

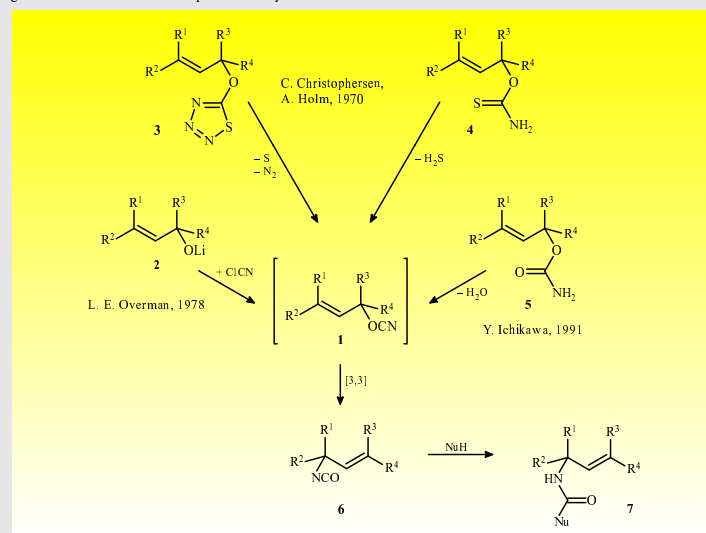
ERSTE DIREKTE BEOBACHTUNG EINER [3,3]-SIGMATROPEN CYANAT-ISOCYANAT-UMLAGERUNG

Antje Melzer und Klaus Banert



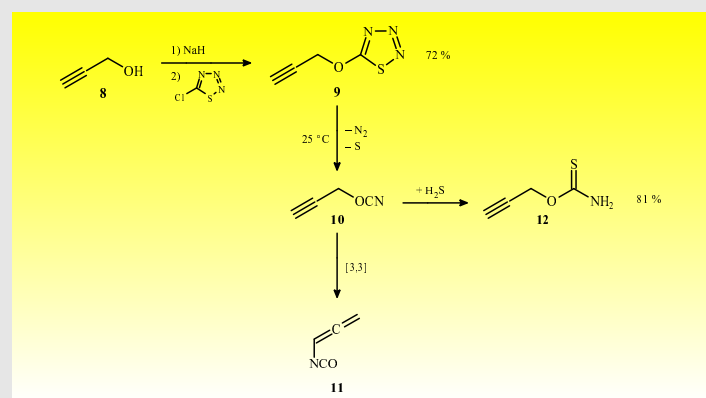
Technische Universität Chemnitz, Institut für Chemie, Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz, Germany

Die in-situ-Erzeugung von Allylcyanaten **1** gelang in den Arbeitskreisen C. Christophersen/A. Holm [1], L. E. Overman [2] und Y. Ichikawa [3] durch Zersetzung von *O*-Allylthiatriazolen **3** oder *O*-Allylthiocarbamaten **4**, durch Umsetzung von Alkoholaten **2** mit Chlorcyan und durch Dehydratisierung von *O*-Allylthiocarbamaten **5**. Diese Synthesen erwiesen sich als nützlich zur Herstellung der [3,3]-sigmatrop umgelagerten Isocyanate **6** bzw. deren Abfangprodukte **7**, welche auch unter Chiralitätstransfer aus optisch aktiven Vorläufern gebildet werden konnten. Die postulierte Cyanat-Zwischenstufe **1** ließ sich in keinem Fall direkt nachweisen.

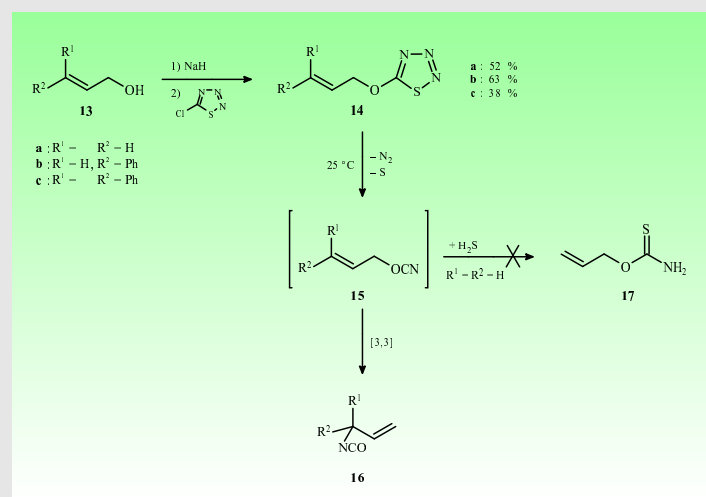


Kürzlich gelang es uns, das Propargylcyanat **10** als kurzlebiges Intermediat bei der Synthese des Isocyanatoallens **11** ¹H-NMR-spektroskopisch zu charakterisieren.[4] Das Propargylcyanat **10** kann mit H₂S zum *O*-Propargylthiocarbamat **12** abgefangen werden.

