

FRANZ EFFENBERGER und ROLF GLEITER

Enoläther, I

Reaktion von Sulfonylisocyanaten mit Enoläthern¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 16. Dezember 1963)

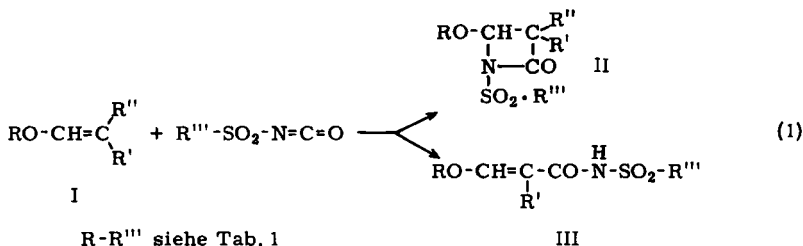
Enoläther und Sulfonylisocyanate reagieren in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zu 4-Alkoxy-acetidinonen-(2) bzw. β -Alkoxy-acrylamiden. Die Acetidinone bilden mit Alkoholen bzw. Natriumäthylat β , β -Dialkoxy-propionsäureamide.

Die Addition elektrophiler Reagenzien an Olefine wird durch elektronenliefernde Gruppen an der Doppelbindung erleichtert. Mit zunehmender Stabilisierung des primär gebildeten Carboniumions kann statt der Addition eine Substitution eintreten²⁾.

Wir haben an Enoläthern, die einen kleineren positiv elektromeren Effekt aufweisen als Enamine, jedoch nucleophiler sind als Olefine, die Reaktionsmöglichkeit mit Isocyanaten, besonders auch bezüglich des Verhältnisses von Addition zu Substitution, untersucht.

Enamine wurden schon verschiedentlich mit elektrophilen Partnern, unter anderem auch mit Isocyanaten, umgesetzt³⁻⁵⁾, wobei an Enaminen mit H-Atomen in β -Stellung nur Substitution erfolgt. Einfache, alkylsubstituierte Olefine konnte R. GRAF⁶⁾ mit *N*-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid zu β -Lactamen und ungesättigten Carbonsäureamiden umsetzen.

Aliphatische und aromatische Isocyanate sowie Benzoylisocyanat reagieren nicht mit Enoläthern, dagegen erhielten wir mit den reaktionsfähigeren Sulfonylisocyanaten eine glatte Umsetzung zu 4-Alkoxy-acetidinonen-(2) II bzw. *N*-substituierten β -Alkoxy-acrylamiden III oder einem Gemisch aus II und III (Tab. 1).



¹⁾ F. EFFENBERGER und R. GLEITER, *Angew. Chem.* **75**, 450 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 324 [1963].

²⁾ R. WIZINGER, *J. prakt. Chem.* **154**, 1 [1939].

³⁾ G. A. BERCHTOLD, *J. org. Chemistry* **26**, 3043 [1961].

⁴⁾ S. HÜNIG, K. HÜBNER und E. BENZING, *Chem. Ber.* **95**, 926 [1962].

⁵⁾ G. OPTZ und J. KOCH, *Angew. Chem.* **75**, 167 [1963]; *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 152 [1963].

⁶⁾ Liebigs *Ann. Chem.* **661**, 111 [1963].

Tab. 1. 4-Alkoxy-acetidinone-(2) II und *N*-substituierte β -Alkoxy-acrylamide III aus Enoläthern I und Sulfonylisocyanaten

Nr.	R	Enoläther I R'	R''	-isocyanat	Reakt.- Temp.	Schmp.	CO-Frequenzen (cm ⁻¹)	Erhaltene Produkte
1	C ₂ H ₅	H	H	<i>p</i> -Tosyl- (R''' = (p)H ₃ C·C ₆ H ₄)	20°	56—63°	1725 ^{b)}	KBr II + (III)
2	i-C ₄ H ₉	H	H		20°	68—72°	1730 ^{b)}	KBr II + (III)
3	C ₂ H ₅	CH ₃	H		20°	55—60°	1720 ^{b)}	KBr II + (III)
4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H		20°	76—78°	—	KBr II
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H		80°	—	1750	— Benzol III ^{c)}
6	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ ^{a)}		20°	54—56°	—	1790 Benzol II
7		-[CH ₂] ₃ -	H		20°	65—70°	1685	1790 Benzol II + (III)
8		-[CH ₂] ₃ -	H		80°	204—205°	1690	— Benzol III ^{c)}
9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	<i>p</i> -Chlor-phenylsulfonyl- (R''' = (p)Cl·C ₆ H ₄)	20°	—	1732 ^{b)}	1806 CCl ₄ II (III)
10	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃ ^{a)}		20°	—	—	1800 CCl ₄
11		-[CH ₂] ₃ -	H		20°	65—68°	1720 ^{b)}	1800 KBr II + (III)
12		-[CH ₂] ₃ -	H	Chlorsulfonyl- (R''' = Cl)	15—20°	88—90°	1709	— Benzol III ^{d)}

