

ZUR CYCLOADDITION VON ARYLISOCYANATEN AN ϵ -CAPROLACTIMÄTHER

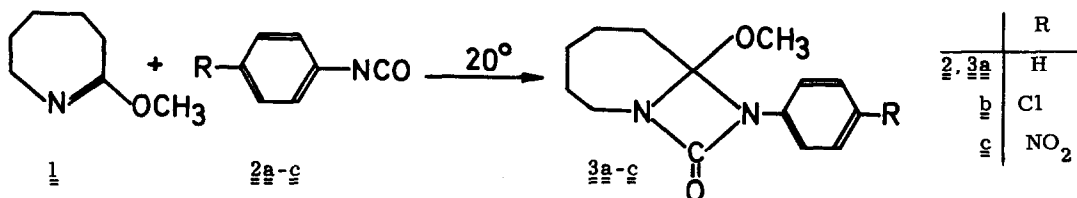
Udo Kraatz

Organisch-Chemisches Institut der Universität D-53 Bonn, Meckenheimer Allee 168.

(Received in Germany 12 February 1973; received in UK for publication 28 February 1973)

Wie erst kürzlich mitgeteilt wurde, setzt sich ϵ -Caprolactimäther mit Arylisocyanaten bei 150 - 155 C° zu Pyrimidoazepinen um¹⁾. Auch wir konnten diese Reaktion bei fast gleicher Temperatur im Molverhältnis 1:1 beobachten und möchten nun über die Umsetzungen bei Raumtemperatur berichten.

Unter solchen Bedingungen erfolgt eine Addition der Arylisocyanate $\underline{2a-c}$ an die C=N-Doppelbindung des Lactimäthers $\underline{1}$ unter 1.3-Diazetidion-(4)-bildung zu $\underline{3a-c}$.



Die Reaktionszeiten betragen mit den Isocyanaten $\underline{2a, b}$ ca. 10 - 20 Tage, wobei beim Zusammengabe der molaren Komponenten keine Erwärmung festgestellt wird. Dagegen reagiert das reaktivere p-Nitrophenylisocyanat ($\underline{2c}$) bereits recht heftig mit $\underline{1}$ zu $\underline{3c}$ und die Umsetzung ist schon nach wenigen Stunden beendet.

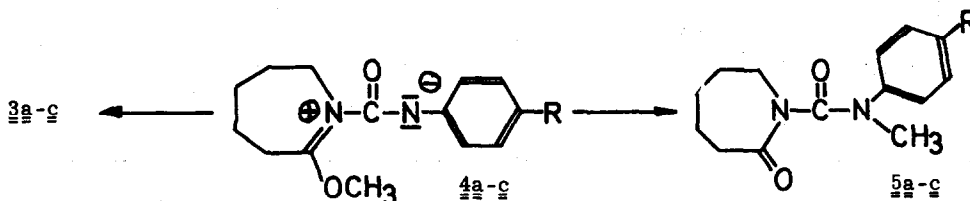
Substanz	% Ausb.	C° Schmp.	Summenf. (Mol-Masse)	Analyse		
				C	H	Ber. Gef. N
2-Methoxy-2,3-pentamethylen-1-phenyl-1.3-diazetidion-(4) $\underline{3a}$	45	68	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂ (246.3)	68.27 68.15	7.37 7.34	11.37 11.29
2-Methoxy-2,3-pentamethylen-1-(4-chlorphenyl)-1.3-diazetidion-(4) $\underline{3b}$	53	78	C ₁₄ H ₁₇ ClN ₂ O ₂ (280.8)	59.83 60.08	6.05 6.06	9.97 10.07
2-Methoxy-2,3-pentamethylen-1-(4-nitrophenyl)-1.3-diazetidion-(4) $\underline{3c}$	87	127	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₄ (291.3)	57.72 57.80	5.88 5.81	14.43 14.57

Umkristallisiert wird $\underline{3a, b}$ aus Cyclohexan oder Petroläther (40/60) und $\underline{3c}$ vorteilhafter aus Äthanol. In allen Fällen erhält man die 1.3-Diazetidione-(4) $\underline{3a-c}$ als weiße Kristalle.

Charakteristisch ist in den IR-Spektren (in CHCl₃) von $\underline{3a-c}$ die sehr intensive Carbonylbande bei 1780 cm⁻¹ und die beiden Aromatenbanden bei 1600 bzw. 1500 cm⁻¹. Weitere Banden treten im Bereich von 1500 - 1780 cm⁻¹ nicht auf. Im NMR-Spektrum (in CDCl₃)²⁾ erscheint das Resonanzsignal der CH₃O-Protonen als Singulett bei τ 6.75 und liegt damit

bei höherem Feld als im Lactimäther 1 (τ 6.45). Im Bereich τ 6 - 9 liegen mehrere breite unspezifische Signalberge, die von den alicyclischen Methylenprotonen herrühren. Die aromatischen Protonen von 3a-c bilden bei τ 2.7 praktisch ein Singulett und von 3c ein Quartett bei τ 2.3. Aus den Massenspektren der Verbindungen 3a-c kann in allen Fällen die berechnete Molmasse entnommen werden.

Bei höherer Temperatur zerfallen die 1,3-Diazetidion-(4) wieder in den Lactimäther 1 und Arylisocyanat 2a-c und reagieren unter der beschriebenen Pyrimidoazepinbildung¹⁾ miteinander. Ebenso tritt beim längeren Rückflußsieden in Äthanol und in Gegenwart geringer Mengen p-Toluolsulfonsäure eine Spaltung zu ϵ -Caprolactam und das entsprechende Äthylurethan ein. Zu bemerken sei noch die hydrolytische Spaltung von 3a-c, die neben ϵ -Caprolactam die erwarteten N,N'-Diphenylharnstoffe liefert. Damit kann die denkbare und auch mögliche Bildung der zu 3a-c isomeren N-(Methyl-phenyl-carbamoyl)- ϵ -caprolactame 5a-c ausgeschlossen werden. Solche Produkte könnten aus der als Zwischenstufe auftretenden Betainform 4a-c im Sinne eine "Chapman-Umlagerung" durchaus entstehen.



Bei einer Hydrolyse von 5a-c wären dann aber N,N'-dimethylsubstituierte N,N'-Phenylharnstoffe zu erwarten, die in unserem Fall nicht gefunden werden.

Nach den spektroskopischen und physikalischen Eigenschaften der Cycloaddukte 3a-c halten wir die Betainform 4a-c nur für die intermediäre Zwischenstufe bei der 1,3-Diazetidion-(4) bildung und nicht für ein stabiles Endprodukt, so wie es bei der Umsetzung von 1 mit 2,6-Dimethylphenoxysulfonylisocyanat formuliert wird³⁾. Auch dort dürfte es sich um ein 1,3-Diazetidion-(4) der Art 3a-c handeln.

Über die völlig anders verlaufenden Umsetzungen der Arylisocyanate mit γ -Butyrolactim- und δ -Valerolactimäther berichten wir später⁴⁾.

1) R. Richter und H. Ulrich, Chem. Ber. 106, 374 (1973).

2) Gemessen mit dem Varian-A-60-Spektrometer (innerer Standart TMS mit τ = 10).

3) W. Bartmann, Chem. Ber. 100, 2938 (1967).

4) U. Kraatz, Angew. Chem. im Druck.