

DARSTELLUNG STABILER 1.4-DIPOLE AUS
β,β-DIALKYL-ENAMINEN UND SULFONYLISOCYANATEN

Ernst Schaumann^{*}, Stefan Sieveking und Wolfgang Walter
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität,
D - 2 Hamburg 13, Papendamm 6

(Received in Germany 16 November 1973; received in UK for publication 3 December 1973)

Cycloadditionen von Arylisocyanaten an Isobutyraldehydenamine führen zu 4-Aminoazetidin-2-onen als 1:1- und Pyrimidindionen als 2:1-Cycloaddukten, wobei in der Isolierung eines 2:1-Adduktes ein Hinweis auf einen intermediären 1.4-Dipol gesehen wird¹⁻³). Die entsprechende Reaktion der Sulfonylisocyanate schien interessant, weil von ihnen eine elektronische Stabilisierung des intermediären 1.4-Dipols erwartet werden konnte⁴).

Setzt man β,β-Dialkylenamine 2 mit Sulfonylisocyanaten 1 um, so kommt man je nach Basizität von 2 zu 1:1- oder 1:2-Addukten. So reagieren Tosylisocyanat 1a und das schwach basische 1-(N-Methyl-N-phenylamino)isobuten 2i zu einem kristallinen Addukt (70 %, Fp 94-98°), dem aufgrund der Elementaranalyse und der spektroskopischen Daten die Pyrimidinstruktur 5 zugeordnet wird:

IR (KBr): 1720 cm⁻¹, ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 1.1 (d) C(CH₃)₂, 2.7 (s) N-CH₃, 6.2 (s) C-H. Die stärker basischen Enamine 2a-h bilden mit Sulfonylisocyanaten 1 in Ausbeuten von 70 - 90 % sehr feuchtigkeitsempfindliche 1:1-Addukte. Die IR- (Nujol: 1600-1620 (C=O), 1670-1690 (C=N[⊖]) cm⁻¹) und NMR-Spektren unterscheiden sich eindeutig von den für β-Lactame berichteten Daten^{1,2}) und erlauben die Zuordnung zur Struktur 3. Charakteristische NMR-Daten sind für R²=H jeweils eine deutliche Entschirmung des Methinprotons im Vergleich zu den Enaminen 2 (z. B. 2f: δ = 5.0, 3f: δ = 8.2) und eine allylische ⁴J-Fernkopp-

lung mit den Protonen der Dimethylaminogruppe ($R^3=R^4=CH_3$). Weiterhin werden bei Kühlung für die N-CH₃-Gruppen zwei Signale beobachtet. Aus der bei Temperaturerhöhung auftretenden Koaleszenz lassen sich freie Aktivierungsenthalpien bestimmen (Tabelle). Diese spektralen Daten stehen nur mit der Struktur 3 im Einklang, in der der $>C=N^{\oplus}R^3R^4$ -Bindung ein hoher Doppelbindungsanteil zukommt.

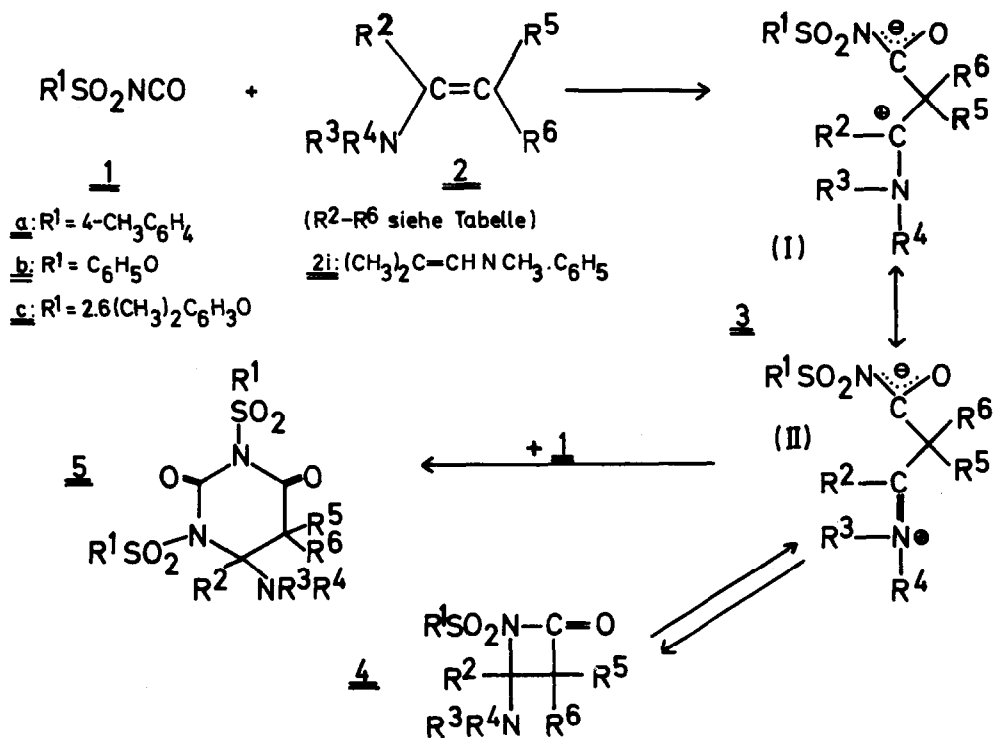
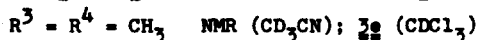
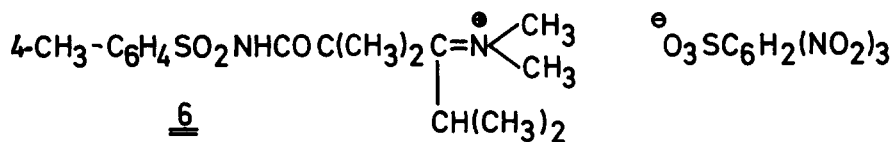


