

## Cycloadditionen mit Azosulfonen und Sulfonyliminen

Von Doz. Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. R. Maier

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Stuttgart

Keten-N,N-acetale (1) und Keten-O,N-acetale (2) mit  $\beta$ -ständigem Wasserstoffatom geben mit Verbindungen, die ein elektrophiles Doppelbindungssystem enthalten, z. B. Isocyanaten oder Isothiocyanaten,  $\beta$ -Substitutionsprodukte<sup>[1,2]</sup>.

Azosulfone (3)<sup>[3]</sup> und N-Sulfonylimine (7)<sup>[4]</sup> reagieren dagegen mit Keten-N,N-acetalen (1) unter Cycloaddition zu den bisher noch nicht bekannten  $\Delta^3$ -1,2-Diazetinen (5) (Tabelle 1) bzw. 2-Azetinen (9) (Tabelle 2). Keten-O,N-acetale (2) geben mit (3) unter vergleichbaren Bedingungen ebenfalls  $\Delta^3$ -1,2-Diazetine (5).

Die in wasserfreiem Benzol gelösten Ketenderivate (1) oder (2) werden mit den ebenfalls in wasserfreiem Benzol gelösten

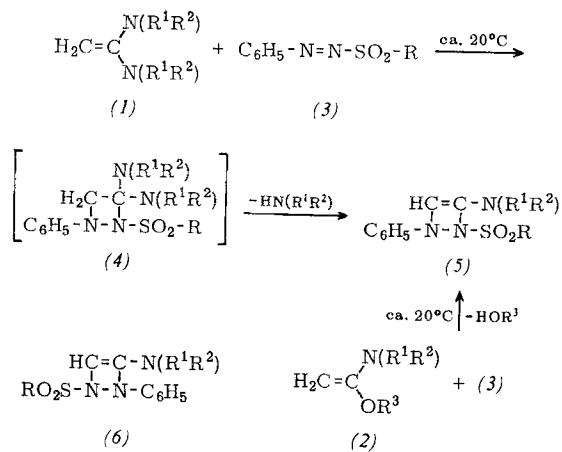


Tabelle 1.  $\Delta^3$ -1,2-Diazetidine (5) aus (1) oder (2) mit (3) in Benzol.

(1)		(2)			(3)	(5)	
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R	Ausb. [%]	Fp [°C]
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -					C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	50,5	148–149
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -					p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75,7	177–178
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -					p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	66,8	172–173
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>				p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	77	148–149
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>				p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72,5	153–154
		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	60,2	142–144
		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	67	148

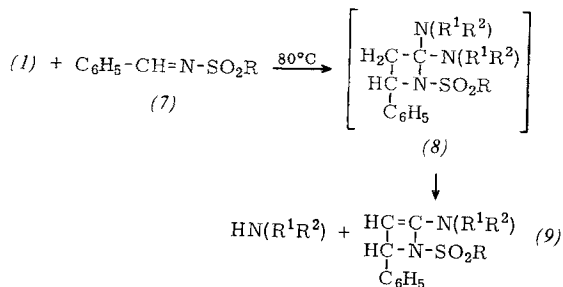


Tabelle 2. 2-Azetidine (9) aus (1) mit (7) in Benzol bei 80 °C.

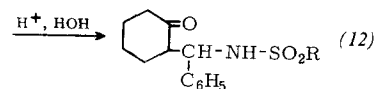
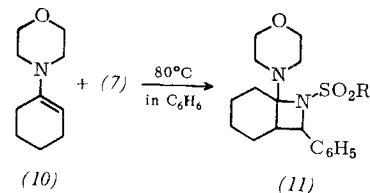
(1)	(7)	(9)	
R <sup>1</sup> + R <sup>2</sup>	R	Ausb. [%]	Fp [°C]
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	68	132–133
-(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> -	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	60	179–181
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	66,8	196–198
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	35	146–149
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	34,3	166

Sulfonen (3) oder (7) im Molverhältnis 1:1 zusammengegeben und je nach Reaktionsfähigkeit des Sulfons 2 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen oder 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Benzols werden die meist als Öle anfallenden Produkte durch Anreiben mit Äther oder Petroläther kristallin und können durch Umkristallisieren aus Acetonitril oder Essigester analysenrein erhalten werden. Elementaranalyse, Molekulargewichte, IR- und NMR-Spektren beweisen das Vorliegen der  $\Delta^3$ -1,2-Diazetidine und 2-Azetidine. Die 1:1-Addukte (4) und (8), die vermutlich primär gebildet werden, konnten unter den angewendeten Bedingungen nicht abgefangen werden.

Die Richtung der Cycloaddition mit den Sulfonyliminen (7) ist durch NMR-Untersuchungen (AB-Spektrum bei  $\tau \approx 6,7$ ,  $J_{AB} = 17$  Hz) sichergestellt, während bei den Reaktionen mit (3) die Bildung der isomeren Verbindungen (6) nicht ausgeschlossen werden konnte. Die Bildung von (5) halten wir auf Grund des elektronischen Einflusses der Sulfonylgruppe auf

die N=N-Doppelbindung für wahrscheinlicher als die Cycloaddition zu (6).

N-Sulfonylimine (7) reagieren auch mit dem im Vergleich zu (1) und (2) weniger aktiven Enamin 1-Morpholinocyclohexen (10) (Molverhältnis 1:1 in siedendem Benzol) unter Cycloaddition zu Verbindungen der Struktur (11) (Elementaranalyse, Molekulargewicht, IR- und NMR-Spektrum). In saurer Lösung hydrolysieren die Verbindungen (11) zu den Ketonen (12).



Eingegangen am 27. Januar 1966 [Z 153]

[1] D. H. Clemens, J. A. Bell u. J. L. O'Brien, J. org. Chemistry 29, 2932 (1964).

[2] R. Gleiter, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1964; G. Kiefer, Diplomarbeit, Technische Hochschule Stuttgart, 1964.

[3] W. Königs, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 1533 (1877).

[4] R. Albrecht, G. Kresze u. B. Mlakar, Chem. Ber. 97, 483 (1964).