a) β -Alkoxy-acrylamide III werden nur bei R'' = H gebildet.

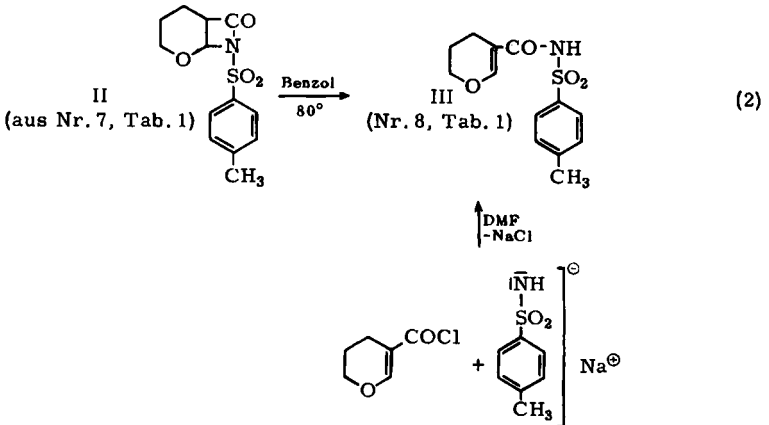
b) schwach ausgeprägte Banden.

c) Umsetzung in siedendem Benzol.

d) Umsetzung in absol. Äther.

Die Enoläther werden auf ca. 10° abgekühlt und unter Schütteln bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge Sulfonylisocyanat versetzt. Es entstehen farblose, zähe Öle, die meist schon nach wenigen Minuten erstarren.

Führt man die Umsetzung in siedendem Benzol durch, so entstehen ausschließlich die thermodynamisch stabileren β -Alkoxy-acrylamide III (vgl. Tab. 1). Auch die isolierten Cycloadditionsverbindungen II lagern sich in siedendem Benzol in die entsprechenden Acrylamide III um (Gleichung 2). Deren Struktur wurde am Beispiel der Synthese des 5,6-Dihydro-pyran-carbonsäure-(3)-*p*-tosylamids aus 5,6-Dihydro-pyran-carbonsäure-(3)-chlorid⁷⁾ und dem Na-Salz des *p*-Toluolsulfonsäureamids sichergestellt:



Die charakteristischen NH- und CO-Frequenzen im IR-Spektrum der erhaltenen Umsetzungsprodukte erlauben eine Unterscheidung zwischen cyclischen Reaktionsprodukten II und offenen Formen III bzw. Gemischen aus II und III. Die CO-Bande der Acetidinone-(2) II liegt bei 1790–1810, die der β -Alkoxy-acrylamide III zwischen 1685 und 1730/cm. Die Verbindungen III haben außerdem noch eine NH-Valenzschwingung zwischen 3200 bis 3290/cm.

Das Verhältnis von Cycloaddition zu Substitution hängt von den Substituenten, dem Lösungsmittel und den Reaktionsbedingungen ab (Tab. 1). Ausschließlich Cycloadditionsverbindungen entstehen, wenn R' und R'' Alkylreste sind. Reine β -Alkoxy-acrylamide erhielten wir bei Umsetzungen in siedendem Benzol und bei der Reaktion mit Chlorsulfonylisocyanat. Enoläther mit R'' = H ergaben bei Raumtemperatur primär überwiegend 4-Alkoxy-acetidinone-(2) II, deren Beständigkeit jedoch begrenzt ist. Schon bei Raumtemperatur erfolgte eine in der Geschwindigkeit von R und R' abhängige Aufspaltung in β -Alkoxy-acrylamide III.

