

Rkt.-Dauer (min)	mit (1a)		mit (1b)		
	(3a) (%)	(3b) (%)	Rkt.-Dauer (min)	(3a) (%)	(3b) (%)
1	95	—	1	10	90
3	90	10	5	15	85
7	80	20			
10,5	75	25			
18	65	36			
23	54	46	24	20	80
62	30	70	63	23	77
1440	27	73	1440	27	73

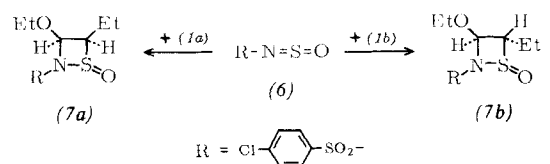
H_B = Quadruplett bei $\tau = 5,74$; $J_{AB} = 6,3$ Hz) und (1b) (H_A = Dublett bei $\tau = 3,82$, H_B = 2 Triplets bei $\tau = 5,32$; $J_{AB} = 12,6$ Hz) verschwunden, woraus auf eine sehr rasch verlaufende Reaktion mit (2) geschlossen werden kann.

Der Anteil an gebildetem β -Lactam (3a) bzw. (3b) (Tabelle) kann aus den neu auftretenden Resonanzsignalen des Protons H_A in (3a) bzw. (3b) auf ca. $\pm 4\%$ genau angegeben werden. (3a): H_A gibt ein Dublett bei $\tau = 4,5$, $J_{AB} = 5,3$ Hz; (3b): H_A liefert ein Dublett bei $\tau = 4,81$, $J_{AB} = 2$ Hz. Die Zuordnung der Strukturen (3a) und (3b) stützt sich auf die Kopplungskonstanten J_{AB} ^[4].

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß (1a) stereospezifisch, (1b) stereoselektiv mit (2) reagiert, daß jedoch nach etwas mehr als einer Stunde, sowohl aus reinem (1a) als auch aus reinem (1b) ein Gleichgewichtsgemisch aus 27% (3a) und 73% (3b) entsteht. Die Isomerisierung $(3a) \rightleftharpoons (3b)$ ist über die resonanzstabilisierte polare Zwischenstufe (4) zu formulieren.

Bei mehrtägigem Stehen in DCCl_3 wandelt sich das Gleichgewichtsgemisch aus (3a) und (3b) in die thermodynamisch stabilere Verbindung (5) um, wobei ebenfalls (4) als Zwischenstufe anzunehmen ist.

Mit *N*-Sulfinylsulfonamiden (6) treten Enoläther zu 1,2-Thiazetidinen-1-oxiden (7) zusammen^[5]. Die NMR-spek-



skopische Verfolgung dieser Cycloaddition in DCCl_3 zeigt für (1a) und (1b) einen stereospezifischen Verlauf. (7a) und (7b) isomerisieren nicht und lagern sich auch bei längerem Stehen in DCCl_3 nicht um.

Die Ergebnisse zeigen, daß auch bei der Reaktion von Enoläthern mit polaren Partnern die kinetisch kontrollierte Cycloaddition weitgehend synchron verläuft, wobei im Übergangszustand durchaus verschieden lange Bindungen zu dis-

Stereochemie der Cycloaddition von Sulfonylisocyanaten und *N*-Sulfinylsulfonamiden an Enoläther^[1]

Von F. Effenberger und G. Kiefer^[*]

4-Alkoxyazetidin-2-one (3) entstehen unter milden Bedingungen bei der Cycloaddition von Sulfonylisocyanaten an Enoläther^[2]. Wir haben jetzt die Stereochemie dieser Reaktion untersucht, um zwischen einem Synchronmechanismus, wie er von Huisgen et al. für die Cycloaddition von Ketenen an Enoläther vorgeschlagen wurde^[3], und einer Zweistufenreaktion mit einer Zwischenverbindung des Typs (4) unterscheiden zu können.

Die durch präparative Gaschromatographie trennbaren *cis*- und *trans*-Äthyl-1-butenyl-äther (1a) und (1b) wurden in DCCl_3 mit *p*-Tosylisocyanat (2) im Molverhältnis 1:1 gemischt und der zeitliche Verlauf der Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt (Tabelle).

Eine Minute nach dem Zusammengeben der Komponenten sind die NMR-Signale von (1a) (H_A = Dublett bei $\tau = 4,18$,

kutieren sind^[6], daß jedoch anschließend in Abhängigkeit von der Ringspannung unter thermodynamischer Kontrolle erst eine Isomerisierung und weiter die Abspaltung eines Protons zum stabilen Substitutionsprodukt erfolgen kann.

Eingegangen am 9. August 1967 [Z 603]

[*] Doz. Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. G. Kiefer
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Azenbergstraße 14/16

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[2] F. Effenberger u. R. Gleiter, Chem. Ber. 97, 1576 (1964).

[3] R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964).

[4] K. D. Barrow u. T. M. Spotswood, Tetrahedron Letters 1965, 3325.

[5] F. Effenberger u. R. Gleiter, Chem. Ber. 99, 3903 (1966).

[6] R. Huisgen, R. Grashey u. I. Sauer in S. Patai: The Chemistry of Alkenes. Interscience, New York 1964, S. 786–787.