Polysulfonylamine, XV [1]

Synthese von N,N,N′,N′-Tetramesyl-dicarbonsäurediamiden. Cyclisierung von N,N,N′,N′-Tetramesyl-bernsteinsäurediamid zu γ-Dimesylamino-$\Delta^{\beta,\gamma}$-butenolid

Polysulfonylamines, XV [1]

Synthesis of N,N,N′,N′-Tetramesyl Dicarboxylic Diamides. Cyclization of N,N,N′,N′-Tetramesyl Succinic Diamide to γ-Dimesylamino-$\Delta^{\beta,\gamma}$-butenolide

Armand Blaschette*, Karin Linoh und Dietrich Koch

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Ludger Ernst*

NMR-Laboratorium der Chemischen Institute, Technische Universität, Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Z. Naturforsch. **44b**, 465–474 (1989); eingegangen am 28. Dezember 1988

N,N,N′N′-Tetramesyl Dicarboxylic Diamides, Silver Dimesylamide, Dicarboxylic Dichlorides, γ-Dimesylamino-$\Delta^{\beta,\gamma}$-butenolide, α-Angelicalactone

N,N,N′,N′-Tetramesyl dicarboxylic diamides $Ms_2NC(O)-Q-C(O)NMs_2$ [Q = $(CH_2)_n$ with n = 0 (**2a**), 2 (**2b**), 3 (**2c**), 4 (**2d**); Q = *o*-phenylene (**2e**)] were prepared by reacting $AgNMs_2$ (**1**) with the appropriate dicarboxylic dichlorides in acetonitrile at room temperature (**2a, 2c–2e**) or at 0 °C (**2b**), respectively. Under similar conditions, malonic dichloride undergoes an elimination, forming AgCl, $HNMs_2$ and probably polymeric C_3O_2. At 20 °C in CH_3CN, the succinic acid derivative **2b** eliminates one mole of $HNMs_2$ and, by ring closure, yields γ-dimesylamino-$\Delta^{\beta,\gamma}$-butenolide (**4a**), the first example of a stable γ-amino-$\Delta^{\beta,\gamma}$-butenolide. Treatment of **4a** with aqueous NaOH results in the formation of $NaNMs_2$ and sodium succinate. Crystalline **4a** is thermally stable at 100 °C; no signs of an isomerization **4a** → γ-dimesylamino-$\Delta^{\alpha,\beta}$-butenolide could be detected. Unlike the structurally related α-angelicalactone (**4c**), whose bromination affords the saturated dibromolactone **9** as a mixture of *cis*- and *trans*-isomers, **4a** adds bromine (20 °C, $CHCl_3$) under ring cleavage to form $BrC(O)CH_2CHBrC(O)NMs_2$ (**7**). The new compounds **2, 4a** and **7** as well as the stereoisomers of **9** were characterized by spectroscopic (^1H and ^{13}C NMR, MS, IR) and analytical methods. In order to obtain reference values for the chemical shifts of **7**, the following new compounds were prepared: $CH_3(CH_2)_2C(O)NMs_2$ (**10c**, from **1** and butyryl chloride); $CH_3CH_2CHBrC(O)NMs_2$ (**12c**, from **1** and 2-bromobutyryl bromide); $C_2H_5OC(O)CH_2CHBrC(O)NMs_2$ (**13**, from **7** with ethanol and from **4a** by simultaneous reaction with bromine and ethanol).

Einleitung

Unsere bisherigen Untersuchungen über N-Acyldimesylamine galten der Synthese von N,N-Dimesylmonocarbonsäureamiden $RC(O)NMs_2$ [2, 3], den acylierenden Eigenschaften dieser Verbindungen [2], ihren Reaktionen mit tertiären Stickstoffbasen zu ionischen N-Acylonium-dimesylamiden [4] sowie deren massenspektroskopischen Charakterisierung mit schonenden Ionisierungstechniken [4]. Im folgenden berichten wir über die erstmalige Herstellung von N-permesylierten Dicarbonsäurediamiden und über eine spontane Ringschlußreaktion des N,N,N′,N′-Tetramesyl-bernsteinsäurediamids.