Lediglich das Cycloadditionsprodukt aus Äthyl- Δ^1 -butenyl-äther mit Tosylisocyanat (Tab. 1, Nr. 4) ist bei Raumtemperatur weitgehend stabil und kann in reiner Form isoliert werden.

⁷⁾ SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE-POULENC (R. E. PAUL und S. TCHELITCHEFF), Amer. Pat. 2768 174, C. A. 51, 5818f [1957].

Bringt man die bei der Reaktion anfallenden Gemische aus II und III (Tab. 1) in ein stark polares Lösungsmittel, wie z. B. Dimethylsulfoxyd, so verschwindet die Bande bei 1800/cm, d. h., daß in diesen Lösungsmitteln die Cycloadditionsverbindungen II zu β -Alkoxy-acrylamiden III umgelagert werden.

Die quantitative Bestimmung der Anteile an Cycloadditionsprodukten II und β -Alkoxy-acrylamiden III in den Gemischen ist IR-spektroskopisch möglich^{7a)}.

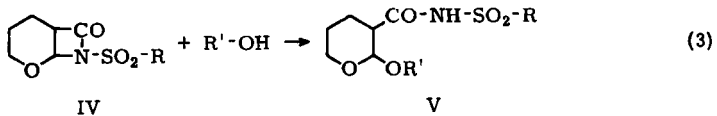
An einigen Beispielen haben wir eine quantitative Bestimmung der Gemische in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Aufgrund der obigen Ausführungen über die rasch verlaufende Umwandlung der 4-Alkoxy-acetidinone-(2) in β -Alkoxy-acrylamide entsprechen die dabei erhaltenen Prozentzahlen nicht den Anteilen an II und III in den bei den ohne Lösungsmittel durchgeführten Reaktionen entstehenden Umsetzungsprodukten.

In Äthylvinyläther als Lösungsmittel erhielten wir für das Gemisch der Reaktion Nr. 1 (Tab. 1) 42% Acetidinon-(2) II, in Tetrachlorkohlenstoff dagegen nur 34%. Für das Umsetzungsprodukt aus Isobutylvinyläther mit Tosylisocyanat (Tab. 1, Nr. 2) fanden wir in Chloroform als Lösungsmittel 41% II; für das Gemisch der Reaktion Nr. 7 (Tab. 1), ebenfalls in Chloroform, 23% Acetidinon-(2) II.

Für die nachfolgend beschriebenen Reaktionen der 4-Alkoxy-acetidinone wurden deshalb sofort die als Öle anfallenden — mit zu vernachlässigenden Mengen β -Alkoxy-acrylamiden verunreinigten — Rohprodukte umgesetzt.

ADDITION VON ALKOHOLEN UNTER RINGSPALTUNG

Für die Reaktion mit Methanol bzw. Äthanol wurden die Dihydropyran-Cycloadditionsprodukte IV ($R = C_6H_4-CH_3(p)$, $C_6H_4-Cl(p)$) eingesetzt, die bereits bei Raumtemperatur unter Selbsterwärmung und Bildung von 2-Alkoxy-tetrahydropyran-carbonsäure-(3)-sulfonamiden V reagierten.



RINGSPALTUNG MIT NATRIUMÄTHYLAT; 2,4-DINITRO-PHENYLHYDRAZONE SUBSTITUIERTER FORMYLESSIGSÄUREAMIDE

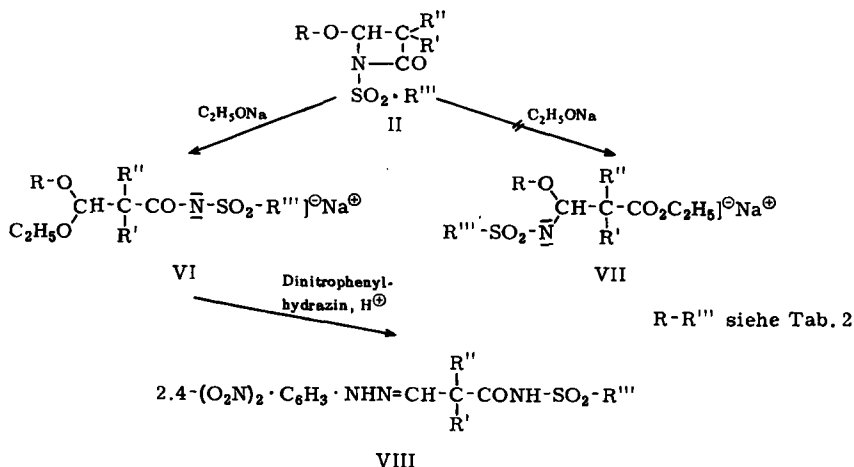
Beim Erwärmen von 4-Alkoxy-acetidinonen-(2) II mit Natriumäthylat entstanden die Natriumsalze substituerter β,β -Bis-alkoxy-propionsäureamide VI (Tab. 2).

