

DIPOLARE ZWISCHENSTUFEN BEI (S,N)-COPE-UMLAGERUNGEN VON ALLYL-THIOIMIDATEN

Rudolf Gompper* und Bernhard Kohl

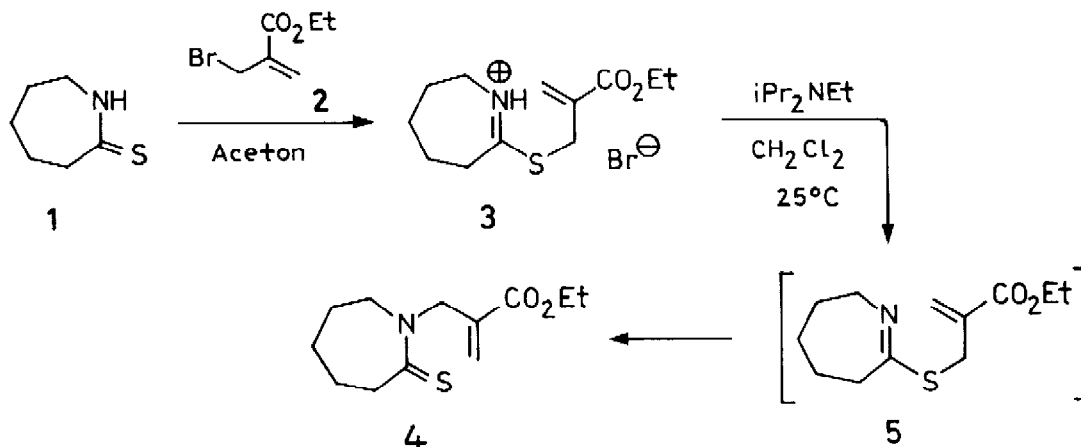
Institut für Organische Chemie der Universität München
 Karlstraße 23, D-8000 München 2

(2-Benzoyl-allyl)-thiocaprolactim rearranges at room temperature via a dipolar intermediate to N-(2-benzoyl-allyl)-thiocaprolactam or forms a 1,3-thiazinium salt.

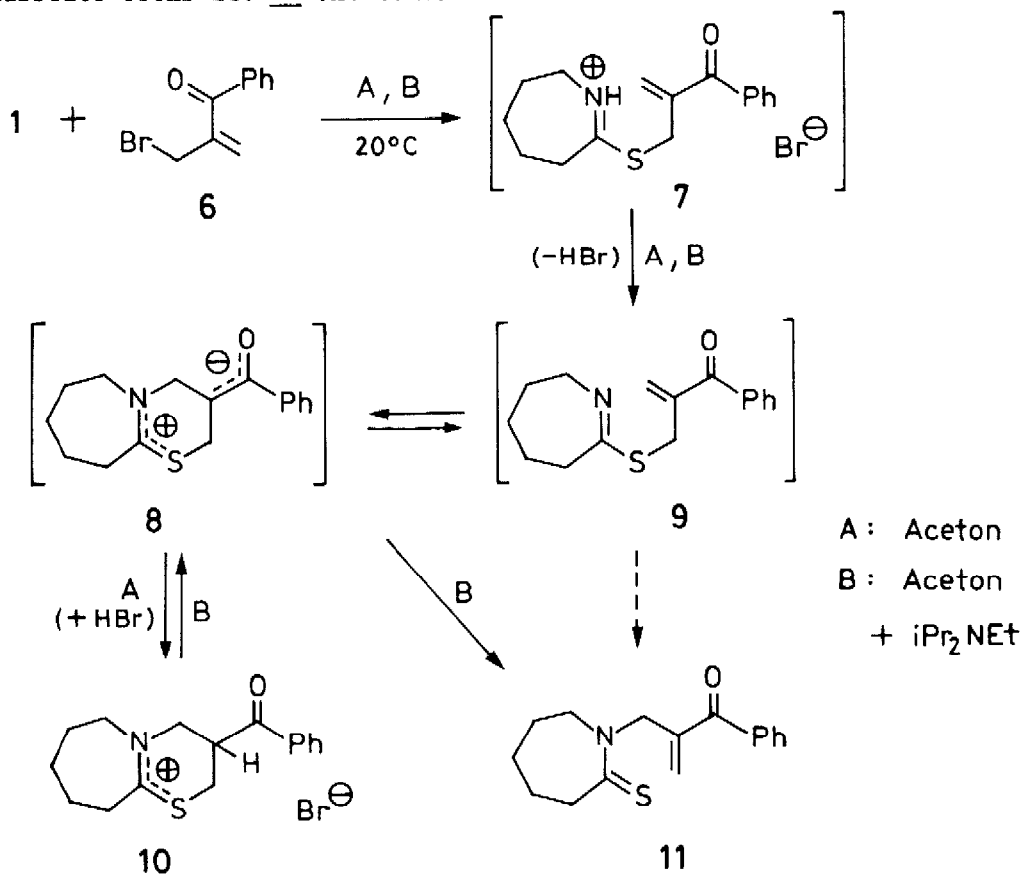
Die Cope-Umlagerungen von 2-Acyl-5-dialkylamino-2,5-hexadienen¹⁾ und entsprechende Thio-Claisen-Umlagerungen¹⁾ verlaufen zweistufig. Das Zusammenwirken von Donor- und Akzeptor-Substituenten äußert sich in großen Reaktionsgeschwindigkeiten und führt zu dipolaren Zwischenprodukten. Man muß auf Grund dieser Beobachtungen bei (symmetrieerlaubten) sigmatropen Umlagerungen polarer Systeme mit Donor-Akzeptor-Substituenten immer mit dem Auftreten dipolarer Zwischenstufen rechnen.