1. Synthese von N,N,N′,N′-Tetramesyl-dicarbonsäurediamiden

Zur Darstellung der Monocarbonsäure-Derivate $RC(O)NMs_2$ eignet sich, in Abhängigkeit vom Substituenten R, die Umsetzung von kristallinem Kalium-dimesylamid mit einem Überschuß des flüssigen Carbonsäurechlorids („Kaliumsalz-Verfahren") [2, 3] und/oder die Reaktion des Säurechlorids mit der stöchiometrischen Menge Silber-dimesylamid in homogener Acetonitril-Lösung („Silbersalz-Verfahren") [3]. Bei der entsprechenden Umwandlung difunktioneller Säurechloride ist ein Überschuß der

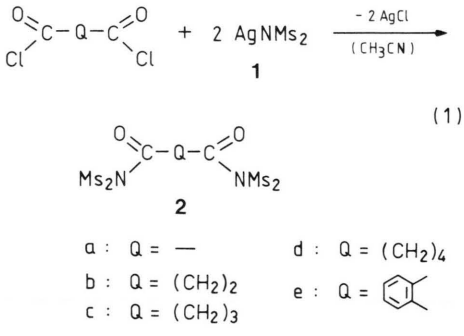
* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Blaschette oder Prof. Dr. L. Ernst.

Abkürzung: Ms (Mesyl) = CH_3SO_2.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932–0776/89/0400–0465/$ 01.00/0

Säurechlorid-Komponente naturgemäß zu vermeiden. Demnach bietet sich für die Synthese der tetramesylierten Dicarbonsäurediamide das „Silbersalz-Verfahren" als Methode der Wahl an. Erfolglose Versuche mit einer Variante des „Kaliumsalz-Verfahrens", bei der stöchiometrische Mengen der Reaktanden in siedendem Dichlormethan oder Benzol eingesetzt wurden, sind in Lit. [5] beschrieben.

Die Tetramesyl-diamide **2a–2e** erhält man mit guten bis befriedigenden Reinausbeuten aus Oxalsäure-, Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure- bzw. Phthalsäuredichlorid und der stöchiometrisch erforderlichen Menge Silber-dimesylamid (**1**) in homogener Acetonitril-Lösung:



(1)

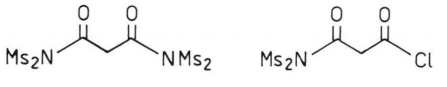
Um die weiter unten beschriebene Cyclisierungsreaktion zu vermeiden, müssen bei der Synthese des Bernsteinsäure-Derivats **2b** die Reaktionsbedingungen (0 °C, 4 h) strikt eingehalten werden. Die Darstellung der übrigen Verbindungen **2** ist unproblematisch; es empfiehlt sich lediglich, die Umsetzungen bei 20 °C statt bei erhöhter Temp. vorzunehmen, um Nebenreaktionen mit dem Solvens unter Bildung von Dimesylamin zu unterdrücken (vgl. hierzu auch [3]).

Die farblosen, kristallinen Diamide **2b–2e** sind bei Ausschluß von Feuchtigkeit unbegrenzt lagerfähig; **2a** färbt sich nach mehreren Wochen dunkel. Alle Verbindungen sind deutlich hydrolysebeständiger als die niederen monofunktionellen N-Alkanoyl-dimesylamine [3]. Sie lösen sich in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril, Aceton, Dichlormethan.

Malonsäuredichlorid ließ sich mit **1** in Acetonitril nicht im Sinne der Gl. (1) zum entsprechenden Diamid **2f** umsetzen. Sowohl bei 20 °C wie bei −40 °C verfärbt sich die Reaktionsmischung nach Einsetzen der AgCl-Abscheidung über Gelb und Orange nach Dunkelrot. Neben der stöchiometrischen Menge AgCl entstehen Dimesylamin und ein roter, amorpher Festkörper, den wir als polymeres Kohlensuboxid ansehen. Zum Ablauf der Reaktion kann angenommen werden, daß das Säurechlorid unmittelbar durch das Silbersalz **1** dehydrohalogeniert wird:

$$ClC(O)-CH_2-C(O)Cl + 2\,\mathbf{1} \rightarrow 2\,AgCl + 2\,HNMs_2 + \{C_3O_2\} \quad (2)$$

