

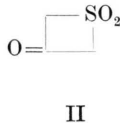
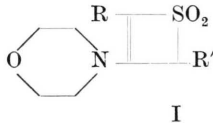
## Umsetzung von Keten-*N,N*-acetalen mit aliphatischen Sulfochloriden

Von GÜNTER OPITZ und HEINRICH SCHEMPF

Chemisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. **19 b**, 78 [1964]; eingegangen am 15. November 1963)

Im Hinblick auf die kürzlich<sup>1</sup> mitgeteilte Umsetzung von Keten-*O,N*- und -*N,N*-acetalen mit Mesylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin zu 3-Dialkylamino-thieten-1.1-dioxyden (I) und deren Hydrolyse zu Thietanon-(3)-1.1-dioxyd<sup>1,2</sup> (II) dürften die folgenden Ergebnisse von Interesse sein.



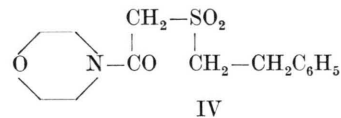
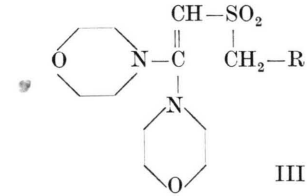
Aus 1.1-Dimorpholino-äthen und Mesylchlorid/Triäthylamin erhielten wir *in Äther* 72% 3-Morpholino-thieten-1.1-dioxyd (Ia, R=R'=H) vom Schmp. 144° (aus Äthanol, Lit.<sup>1</sup> 140–142°),  $\lambda_{\max} = 237 \text{ m}\mu$  (in Äthanol). Ia wurde durch Salzsäure zu Thietanon-(3)-1.1-dioxyd<sup>1,2</sup> (II), durch siedendes Wasser zu Morpholinium-mesylacetat vom Schmp. 118° hydrolysiert. Analog lieferte 1.1-Dimorpholino-propen-(1) in Äther mit Mesylchlorid/Triäthylamin in 34-proz. Ausbeute ein Gemisch aus 3-Morpholino-4-methyl-thieten-(2)-1.1-dioxyd (Ib, R=H, R'=CH<sub>3</sub>) und 3-Morpholino-2-methyl-thieten-(2)-1.1-dioxyd (Ic, R=CH<sub>3</sub>, R'=H) vom Schmp. 136–138° (aus Äthanol), mit  $\beta$ -Phenyläthansulfochlorid/Triäthylamin in 33-proz. Ausbeute ein Gemisch aus 3-Morpholino-2-methyl-4-benzyl-thieten-(2)-1.1-dioxyd (Id, R=CH<sub>3</sub>, R'=CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) und 3-Morpholino-2-benzyl-4-methyl-thieten-(2)-1.1-dioxyd (Ie, R=CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'=CH<sub>3</sub>) vom Schmp. 139–142° (aus Äthanol). Den in Äther und in Tetrahydrofuran<sup>1</sup> beobachteten Vierringschluß fassen wir als Cycloaddition

<sup>1</sup> R. H. HASEK, P. G. GOTT, R. H. MEEN u. J. C. MARTIN, J. org. Chemistry **28**, 2496 [1963].

<sup>2</sup> W. E. TRUCE u. J. R. NORELL, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1297.

des Keten-*N,N*-acetals an in situ entstandenes Sulfen (RCH=SO<sub>2</sub>) auf<sup>3</sup>.

*In Chloroform* erhielten wir aus 1.1-Dimorpholino-äthen und Mesylchlorid/Triäthylamin 47% 1.1-Dimorpholino-2-mesyl-äthen (IIIa, R=H) vom Schmp. 179 bis 180° (aus Äthanol), aber kein Cycloadditionsprodukt. Eigenartigerweise lieferten 1.1-Dimorpholino-äthen und  $\beta$ -Phenyläthansulfochlorid/Triäthylamin *in Äther* ebenfalls kein Cycloadditionsprodukt, sondern in 41-proz. Ausbeute 1.1-Dimorpholino-2-( $\beta$ -phenyläthansulfonyl)-äthen (IIIb, R=CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) vom Schmp. 161 bis 162° (aus Äthanol). Bei der Hydrolyse von IIIb mit 2-n. HCl fiel in 65-proz. Ausbeute ( $\beta$ -Phenyläthansulfonyl)-acetmorpholid (IV) vom Schmp. 112° an.



Ob Acylierung oder Cycloaddition eintritt, scheint hier wie in der Enamin-Reihe<sup>4</sup> vom Substitutionsgrad der Komponenten und vom Lösungsmittel abzuhängen. Weitere Untersuchungen zur Abgrenzung der beiden Reaktionen sind im Gange. Die unterschiedliche Lage der Doppelbindungsbande in den Cycloadditionsprodukten I (6,10–6,25  $\mu$ ) und in den Acylierungsprodukten III (6,55  $\mu$ ) ermöglicht eine rasche IR-spektroskopische Entscheidung zwischen Cycloaddition und Acylierung.

Bei der Umsetzung von Keten-*N,N*-acetalen mit Keten konnte kein Vierringschluß nachgewiesen werden<sup>5</sup>.

<sup>3</sup> Vgl. G. OPITZ u. K. FISCHER, Z. Naturforschg. **18 b**, 775 [1963].

<sup>4</sup> G. OPITZ u. H. ADOLPH, Angew. Chem. **74**, 77 [1962].

<sup>5</sup> G. OPITZ u. F. ZIMMERMANN, in Vorbereitung für Chem. Ber.