

Die überraschende Stereochemie der Cycloaddition von Vinylethern mit Sulfonylisothiocyanaten

Von Ernst Schaumann, Hans-Günther Bäuch und Gunadi Adiwidjaja^[*]

Bei Synchronreaktionen läßt sich die Stereochemie der Produkte nach den Regeln von der Erhaltung der Orbital-symmetrie vorhersagen^[1]. Für zweistufige Cycloadditionen wären hierzu Kenntnisse über die Konformation der Zwischenstufe erforderlich. Die Umsetzung der Vinylether (1) mit den Isothiocyanaten (2) eröffnete uns jetzt einen Einblick in diesen sonst nur schwer zu erschließenden Bereich.

- (1a), R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = C₂H₅
 (1b), R¹ = R³ = H, R² = CH₃, R⁴ = C₂H₅
 (1c), R¹ = CH₃, R² = R³ = H, R⁴ = C₂H₅
 (1d), R¹ = R² = CH₃, R³ = H, R⁴ = C₂H₅
 (1e), R¹ = R² = H, R³ = C₆H₅, R⁴ = CH₃

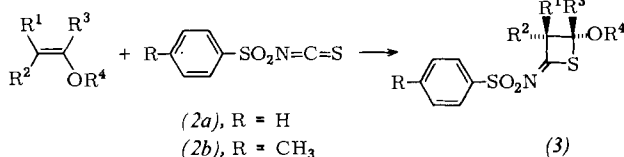


Tabelle 1. Ausbeuten und physikalische Daten der 2-Thietanamine (3).

(3)	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ (C=N)
(a)	H	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	60	71–72.5	1600
(b)	H	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	76	—	1590
(c)	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	—	76–78	1590
(d)	CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃	69	73–74	1595
(e)	H	H	C ₆ H ₅	CH ₃	H	50	90–92	1595

Die Alkene (1) reagieren mit den Heteroallen (2) bei 50 °C zu 1:1-Addukten (Tabelle 1). Intensive $\tilde{\nu}_{\text{C=N}}$ -Banden im IR-Spektrum sowie Signale bei $\delta = 180.7$ (3a) und 190.2 (3d) im ¹³C-NMR-Spektrum weisen auf die 2-Thietanimin-Konstitution der Produkte und damit auf eine [2+2]-Cycloaddition des Vinylethers (1) an die C=S-Bindung von (2) hin. Den endgültigen Strukturbeweis erbringt die Röntgen-Strukturanalyse^[2] von (3c) (Abb. 1). Im Ge-

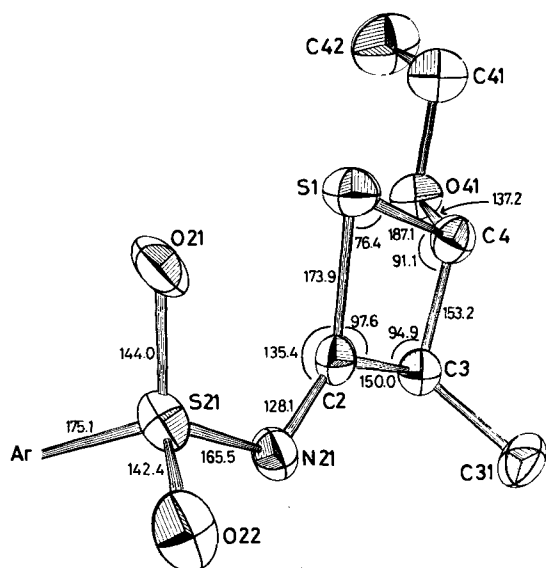


Abb. 1. Ausschnitt aus der Molekülstruktur von (3c) mit wichtigen Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] (ORTEP-Zeichnung).

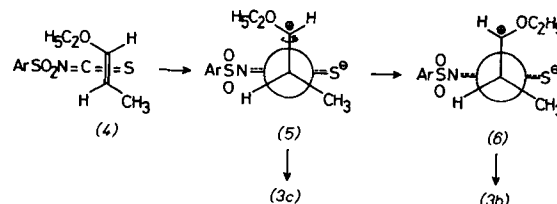
[*] Prof. Dr. E. Schaumann, Dr. H.-G. Bäuch
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13
 Dr. G. Adiwidjaja
 Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität
 Grindelallee 48, D-2000 Hamburg 13

gensatz zur Stammverbindung^[3] und zu anderen Thietanen mit sp²-hybridisiertem C2^[4] ist der Vierring in (3c) völlig planar. Es fällt auch der für einen Vierring recht lange S1—C4-Abstand auf.