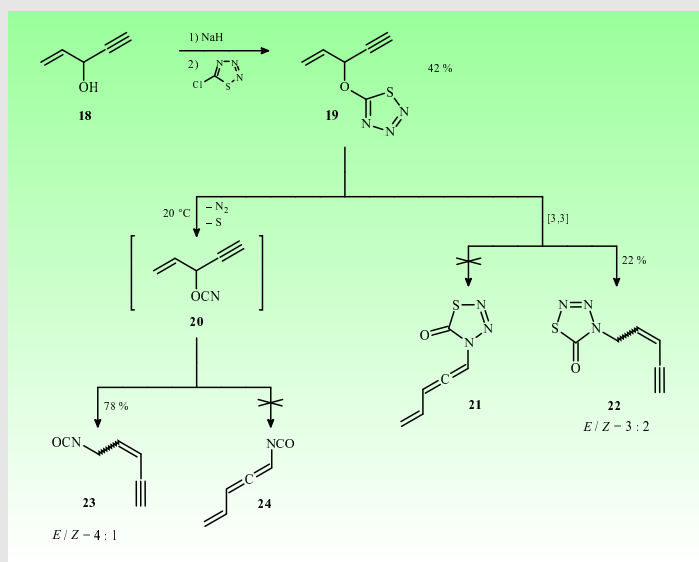
Bei einigen einfachen Propargylthiatriazolen beobachtete man als Nebenreaktion eine Hetero-Cope-Umlagerung zu den entsprechenden Thiatriazolonen.[4]



Der analoge Zerfall der *O*-Allylthiatriazole **14** liefert unter gleichen Bedingungen die entsprechenden Allylisocyanate **16**. Die in situ entstehenden Allylcyanate **15** isomerisieren offensichtlich viel schneller, so daß ein ¹H-NMR-spektroskopischer Nachweis nicht gelingt. Im Gegensatz zum Propargylcyanat **10** kann bei der Zersetzung des *O*-Allylthiatriazols **14a** in Gegenwart von H₂S keine Bildung des *O*-Allylthiocarbamats **17a** beobachtet werden. Es bildet sich ausschließlich das Allylisocyanat **16a**. Die Ursache dafür dürfte wiederum in der für Allylsysteme außerordentlich hohen [3,3]-sigmatropen Cyanat-Isocyanat-Isomerisierungsgeschwindigkeit liegen.

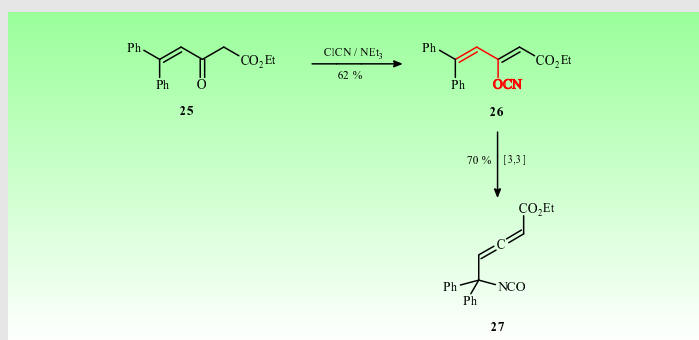


Der Zerfall des Thiatriazols **19** belegt ebenfalls, daß die sigmatrope Umlagerung von Allylcyanaten erheblich schneller verläuft als die analoge Isomerisierung der Propargylcyansäureester. Neben dem Allylisocyanat **23** kann nur noch das Thiatriazol **22** isoliert werden. Die Verbindungen **21** und **24** lassen sich nicht nachweisen. Die als Nebenreaktion auftretende Hetero-Cope-Umlagerung des Thiatriazols **19** zum Thiatriazol **21** verläuft bei Allylsystemen ebenfalls schneller als bei Propargylsystemen. Die Thiatriazolone sind relativ stabile Heterocyclen. Damit scheiden sie in der Diskussion über mögliche Zwischenstufen vom *O*-Allylthiatriazol zum Allylisocyanat aus.



Weil die ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung der [3,3]-sigmatropen Cyanat-Isocyanat-Umlagerung nicht von Propargylvorläufern auf einfache Allylsysteme übertragen werden kann, haben wir mit dem Cyansäureester **26** erstmals ein isolierbares **Allylcyanat** hergestellt. Der *Z*-3-Cyano-5,5-diphenyl-penta-2,4-dien-1-yl-äthyl-ester **26** wird aus der Enolförm des Ketoesters **25** synthetisiert. Er bildet stabile, gelbe Kristalle (*T*_m = 66–67 °C). Die Konfigurationszuordnung erfolgt durch NOE-Differenzspektroskopie. In Lösung lagert sich **26** hinreichend langsam, aber irreversibel in das Isocyanat **27** um. Diese langsame [3,3]-sigmatrope Isomerisierung ermöglicht die ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Abnahme der Cyanatkonzentration bei verschiedenen Temperaturen, so daß daraus die Aktivierungsparameter für die sigmatrope Umlagerung bestimmt werden können.

Der stark negative Wert der Aktivierungsentropie spricht für einen sechsgliedrigen Übergangszustand, wie er für derartige [3,3]-sigmatrope Umlagerungen anzunehmen ist.



Aktivierungsparameter:

CDCl₃

<i>T</i>	= 40–80 °C
<i>E</i> _A	= 70.0 kJ mol ⁻¹
<i>H</i> [‡] ₂₉₈	= 67.5 kJ mol ⁻¹
<i>S</i> [‡] ₂₉₈	= -137.8 J mol ⁻¹ K ⁻¹

C₆D₁₂

<i>T</i>	= 70–120 °C (Schrittweite: 10 °C)
<i>E</i> _A	= 84.5 kJ mol ⁻¹
<i>H</i> [‡] ₂₉₈	= 81.0 kJ mol ⁻¹
<i>S</i> [‡] ₂₉₈	= -126.5 J mol ⁻¹ K ⁻¹

[1] C. Christophersen, A. Holm, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 1512, 1852.

[2] L. E. Overman, M. Kakimoto, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4564.

[3] Y. Ichikawa, *Synlett* **1991**, 238; Y. Ichikawa, M. Yamazaki, M. Isobe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 2429; Y. Ichikawa, K. Tsuboi, M. Isobe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 2791; Y. Ichikawa, C. Kobayashi, M. Isobe, *Synlett* **1994**, 919; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1996**, 377; Y. Ichikawa, M. Osada, I. I. Ohtani, M. Isobe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 1449.

[4] K. Banert, S. Groth, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 865; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 866.