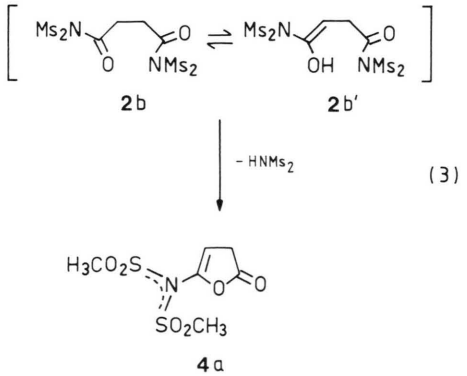
Die Analogie zur klassischen Darstellung des Kohlensuboxids durch Dehydratisierung von Malonsäure mit P_4O_{10} bzw. durch Enthalogenierung von Dibrommalonsäuredichlorid mit Zink ist offenkundig. Denkbar ist jedoch auch, daß das Kohlensuboxid durch Eliminierung von zwei mol Dimesylamin aus primär gebildetem **2f** und/oder durch Abspaltung von je einem mol HCl und Dimesylamin aus dem gemischten Amidchlorid **3** entsteht. Diese Eliminierungen könnten ggf. über Enol-Tautomere von **2f** bzw. **3** erfolgen. Ein ähnlicher Mechanismus wird für die Thermolyse von Malonsäure-bis(trimethylsilylester) zu C_3O_2 und zwei mol Trimethylsilanol vorgeschlagen [6].



2f **3**

2. γ-Dimesylamino-$\Delta^{\beta,\gamma}$-butenolid: Synthese und Diskussion der Stabilität

Das Bernsteinsäure-Derivat **2b** cyclisiert in Acetonitril-Lösung bei 20 °C spontan und in *ca.* 16 h quantitativ unter Dimesylamin-Abspaltung und Bildung von γ-Dimesylamino-$\Delta^{\beta,\gamma}$-butenolid (**4a**):



(3)

Formal entspricht diese intramolekulare Lactonisierungsreaktion der bekannten thermischen Dehydratation von γ-Oxo-valeriansäure (Lävulinsäure) zu γ-Methyl-$\Delta^{\beta,\gamma}$-butenolid (**4c**, α-Angelicalacton) [7,8]. Das in Gl. (3) angegebene Tautomerengleichgewicht **2b** ⇌ **2b′** ist hypothetischer Natur. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **2b** (400 MHz, 25 °C, CD_3CN bzw. $CDCl_3$) sind keine Anzeichen für das Vorliegen der Enol-Form **2b′** erkennbar. Die oben erwähnte Langzeitstabilität von **2b** im festen Zustand ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Moleküle im Kristall keine für den Ringschluß günstigen Konformationen aufweisen. Hierüber soll eine in Aussicht genommene Röntgenstrukturanalyse Aufschluß geben.

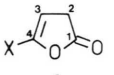
Die Synthese von **4a** kann auch im Eintopfverfahren durchgeführt werden, indem man von **1** und Bernsteinsäuredichlorid ausgeht und auf die Isolierung der Zwischenstufe **2b** verzichtet:

$$ClC(O)-(CH_2)_2-C(O)Cl + 2\,\mathbf{1} \xrightarrow[(CH_3CN)]{20\ °C,\ 16\ h} \mathbf{4a} + HNMs_2 + 2\,AgCl \qquad (4)$$

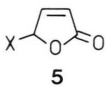
Die dabei erzielte verhältnismäßig bescheidene Ausbeute an reinem **4a** (*ca.* 40%) beruht im wesentlichen auf Substanzverlusten bei der Abtrennung des Dimesylamins und brauner Zersetzungsprodukte.