¹H-NMR-spektroskopisch läßt sich die Cycloaddition von (1) mit (2) gut verfolgen und kinetisch auswerten. Der geringe Lösungsmiteinfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion von (1d) mit (2b) [*k*(CD₃CN)/*k*(CCl₄) = 24 (37 °C)] könnte auf eine konzentrierte Cycloaddition deuten. Dem widerspricht aber, daß beim Übergang vom *trans*-Vinylether (1c) zu der *cis*-Verbindung (1b) die Cycloaddition mit (2b) nur um den Faktor drei schneller verläuft; damit liegt der Effekt in der gleichen Größenord-

nung wie bei der Umsetzung von (1) mit Tetracyanethylen, dem Beispiel par excellence für eine Cycloaddition mit zwitterionischer Zwischenstufe^[5].

Die Konfiguration der aus (1b) und (1c) erhaltenen Cycloaddukte läßt sich – unter Berücksichtigung der röntgenographisch ermittelten Stereochemie von (3c) – über die vicinalen ¹H-NMR-Kopplungskonstanten der Protonen am Vierring bestimmen. Wie bei 2-Azetidinonen^[6] ist ²*J*_{cis} mit 6 Hz größer als ²*J*_{trans} mit 2.5 Hz. Es ergibt sich so, daß der – sonst für den Konfigurationswechsel besonders anfällige – *cis*-Vinylether (1b) zu 98 ± 2% das *cis*-Produkt (3b) liefert; erst sekundär tritt partielle Isomerisierung zum *trans*-Produkt (3c) auf, ein Beweis für die kinetische Reaktionskontrolle. Überraschenderweise entstehen dagegen ausgehend vom *trans*-Vinylether (1c) je nach Temperatur zwischen 33 und 42% *cis*-Cycloaddukt (3b) (in CCl₄).



Die unterschiedliche Stereoselektivität der Cycloaddition der *cis*- und *trans*-Vinylether (1b) bzw. (1c) läßt sich nicht durch einen konzertierten Mehrzentrenprozeß oder eine dipolare Zwischenstufe in „U-Konformation“^[7] erklären. Wir nehmen deshalb analog zum [$\pi_2 + \pi_2$]-Prozeß^[1] eine orthogonale Annäherung der Reaktanden wie in (4) an, bei der sterische Wechselwirkungen von (2) mit dem Substituenten am β -C-Atom von (1) gering gehalten werden. Vom *trans*-Vinylether (1c) ausgehend bildet sich das Zwitterion (5), in dem aber die Orientierung von Ethoxy- und Sulfonylgruppe zueinander sterisch und elektrostatisch ungünstig ist. Mit dem direkten Ringschluß zum *trans*-Produkt (3c) konkurriert daher die Rotation um die ursprüngliche π -Bindung von (1); es entsteht intermediär (6) und damit schließlich das *cis*-Produkt (3b). Dieses Modell dürfte für dipolare Cycloadditionen von Heteroallen allgemeine Bedeutung haben^[8], während für zweistufige Cycloadditionen zwischen nicht kumulierten π -Elektronensystemen die Orientierung entsprechend einem [$\pi_2 + \pi_2$]-Prozeß theoretisch gefordert wird^[9] und experimentell gesichert^[5] ist.

Eingegangen am 14. August 1980 [Z 778]

- [1] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 781 (1969).
- [2] $a=1113.1(2)$, $b=1756.3(3)$, $c=873.5(1)$ pm, $\beta=121.45(2)^\circ$, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z=4$; 1771 symmetrieeunabhängige Strukturamplituden; $R=0.055$. Messung im Bereich $\vartheta < 22^\circ$ an einem Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer (Hilger & Watts) mit monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Lösung Direktmethoden (Multan).
- [3] D. O. Harris, H. W. Harrington, A. C. Luntz, W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* 44, 3467 (1966).
- [4] C. D. Shirrell, D. E. Williams, *Acta Crystallogr. B* 29, 2128 (1973); V. Bertolasi, G. Gilli, *ibid.* 34, 3403 (1978).
- [5] R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* 10, 117 (1977).
- [6] F. Effenger, P. Fischer, G. Prossel, G. Kiefer, *Chem. Ber.* 104, 1987 (1971).
- [7] R. Huisgen, R. Schug, G. Steiner, *Angew. Chem.* 86, 48 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 81 (1974).
- [8] Vgl. E. Schaumann, J. Ehlers, *Chem. Ber.* 112, 1000 (1979); H. M. Frey, N. S. Isaacs, *J. Chem. Soc. B* 1970, 830.
- [9] N. D. Epitotis, R. L. Yates, D. Carlberg, F. Bernardi, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 453 (1976).