Tabelle: Aus 1 und 2 synthetisierte Dipole 3

	R ¹	R ²	R ⁵	R ⁶	Fp (°C)	$\Delta\nu$ (Hz)	T _c (°C)	ΔG^\ddagger (kcal/Mol)
<u>3a</u>	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	-(CH ₂) ₅ -		70-77	27	-10	13.2
<u>3b</u>	C ₆ H ₅ O	H	-(CH ₂) ₅ -		- a)	19	44	16.2
<u>3c</u>	2.6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ O	H	-(CH ₂) ₅ -		- a)	12	18	15.1
<u>3d</u>	2.6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ O	H	CH ₃	CH ₃	- a)	10	30	15.9
<u>3e</u>	2.6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ O	CH ₃	CH ₃	CH ₃	- a)	14	50	17.6
<u>3f</u>	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	1-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	100-107	20	35	15.7
<u>3g</u>	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	neo-C ₅ H ₁₁	CH ₃	CH ₃	60-61	17	80	18.2
<u>3h</u>	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	125	13	80	18.0

a) Substanzen sind im festen Zustand instabil

Protonierung des Dipols 3f mit 2.4.6-Trinitrobenzolsulfonsäure führt zu dem Salz 6 des N-Sulfonylamids mit gegenüber 3f eindeutig erhöhter Energiebarriere: $\Delta\nu = 20$ Hz, $T_c > 115^\circ$, $\Delta G^\ddagger > 20.0$ kcal (Nitrobenzol). In der



Literatur werden für Immoniumsalze Rotationsbarrieren von über 25 kcal/Mol angegeben ⁵⁾. Die bei 3 gemessenen ΔG^\ddagger -Werte sind danach für eine Rotationsbarriere der Immoniumgruppe zu niedrig. Sie werden verständlich, wenn man ein Gleichgewicht zwischen 3 und einem geringen Anteil von - auf anderem Weg nicht nachweisbarem - β -Lactam 4 annimmt, in dem die Rotation um die C-NR³R⁴-Bindung im wesentlichen frei ist. Die ΔG^\ddagger -Werte charakterisieren also die Aktivierungsenergie des Überganges in die β -Lactam-Form 4. In Übereinstimmung mit der

Annahme dieses Gleichgewichts steht der Einfluß des Substituenten R^2 . Würde der induktive Effekt der Alkylgruppen die Rotationsbarriere der Immoniumgruppe beeinflussen, müßte von $\underline{\underline{3a}}$ über $\underline{\underline{3f}}$ nach $\underline{\underline{3g}}$ durch die relative Bevorzugung der Grenzformel $\underline{\underline{3}}$ (I) eine Erniedrigung der Energiebarriere erfolgen. In der gleichen Richtung wären die zunehmenden sterischen Wechselwirkungen im ebenen Grundzustand der Rotation wirksam. Die tatsächlich gefundene Erhöhung kann auf eine gleichzeitig zunehmende sterische Hinderung des Ringschlusses zum β -Lactam $\underline{\underline{4}}$ zurückgeführt werden. Schließlich wird die freie Aktivierungsenthalpie auch durch die Isocyanatkomponente beeinflusst. Entsprechend der ansteigenden Elektrophilie von $\underline{\underline{1a-c}}$ ⁶⁾ und der gleichzeitig zunehmenden Stabilisierung der negativen Ladung von $\underline{\underline{3}}$ nimmt die Barriere von $\underline{\underline{3a}}$ über $\underline{\underline{3b}}$ nach $\underline{\underline{3c}}$ zu.

L i t e r a t u r

- 1) G. Opitz und J. Koch, Angew. Chem. 75, 167 (1963).
- 2) M. Perelman und S. A. Miszak, J. Amer. Chem. Soc. 84, 4988 (1962).
- 3) A. K. Bose und G. Mina, J. Org. Chem. 30, 812 (1965).
- 4) R. Gompper und B. Wetzol, Tetrahedron Lett. 1971, 529.
- 5) A. Krebs und J. Breckwoldt, Tetrahedron Lett. 1969, 3797.
- 6) K. Clauß, Liebigs Ann. Chem. 722, 110 (1969).