Die ebenfalls denkbare Sprengung der Lactam-Bindung zu Verbindungen der Struktur VII kann ausgeschlossen werden, da die erhaltenen Natriumsalze VI mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin Hydrazone substituerter Formylessigsäureamide VIII bildeten (Tab. 2).

Die Dinitrophenylhydrazone wurden aus den gereinigten Natriumsalzen VI in schwefelsaurer Lösung erhalten⁸⁾.

^{7a)} W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarotspektroskopie, 3. Aufl., S. 314ff., Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1962.

⁸⁾ R. L. SHRINER und R. C. FUSON, The Systematic Identification of Organic Compounds, 3. Aufl., S. 171, John Wiley & Sons, London 1948.



Tab. 2. Natriumsalze substituierter β,β -Dialkoxy-propionsäureamide VI aus 4-Alkoxy-acetiononen-(2) II und Natriumäthylat; Dinitrophenylhydrazone substituierter Formylessigsäureamide VIII aus den Natriumsalzen VI

Nr.	R	Substituenten			Na-Salze VI		Dinitrophenylhydrazone VIII	
		R'	R''	R'''	Ausb. (% d. Th.)	Schmp.	Ausb. (% d. Th.)	Schmp.
13	C ₂ H ₅	H	H	C ₆ H ₄ -CH ₃ (<i>p</i>)	31	170–171°		
14	C ₂ H ₅	CH ₃	H	C ₆ H ₄ -CH ₃ (<i>p</i>)	97	175–178°	81	182–183°
15	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₄ -CH ₃ (<i>p</i>)	quantitat.	206–211°	80	148–150°
16		-[CH ₂] ₃ -	H	C ₆ H ₄ -CH ₃ (<i>p</i>)	94.6	183–185°		
17	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -CH ₃ (<i>p</i>)	98.6	200–202°	quantitat.	210–212°
18	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₄ -Cl(<i>p</i>)	83	229–231°	96	145°
19	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₄ -Cl(<i>p</i>)	31.3	195–199°	74	204–205°

Aus 5.6-Dihydro-pyran-carbonsäure-(3)-*p*-tosylamid (III, R, R' = -[CH₂]₃-, R''' = C₆H₄-CH₃(*p*)) bildete sich mit Natriumäthylat lediglich das Natriumsalz, das sich in seinen Eigenschaften deutlich von dem entsprechenden Natriumsalz VI (R, R' = -[CH₂]₃-, R'' = H, R''' = C₆H₄-CH₃(*p*)) unterscheidet.

Herrn Prof. Dr. H. BREDERECK danken wir für die Förderung dieser Arbeit, ebenfalls der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für ihre Unterstützung.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die *Enoläther* wurden nach bekannten Verfahren durch Abspaltung von Alkohol aus Acetalen dargestellt⁹⁾.

p-Tosylisocyanat läßt sich nach H. KRZIKALLA aus *p*-Toluolsulfonamid mit Phosgen synthetisieren¹⁰⁾. Das *N*-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid¹¹⁾ wurde uns freundlicherweise von den FARBWERKEN HOECHST AG zur Verfügung gestellt.

⁹⁾ M. G. VORONKOV, Zhur. Obshchei Khim. (J. allg. Chem.) **20**, 2060 [1950], C. A. **45**, 5607h [1951].

¹⁰⁾ BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK (Erf. H. KRZIKALLA), Dtsch. Bundes-Pat. 817 602, C. A. **47**, 2206e [1953].

¹¹⁾ R. GRAF, Chem. Ber. **89**, 1071 [1956].

p-Chlor-phenylsulfonylisocyanat: 87 g *p*-Chlor-benzolsulfonamid werden in 400 g 1.2.4-Trichlor-benzol bei Siedetemperatur 18 Stdn. phosgeniert. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 64 g (65% d. Th.), Sdp._{0.005} 78–79°.