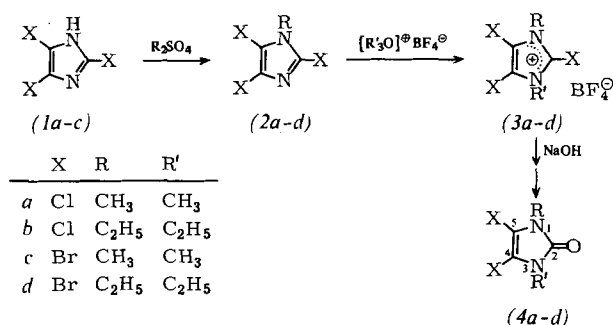
Einfache Synthese von 1,3-Dialkyl-4,5-dihalogen-2(3H)-imidazolonen^[**]

Von Heinrich Wamhoff, Wolfgang Kleimann, Gerhard Kunz und Christoph H. Theis^[*]

Professor Rolf Appel zum 60. Geburtstag gewidmet

Nachdem Maleinsäureanhydride und -imide^[2a] sowie Vinylencarbonate^[2b] und deren Dihalogenderivate^[1,3], 4-Oxazolin-2-one^[4a], 1,3-Dioxole und 1,4-Dioxen^[4b] als cyclophile Moleküle untersucht worden sind, fehlte noch eine ergiebige Synthese der potentiell cyclophilen 4,5-Dihalogen-2(3H)-imidazolone^[5].

Wir fanden einen einfachen Zugang zu den Titelverbindungen (4). Trichlor- (1a)^[6] oder Tribromimidazol (1c)^[7] werden mit Dialkylsulfat zu den Alkylimidazolen (2a-d) alkyliert und sodann mit Trialkyloxonium-tetrafluoroborat in hohen Ausbeuten zu den kristallinen, stabilen, hochschmelzenden Imidazoliumsalzen (3a-d) quaternisiert. Die in Dimethylformamid gut löslichen Salze (3a-d) tauschen in verdünntem Natriumhydroxid den 2-Halogensubstituenten selektiv und nahezu quantitativ gegen die Hydroxygruppe aus. Die intermediären 2-Hydroxyimidazoliumsalze spalten mit NaOH sogleich NaBF_4 ab und ergeben die 4,5-Dihalogen-2(3H)-imidazolone (4a-d) (siehe Tabelle 1)^[8]. Während die Chlorderivate (4a, b) stabil sind, zerset-



[*] Prof. Dr. H. Wamhoff, Dipl.-Chem. W. Kleimann, Dipl.-Chem. G. Kunz, Dr. C. H. Theis [***]
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Photochemie von Heterocyclen, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 11. Mitteilung: G. Szilagyi, H. Wamhoff, *Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.

[***] Neue Anschrift: Dynamit Nobel AG, Hauptabteilung Forschung und Entwicklung, D-5210 Troisdorf

Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten der Verbindungen (3a-d), (4a-d) und (8). ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren mit TMS als innerem Standard, δ -Werte, Kopplungskonstanten [Hz]; IR-Spektren [cm⁻¹].

