreaktionen formuliert. Im Zusammenhang mit Versuchen, dipolare Zwischenprodukte bei Cycloadditionen an Heterokumulene nachzuweisen, haben wir die elektronenreichen Olefine 1 mit Benzolsulfonylisocyanat bzw. -isothiocyanat umgesetzt.

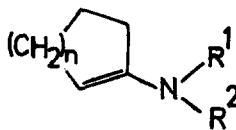


1a



n = 1 1b

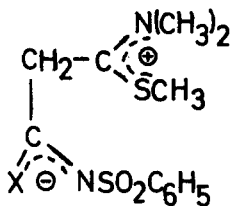
n = 2 1c



n = 1 R¹, R² = CH₃ 1d

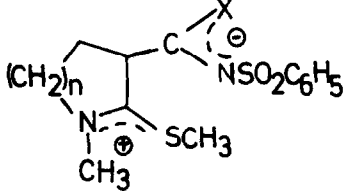
n = 2 R¹+R² = (CH)₄ 1e

Bei -60°C erhält man in Acetonitril/Äther Gemischen die farblosen bzw. schwach gelblichen 1.4-Dipole 2 bzw. 3 in 70-90% Ausbeute.



x = 0 2a

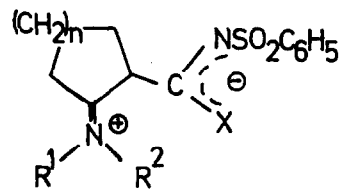
x = S 3a



x = 0
n = 1 2b

n = 2 2c

x = S
n = 1 3b
n = 2 3c



x = 0
n = 1 R¹, R² = CH₃ 2d

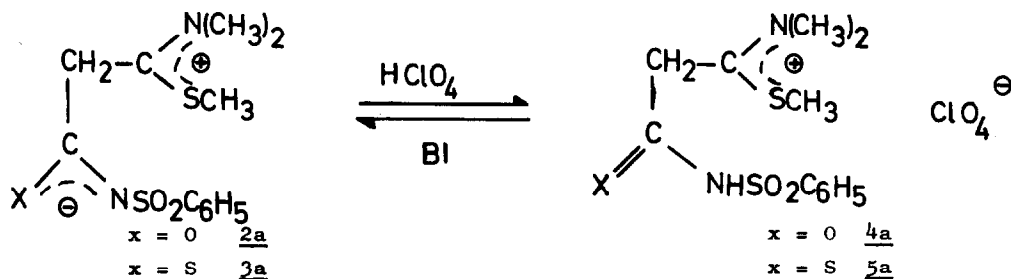
n = 2 R¹+R² = (CH)₄ 2e

x = S
n = 1 R¹, R² = CH₃ 3d
n = 2 R¹+R² = (CH)₄ 3e

2 und 3 lassen sich aus viel Acetonitril umkristallisieren; sie zersetzen sich bei 140-180° oder beim Erwärmen in hochsiedenden Lösungsmitteln unter Dunkelfärbung. Die Enamin-Addukte sind aufgrund der geringeren Ladungsstabilisierung temperatur- und hydrolyseempfindlicher als die Keten-S.N-acetal-Addukte.

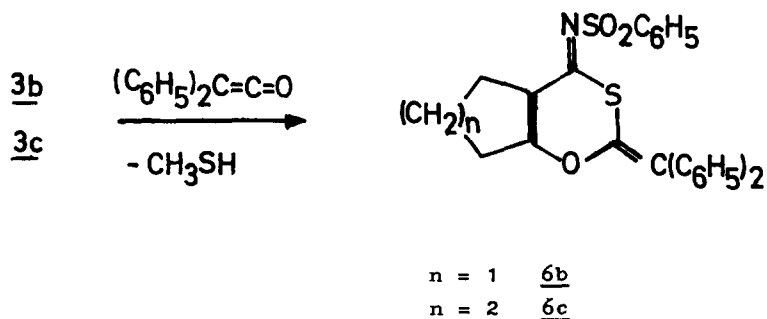
Die PMR-Spektren (in flüssigem SO₂) zeigen charakteristische Verschiebungen der Signale zu niedrigeren τ -Werten verglichen mit denen der Ausgangsolefine (z.B. 3a CH₂ 5.71 τ (2H), N(CH₃)₂ 6.44 τ (6H), SCH₃ 7.32 τ (3H)). Die IR-Spektren weisen intensive C=N-Banden bei 1600 cm⁻¹ (3a) bzw. 1695 cm⁻¹ (3d) auf.

Mit Perchlorsäure lassen sich die Dipole 2 und 3 (z.B. 2a und 3a) reversibel in die Salze 4 und 5 überführen.