Die große Bildungstendenz und die Stabilität des β,γ-ungesättigten Fünfringlactons **4a** ist in zweifacher Hinsicht bemerkenswert:

1. Im allgemeinen sind $\Delta^{\alpha,\beta}$-Butenolide **5** thermodynamisch stabiler als ihre $\Delta^{\beta,\gamma}$-Isomeren **4** [7,8]. Das beruht offensichtlich darauf, daß die Stabilisierungsenergie („Resonanzenergie") der α,β-ungesättigten Ketone **5** größer ist als die der Vinylester **4** [9]. Nach halbempirischen SCF–MO-Rechnungen ist



4



5

a: X = NMs_2 e: X = C_6H_5
b: X = H f: X = CH=CH–CH_3
c: X = CH_3 g: X = Morpholino
d: X = $C(CH_3)_3$ h: X = $NHC(CH_3)_3$

der Grundzustand des unsubstituierten Moleküls **5b** um 0,549 eV (53 kJ/mol) energieärmer als der des Tautomeren **4b** [9]. Die im Falle der Angelicalactone besonders gründlich untersuchte Isomerisierung **4c** → **5c** erfolgt sowohl rein thermisch (wiederholte Destillation) wie durch homogene Basenkatalyse mit tertiären Aminen oder durch heterogene Katalyse an Fuller-Erde [7,8]. Die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten für **4c** ⇌ **5c** und **4d** ⇌ **5d** wurden bei 36 °C in Pyridin/0,5 M Triethylamin zu 4,5 ± 0,2 bzw. 11,5 ± 0,5 ermittelt [10]. Abweichend von dieser Stabilitätsregel scheinen $\Delta^{\beta,\gamma}$-Butenolide dann stabiler zu sein als ihre $\Delta^{\alpha,\beta}$-Isomeren, wenn Konjugation zwischen dem $\Delta^{\beta,\gamma}$-Elektronensystem des Ringes und dem Substituenten X in γ-Stellung möglich ist. So sind die $\Delta^{\beta,\gamma}$-Butenolide **4e** und **4f** stabiler als ihre Isomeren **5e** bzw. **5f**; **5e** isomerisiert in siedendem Toluol an Silicagel quantitativ zu **4e** [11].

Im Licht dieser und weiterer Befunde [7,8] liegt es nahe, die Stabilität von **4a** auf eine konjugative Wechselwirkung des $\Delta^{\beta,\gamma}$-Elektronensystems mit dem delokalisierten π-System des NS_2-Teilgerüsts zurückzuführen [vgl. Strukturformel in Gl. (3)]. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **4a** (400 MHz, [D_6]Aceton) wurde jedoch bis −80 °C keine Aufspaltung des Mesyl-Signals beobachtet, die auf eine behinderte Rotation der Ms_2N-Gruppe hingewiesen hätte. Anhaltspunkte für die Existenz von (p–d)π-Bindungsanteilen im NS_2-Gerüst von Dimesylamin-Derivaten Ms_2NZ ergeben sich aber aus Röntgenstrukturanalysen. Demnach liegt in den Molekülen von $Ms_2NH \cdot H_2O$ [12], Ms_2NCH_3 [13] und $Ms_2NSi(CH_3)_3$ [13] jeweils ein planar koordiniertes, d.h. sp^2-hybridisiertes Stickstoffatom mit sehr kurzen N–S-Abständen vor.

Da **4a** einerseits von tertiären Aminen in Lösung rasch unter Bildung rotbrauner Zersetzungsprodukte angegriffen, andererseits durch das Konstitutionswasser von Silicagel in siedendem Toluol protolytisch gespalten wird, konnte die Möglichkeit einer katalysierten Isomerisierung **4a** → **5a** in Analogie zu den entsprechenden Angelicalactonen (s. oben) nicht geprüft werden. Daher versuchten wir, diese Umlagerung thermisch herbeizuführen. Nach 4 h Erhitzen von kristallinem **4a** (Schmp. 167 °C) auf 100 °C ließen sich weder im ^{1}H-NMR- noch im IR-Spektrum Anzeichen einer Veränderung erkennen. Bei höherer Temperatur tritt langsame Zersetzung unter Dunkelfärbung ein.