C₇H₄ClNO₃S (217.6) Ber. C 38.64 H 1.85 Gef. C 37.83 H 2.00

Umsetzungen der Enoläther mit Sulfonylisocyanaten

Allgemeine Arbeitsweise: 1/100 Mol Enoläther I wird auf ca. 10° abgekühlt und bei Raumtemperatur 1/100 Mol Sulfonylisocyanat zugegeben. Unter Feuchtigkeitsausschluß und Wasserkühlung wird geschüttelt, bis keine Reaktionswärme mehr zu beobachten ist. Die Aufarbeitung hängt von der Kristallisationsneigung der Rohprodukte ab:

Aufarbeitung A: Die zähen Öle erstarren nach wenigen Min. zu farblosen, analysenreinen Kristallen.

Aufarbeitung B: Schwer kristallisierende Öle löst man in wenig absol. Äther und läßt 2 Tage bei –15° stehen. Die reinen Verbindungen kristallisieren in dieser Zeit aus der äther. Lösung.

Tab. 3. 4-Alkoxy-acetidinone-(2) II bzw. *N*-substituierte β -Alkoxy-acrylamide III aus Enoläthern I und Sulfonylisocyanaten

Nr.	Enol-äther	Iso-cyanat	Auf-arbei-tung	Ausb. % d.Th.	Form	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
							C	H	N
1	0.72	1.97	A	quantitat.	farbl. Kristalle	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄ S (269.3)	Ber. 53.53	5.62	5.20
2	1.00	1.97	B	84.2	farbl. Kristalle	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄ S (297.3)	Gef. 53.46	5.87	5.37
3	0.86	1.97	B	67.2	farbl. Kristalle	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄ S (283.3)	Ber. 56.56	6.44	4.71
4	1.00	1.97	A	quantitat.	farbl. Nadeln (Benzol/Petroläther)	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄ S (297.3)	Gef. 56.91	6.31	4.70
5	1.00	1.97	B ^{a)}	quantitat.	farbl. Öl	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄ S (283.3)	Ber. 55.12	6.05	4.95
6	1.00	1.97	A	quantitat.	farbl. Kristalle (Petroläther)	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄ S (297.3)	Gef. 54.54	5.92	4.84
7	0.84	1.97	B	quantitat.	farbl. Kristalle	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄ S (297.3)	Ber. 56.56	6.44	4.71
8	0.84	1.97	B ^{a)}	66.5	farbl. Kristalle (Äthanol)	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄ S (297.3)	Gef. 56.21	6.40	4.94
9	1.00	2.17	A ^{b)}	quantitat.	farbl. Öl	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄ S (297.3)	Ber. 56.56	6.44	4.71
10	1.00	2.17	A ^{b)}	quantitat.	farbl. Öl	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄ S (297.3)	Gef. 56.43	6.41	4.66
11	0.84	2.17	B	76.6	farbl. Kristalle	C ₁₃ H ₁₅ NO ₄ S (281.3)	Ber. 55.51	5.38	4.98
12	3.52	4.25	A ^{c)}	quantitat.	farbl. Kristalle	C ₁₃ H ₁₅ NO ₄ S (281.3)	Gef. 55.21	5.62	4.79
						C ₁₃ H ₁₅ NO ₄ S (281.3)	Ber. 55.51	5.38	4.98
						C ₁₃ H ₁₆ ClNO ₄ S (317.8)	Gef. 55.37	5.31	5.08
						C ₁₃ H ₁₆ ClNO ₄ S (317.8)	Ber. 47.74	4.01	4.64
						C ₁₂ H ₁₂ ClNO ₄ S (301.7)	Gef. 47.44	4.01	4.68
						C ₆ H ₈ ClNO ₄ S (225.7)	Ber. 31.93	3.57	6.21
							Gef. 31.67	3.84	5.94

a) Umsetzung in siedendem Benzol.

b) Rohprodukte wurden ohne Isolierung mit Natriumäthylat umgesetzt.

c) Reaktion wurde in absol. Äther durchgeführt.