Über die S-Allyl-thioimidat/N-Allyl-thioamid-Umlagerung ist wenig bekannt. 2-Allylthiochinolin und N-Allyl-2-chinolinthion stehen bei 200°C miteinander im Gleichgewicht²⁾. S-Allyl-thiocaprolactim lagert sich bei 200°C in α -Allyl-thiocaprolactam um³⁾ (Thio-Claisen-Umlagerung^{4,5)} eines intermediär gebildeten Keten-S,N-acetals). Akzeptorreste im Allylteil sollten die Umlagerungstemperatur herabsetzen und die unerwünschte Prototropie zurücktreten lassen.

Aus α -Brommethyl-acrylsäureethylester 2 und Thiocaprolactam 1 entsteht das Salz 3 (Schmp. 113-114°C). Mit Ethyldiisopropylamin erhält man daraus bei Raumtemperatur praktisch quantitativ das S-N-Umlagerungsprodukt 4 (Sdp. 210°C/0.01 mbar). Im Gegensatz dazu ergibt die Umsetzung von 1 mit α -Brommethyl-acrylophenon 6 nicht das offenkettige Salz 7, sondern das cyclische Salz 10



(Ausb. 85%, Schmp. 140-141°C; IR (KBr): 1678, 1628 cm^{-1}). Offensichtlich ist aus 7 spontan 9 (vgl. 5), daraus der Dipol 8 und durch dessen Protonierung schließlich 10 entstanden. Führt man die Reaktion von 1 mit 6 in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin durch, so erhält man in 99% Ausbeute das Thiocaprolactam 11 (Schmp. 85°C; IR (KBr): 1649, 1507 cm^{-1}). 11 könnte durch direkte Umlagerung von 9 oder indirekt aus 9 über den Dipol 8 entstanden sein. Für den Dipol 8 als Zwischenprodukt spricht, daß aus 10 mit Ethyldiisopropylamin in 89% Ausbeute ebenfalls 11 entsteht.



- Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. -

LITERATUR

- 1) R.Gompper und W.-R.Ulrich, *Angew.Chem.* **88**, 298, 300 (1976); *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* **15**, 299, 301 (1976).
- 2) Y.Makisumi und T.Sasatani, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1975.
- 3) D.St.C.Black, F.W.Eastwood, R.Okragalik, A.J.Poynton, A.M.Wade und C.H.Welker, *Aust.J.Chem.* **25**, 1483 (1972).
- 4) G.B.Bennett, *Synthesis* **1977**, 589.
- 5) Y.Tamaru, T.Harada und Z.Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2167.

(Received in Germany 21 December 1979)