2. Unseres Wissens ist **4a** das erste kinetisch (und offenbar auch thermodynamisch) stabile γ-Amino-$\Delta^{\beta,\gamma}$-butenolid. Die durch Deprotonierung entsprechender Succinisoimidinium-perchlorate erzeugten Enamine **4g** und **4h** sind extrem instabil und hochreaktiv; sie entzogen sich der Isolierung und ließen sich

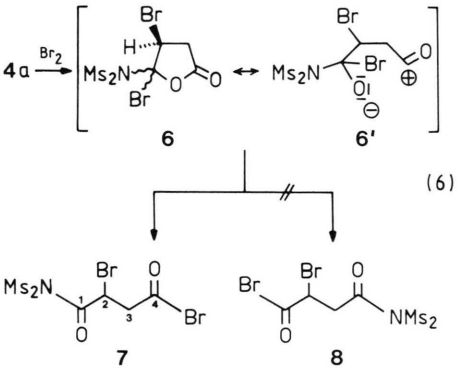
lediglich über En-Reaktionen mit Aldehyden abfangen [14].

3. Umwandlungen des γ-Dimesylamino-$\Delta^{\beta,\gamma}$-butenolids

$\Delta^{\beta,\gamma}$-Butenolide werden durch wäßrige Lauge in γ-Oxosäuren umgewandelt [7], so z.B. α-Angelicalacton (**4c**) durch $Ba(OH)_2$-Lösung in Lävulinsäure [15]. Bei analogem Verhalten von **4a** sollte N,N-Dimesyl-bernsteinsäuremonoamid als Ringöffnungsprodukt entstehen. Im Hinblick auf die ausgesprochene Hydrolyseempfindlichkeit von N-Acyl-dimesylaminen [2, 3] sind jedoch eher Bernsteinsäure und Dimesylamin als Endprodukte der alkalischen Hydrolyse von **4a** zu erwarten. Entsprechende Versuche mit wäßrigem Natriumhydroxid bestätigten diese Annahme:

$$\mathbf{4a} \xrightarrow{+\ OH^{\ominus}} \{Ms_2N{-}C(OH){=}CH{-}CH_2{-}COO^{\ominus} \rightleftharpoons Ms_2N{-}C(O){-}CH_2{-}CH_2{-}COO^{\ominus}\} \xrightarrow{+\ OH^{\ominus}} Ms_2N^{\ominus} + HO{-}C(O){-}CH_2{-}CH_2{-}COO^{\ominus} \quad (5)$$

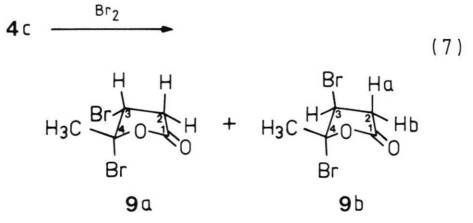
4a addiert bereitwillig elementares Brom, wobei Ringöffnung unter Bildung des Bernsteinsäure-Derivats **7** stattfindet:



(6)

Zum Reaktionsablauf ist anzunehmen, daß primär das gesättigte β,γ-Dibromlacton **6** entsteht. Wegen der Überfrachtung des γ-C-Atoms mit elektronegativen Substituenten lagert sich dieses in einem konzertierten Prozeß oder über das Zwitterion **6′** in **7** um, indem ein Bromid-Ion auf das ursprüngliche Carbonyl-C-Atom übertragen wird. Die alternative Übertragung des Dimesylamid-Anions ($Ms_2N^{\ominus}$), die zur isomeren Verbindung **8** führen würde, wird nicht beobachtet. Der Grund kann darin gesehen werden, daß das $Br^{\ominus}$-Ion wegen seiner im Vergleich zu $Ms_2N^{\ominus}$ geringeren Basizität die bessere Abgangsgruppe darstellt.