Arbeitsweise in siedendem Benzol

a) **Direkte Umsetzung:** 1/100 Mol Enoläther I wird mit 30 ccm absol. Benzol zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung wird langsam 1/100 Mol *p*-Tosylisocyanat eingetropfelt, anschließend wird bei I ($R = R' = C_2H_5$, $R'' = H$) 8 Stdn., bei I ($R, R' = -[CH_2]_3-$, $R'' = H$) 15 Min. unter Rückfluß erhitzt und, wie oben angegeben, aufgearbeitet.

b) *Umlagerung von II in III für* $R = R' = C_2H_5$, $R'' = H$, $R''' = (p)H_3C - C_6H_4$: 3 g der *Cycloadditionsverbindung II* werden in 15 ccm absol. Benzol 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Benzols bleibt in quantitativer Ausbeute das entspr. β -*Alkoxy-acrylamid III* als farbloses Öl zurück, dessen Struktur durch das IR-Spektrum und die Überführung in das auch auf andere Weise (Beispiel 15, Tab. 5) hergestellte 2,4-Dinitro-phenylhydrazon sichergestellt wurde.

5.6-Dihydro-pyran-carbonsäure-(3)-p-tosylamid (III, R, R' = $-[CH_2]_3-$, R'' = $(p)H_3C - C_6H_4$): 4.5 g Natriumsalz des *p-Toluolsulfonsäureamids* und 3.6 g *5.6-Dihydro-pyran-carbonsäure-(3)-chlorid*⁷⁾ werden in 60 ccm Dimethylformamid 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß auf 97–100° erhitzt. Anschließend wird das Solvens i. Vak. abdestilliert, das zurückbleibende Öl mit 10 ccm Benzol zur Kristallisation gebracht und nach Abfiltrieren 2mal mit Wasser ausgekocht. Ausb. 0.8 g (12.2% d. Th.), Schmp. 198–200°. Schmp. (aus Methanol) und Misch-Schmp. mit der aus 2,3-Dihydro-pyran und *p*-Tosylisocyanat bei 80° in Benzol erhaltenen Verbindung 204–205°.

Ringspaltung mit Alkoholen

2-Äthoxy-tetrahydro-pyran-carbonsäure-(3)-p-tosylamid (V, R = $C_6H_4 - CH_3(p)$, R' = C_2H_5): 1.00 g *Dihydropyran-tosylisocyanat-Addukt IV (R = $C_6H_4 - CH_3(p)$)* wird in 5 ccm absol. Äthanol gelöst. Das Gemisch erwärmt sich, und es fallen farblose Kristalle aus. Ausb. 1.16 g (quantitat.), Schmp. 143–144°, aus Benzol Schmp. 164–165°.

$C_{15}H_{21}NO_5S$ (327.3) Ber. C 55.04 H 6.47 N 4.28 Gef. C 54.80 H 6.73 N 4.30

2-Methoxy-tetrahydro-pyran-carbonsäure-(3)-p-tosylamid (V, R = $C_6H_4 - CH_3(p)$, R' = CH_3): 1.00 g *Addukt IV (R = $C_6H_4 - CH_3(p)$)* wird in 5 ccm absol. Methanol gelöst, wobei sich das Gemisch erwärmt. Es scheiden sich farblose Kristalle ab, Ausb. 1.11 g (quantitat.), Schmp. 150–152°, aus Benzol Schmp. 175–176°.

$C_{14}H_{19}NO_5S$ (313.3) Ber. C 53.67 H 6.11 N 4.47 Gef. C 53.52 H 5.91 N 4.39

2-Äthoxy-tetrahydro-pyran-carbonsäure-(3)-p-chlor-phenylsulfonamid (V, R = $C_6H_4 - Cl(p)$, R' = C_2H_5): 3.01 g *Addukt IV (R = $C_6H_4 - Cl(p)$)* werden in 5 ccm absol. Äthanol gelöst. Nach 15 Min. scheiden sich Kristalle ab. Ausb. 1.7 g (49% d. Th.), Schmp. 119–122°, aus CCl_4 Schmp. 124–126°.

$C_{14}H_{18}ClNO_5S$ (347.8) Ber. C 48.34 H 5.22 N 4.03 Gef. C 48.27 H 5.11 N 3.99

Ringspaltung mit Natriumäthylat

Natriumsalze VI, allgemeine Arbeitsweise: $\frac{1}{100}$ Mol der *4-Alkoxy-acetidinone-(2) II* wird in absol. Äthanol gelöst — je nach Löslichkeit 10–40 ccm — und mit einer Lösung von 0.23 g Natrium in 10 ccm Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Zum Teil fallen die *Na-Salze VI* aus, zum Teil muß das Lösungsmittel bis zur Trockne eingengt werden. Ölige Rückstände kristallisieren nach Zugabe von absol. Benzol (vgl. Tab. 4).