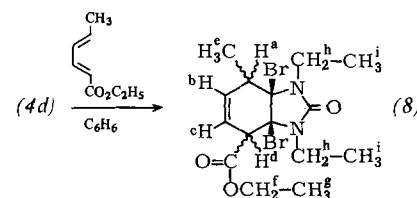
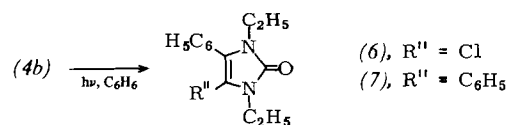
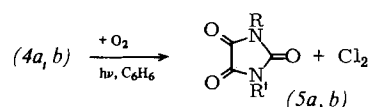
(3a), ¹ H-NMR [a]: 3.95 (s, CH ₃); ¹³ C-NMR [b]: 135.2 (C-2), 119.1 (C-4,5), 34.9 (CH ₃)
(3b), ¹ H-NMR [a]: 4.39 (q, CH ₂), 1.46 (t, CH ₃ , J=6); ¹³ C-NMR [b]: 132.5 (C-2), 120.7 (C-4,5), 45.5 (CH ₂), 13.5 (CH ₃)
(3c), ¹ H-NMR [a]: 3.86 (s, CH ₃); ¹³ C-NMR [b]: 124.8 (C-2), 112.4 (C-4,5), 38.1 (CH ₃)
(3d), ¹ H-NMR [a]: 4.30 (q, CH ₂), 1.39 (t, CH ₃ , J=6); ¹³ C-NMR [b]: 121.7 (C-2), 111.6 (C-4,5), 48.0 (CH ₂), 13.9 (CH ₃)
(4a), ¹ H-NMR [c]: 3.29 (s, CH ₃); ¹³ C-NMR [d]: 150.5 (C-2), 106.7 (C-4,5), 47.48 (CH ₃); IR (KBr): 1720 (C=O)
(4b), ¹ H-NMR [c]: 3.75 (q, CH ₂), 1.20 (t, CH ₃ , J=7.0); ¹³ C-NMR [d]: 150.4 (C-2), 106.2 (C-4,5), 37.0 (CH ₂), 14.6 (CH ₃); IR (KBr): 1700 (C=O), 1605 (C=C)
(4c), ¹ H-NMR [c]: 3.24 (s, CH ₃); ¹³ C-NMR [d]: 151.7 (C-2), 96.4 (C-4,5), 29.4 (CH ₃); IR [e]: 1690 (C=O), 1580 (C=C)
(4d), ¹ H-NMR [c]: 3.75 (q, CH ₂), 1.22 (t, CH ₃ , J=7.5); ¹³ C-NMR [d]: 151.0 (C-2), 96.0 (C-4,5), 38.5 (CH ₂), 14.6 (CH ₃); IR [e]: 1740, 1795 (C=O)
(8), ¹ H-NMR [c]: 7.29 (dd, H ^a), 6.38 (dd, H ^a , J _{ab} =14.1), 6.14 (dd, H ^b , J _{bc} =14.1), 5.81 (d, H ^d , J _{cd} =7.5), 4.20 (q, 2H ^e , J _{eg} =7.5), 3.79 (q, 4H ^h , J _{hi} =7.5), 1.84 (d, 3H ^c , J _{ac} =6.0), 1.18-1.36 (m, 9H, H ^{g+i})

Solventien: [a] [D₆]Aceton, [b] CD₃OD/CD₂Cl₂ 1:1, [c] CDCl₃, [d] [D₆]Benzol, [e] CHCl₃.

zen sich die Bromderivate (4c, d) bereits in Gegenwart geringster Feuchtigkeitsspuren sowie bei Lichteinwirkung.

UV-Bestrahlung (Benzol, Filter $\lambda=350$ nm) von (4a, b) ohne Luftausschluß (oder wesentlich schneller bei Durchleiten von O₂) führt in hohen Ausbeuten zu den Dialkylparabansäuren (5a, b)^[9a], vermutlich über die intermediären Endoperoxide^[10], die spontan Chlor eliminieren. Bei völligem Sauerstoffausschluß unter Argon wird (4b) photoaryliert (Benzol, Filter $\lambda=320$ nm); massenspektroskopisch lassen sich (6) und (7) nachweisen (je 3% Ausbeute).

Das einzige isolierbare Diels-Alder-Addukt (8) von (4d) entsteht mit Sorbinsäureethylester durch 8 h Erhitzen in Benzol unter Inertgas. Bei vorsichtigem Aufarbeiten resultieren Kristalle, die sich rasch zersetzen. (8) wird spektroskopisch charakterisiert (siehe Tabelle 1); im Massenspektrum weist es bei $m/e=436$ ein intensitätsschwaches Molekülion (Triplet) auf.



Arbeitsvorschrift

(2a-d): In einer Lösung von 100 mmol (1a, c) in 300 cm³ wasserfreiem Aceton suspendiert man 110 mmol wasserfreies Kaliumcarbonat, fügt 100 mmol Dialkylsulfat hinzu und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Man filtriert, dampft ein, nimmt in Ethanol auf und fällt (2a-d) mit Wasser aus. Aus-