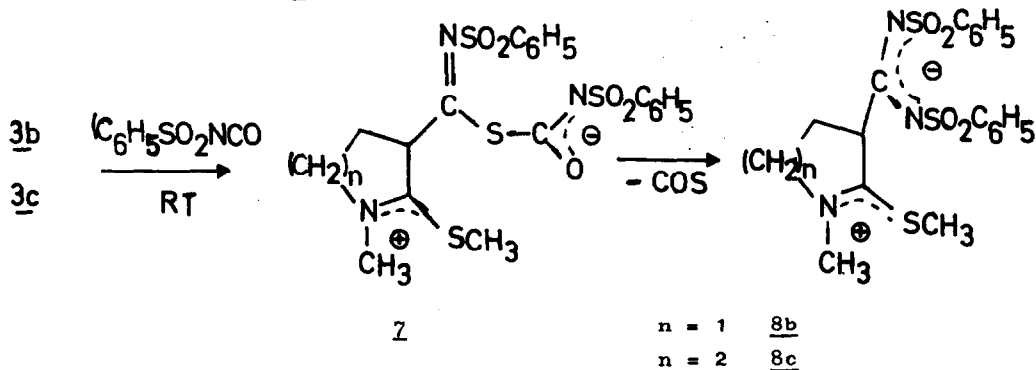


Bemerkenswert ist, daß das IR-Spektrum von 4a im Gegensatz zu dem des Dipols 2a nunmehr eine intensive Absorption bei 1715 cm⁻¹ aufweist.

Die Struktur der 1.4-Dipole wird auch durch Cycloadditionen bestätigt. Da die positive Ladung in den Dipolen 2 bzw. 3 besser stabilisiert ist als in den entsprechenden "CS₂-Dipolen" (5,6), lassen sich nur die reaktivsten Elektrophile cycloaddieren. Mit Diphenylketen in Acetonitril bei Raumtemperatur entstehen in 90-95% Ausbeute die 1.3-Oxthiazinabkömmlinge 6b und 6c (Strukturbeweis durch IR-, PMR- und Massenspektren).

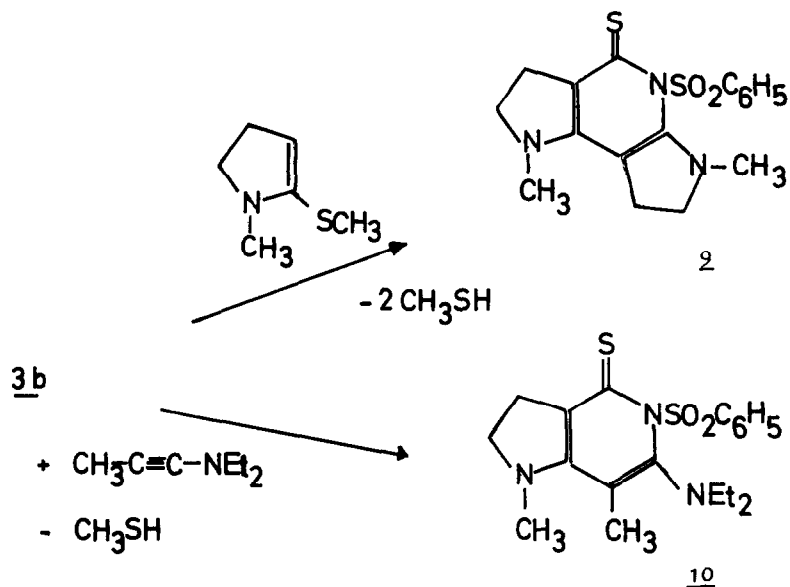


Überraschenderweise bilden sich aus 2 und überschüssigem Benzolsulfonylisocyanat bei Raumtemperatur die neuen 1.4-Dipole 8. Die intermediär entstandenen 1.6-Dipole 7 stabilisieren sich hier durch Eliminierung von COS



Die extrem stabilen und reaktionsträgen Dipole (8b: Zers.-Punkt 250°C) stellen formal 1:1-Addukte aus Keten-S.N-acetalen und dem noch nicht bekannten Bisbenzolsulfonylcarbodiimid dar.

Im Gegensatz zu Elektrophilen greifen Nukleophile 2 bereitwillig an. Mit überschüssigem Keten-S.N-acetal gelangt man zum Cycloaddukt 9, mit 1-Diäthylaminopropin analog zu 10.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit. B.W. dankt der Carl-Duisberg-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums.

Literatur

- (1) R. Graf, Angew.Chem. 80, 179 (1968)
- (2) E.J. Moriconi und J.F. Kelly, J.Org.Chem. 33, 3036; Tetrahedron Letters 1435 (1968)
- (3) E.J. Moriconi und W.C. Meyer, Tetrahedron Letters 3823 (1968)
- (4) R. Gompper, Angew.Chem. 81, 348 (1969)
- (5) R. Gompper und W. Elser, Angew.Chem. 79, 382 (1967)
- (6) R. Gompper, B. Wetzel und W. Elser, Tetrahedron Letters 5519 (1968)