2,4-Dinitro-phenylhydrazone substituierter Formylessigsäureamide VIII

Allgemeine Arbeitsweise: Die *Natriumsalze VI* werden mit überschüss. *2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung*⁸⁾ unter Rückfluß gekocht und die anfallenden Rohprodukte aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert (Tab. 5).

Natriumsalz des 5.6-Dihydro-pyran-carbonsäure-(3)-p-tosylamids: 1.4 g *5.6-Dihydro-pyran-carbonsäure-(3)-p-tosylamid (III, R, R' = $-[CH_2]_3-$, R'' = $C_6H_4 - CH_3(p)$)* werden in 25 ccm absol. Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 0.12 g Natrium in 5 ccm absol. Äthanol 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das nach Abdestillieren des Äthanol zurückbleibende gelbliche Pulver wird durch Waschen mit absol. Äthanol und absol. Benzol gereinigt. Ausb. 1.5 g (quantitat.), Schmp. 303–305° (Zers.).

$C_{13}H_{14}NNaO_4S$ (303.3) Ber. C 51.44 H 4.66 N 4.62 Gef. C 51.47 H 5.13 N 4.48

Tab. 4. Natriumsalze substituierter β,β -Dialkoxy-propionsäureamide VI

Nr.	Einge- setztes II g	Reakt.- Zeit Stdn.	Form	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
13	2.70	36	farbl. Kristalle (Benzol)	$C_{14}H_{20}NNaO_5S$ (337.4)	Ber. 49.80 Gef. 49.77	5.98 5.74	4.16 4.00
14	2.83	3 ^{a)}	farbl. Nadeln (Benzol)	$C_{15}H_{22}NNaO_5S$ (351.4)	Ber. 51.26 Gef. 51.30	6.32 6.35	3.99 3.92
15	2.97	5	farbl. Pulver	$C_{16}H_{24}NNaO_5S$ (365.4)	Ber. 52.60 Gef. 51.76	6.62 6.70	3.84 3.79
16	2.81	4	farbl. Pulver	$C_{15}H_{20}NNaO_5S$ (349.3)	Ber. 51.58 Gef. 51.09	5.78 6.29	4.01 4.15
17	2.97	3/4 ^{a)}	farbl. Nadeln (Benzol)	$C_{16}H_{24}NNaO_5S$ (365.4)	Ber. 52.59 Gef. 52.45	6.62 6.68	3.84 4.23
18	2.97	1/4	farbl. Pulver	$C_{15}H_{21}ClNNaO_5S$ (385.8)	Ber. 46.69 Gef. 46.61	5.48 5.62	3.64 3.84
19	2.97	1 ^{a)}	farbl. Kristalle (Benzol)	$C_{15}H_{21}ClNNaO_5S$ (385.8)	Ber. 46.68 Gef. 45.83	5.48 5.22	3.63 3.89

a) Verbindungen fallen als Öle an.

Tab. 5. 2,4-Dinitro-phenylhydrazone substituierter Formylessigsäureamide VIII

Nr.	Natrium- salze VI g	Reakt.- Zeit Min.	Form	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
					C	H	N
14	0.90	5	gelbe Kristalle (Benzol)	$C_{17}H_{17}N_5O_7S$ (435.4)	Ber. 46.90 Gef. 48.01	3.94 4.04	16.90 16.20
15	3.00	135	rotgelbe Kristalle (Benzol)	$C_{18}H_{19}N_5O_7S$ (449.4)	Ber. 48.10 Gef. 47.88	4.26 4.37	15.59 15.23
17	0.80	15	gelbe Kristalle (Eisessig)	$C_{18}H_{19}N_5O_7S$ (449.4)	Ber. 48.10 Gef. 48.48	4.26 4.31	15.59 15.37
18	1.80	30	rotgelbe Kristalle (Benzol)	$C_{17}H_{16}ClN_5O_7S$ (469.7)	Ber. 43.44 Gef. 42.95	3.43 3.76	14.90 14.80
19	3.86	5	gelbe Kristalle (Äthanol/ Essigester)	$C_{17}H_{16}ClN_5O_7S$ (469.7)	Ber. 43.44 Gef. 43.47	3.43 3.58	14.90 14.59