Zum Vergleich haben wir die literaturbekannte [15, 16] Bromierung des α-Angelicalactons (**4c**) wiederholt. Dabei bestätigte sich, daß in diesem Fall die Ringöffnung erwartungsgemäß ausbleibt. Es entsteht das gesättigte Dibromlacton **9a**/**9b** als *cis*-/*trans*-Isomeren-Gemisch (zum Isomerenverhältnis s. Abschnitt 4.3.):



(7)

4. Spektroskopische Strukturbestimmungen

Die Strukturen von **4a**, **7** und **9a**/**9b** ergeben sich aus ^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Sie stehen in Einklang mit den Massen- und IR-Spektren sowie den elementaranalytischen Daten (s. Abschnitt 5.2.).

4.1. Verbindung **4a**

Die chemischen Verschiebungen und die Spin-Spin-Kopplungskonstanten im ^{1}H- und im ^{13}C-NMR-Spektrum weisen auf die Struktur eines β,γ-ungesättigten γ-Lactons hin, das an C_γ substituiert ist. Dieses ist am besten zu erkennen, wenn man die NMR-Daten von **4a** den entsprechenden Werten des strukturell analogen α-Angelicalactons **4c** gegenüberstellt (Tab. I). Trotz der unterschiedlichen Einflüsse des

Tab. I. Vergleich der ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten von **4a** und **4c** (Lösungsmittel: [D_6]Aceton)[a].

Parameter	**4a**[b]	**4c**
δ(C1)	173,1	177,1
δ(C2)	36,1	34,2
δ(C3)	109,8	100,2
δ(C4)	141,3	153,6
δ(H2)	3,62	3,19
δ(H3)	6,14	5,24
^1J(C2, H2)	137,1	135,3
^1J(C3, H3)	185,9	178,9
^2J(C2, H3)	4,9	5,8
^2J(C3, H2)	6,3	6,0
^3J(H2, H3)	2,6	2,4

[a] Numerierung s. Formeln im Text; [b] weitere Daten von **4a**: δ_C(Ms) 43,9, δ_H(Ms) 3,53, $^1J_{CH}$(Ms) 141,1 Hz.

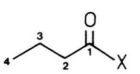
Dimesylamino- und des Methyl-Substituenten ist das Muster der chemischen Verschiebungen, insbesondere in den ^{13}C-NMR-Spektren, von **4a** und **4c** sehr ähnlich. Die ^{1}H,^{1}H- und die ^{13}C,^{1}H-Kopplungskonstanten weisen ebenfalls große Ähnlichkeiten in den beiden Verbindungen auf, so daß an der Struktur-Analogie von **4a** und **4c** nicht zu zweifeln ist.

In den IR-Spektren von **4a** und **4c** erscheint ν(C=O) als starke Bande bei 1795 cm^{-1}, d. h. im Erwartungsbereich für $\Delta^{\beta,\gamma}$-Butenolide [7, 8]; $\Delta^{\alpha,\beta}$-Butenolide zeigen die entsprechende Absorption bei *ca.* 1750 cm^{-1} [7, 8].

4.2. Verbindung **7**

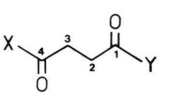
Das Bromierungsprodukt von **4a** weist im IR-Spektrum zwei ν(C=O)-Banden und im ^{13}C-NMR-Spektrum zwei Carbonyl-Signale auf, die anzeigen, daß nicht nur eine einfache Bromaddition, sondern auch eine Öffnung des Lactonringes stattgefunden hat. Prinzipiell kommen für das Produkt die Strukturen **7** und **8** in Frage. Da die Erwartungsbereiche der $^{2}J_{CH}$- und der $^{3}J_{CH}$-Kopplungen [17], an denen die Carbonyl-Kohlenstoffatome beteiligt sind, sich überlappen, kann anhand der $^{n}J_{CH}$-Werte keine Entscheidung zwischen **7** und **8** getroffen werden.

Dieses gelingt jedoch mit Hilfe der chemischen Verschiebungen geeigneter Modellsubstanzen (Tab. II). Allerdings eignen sich hierzu nicht, wie zunächst angenommen, die δ-Werte der Carbonylgruppen, weil δ(COBr) bei der Einführung eines γ-ständigen Brom-Substituenten offenbar ähnlich stark verringert wird wie bei der Einführung eines β-ständigen. Hingegen sind die Verschiebungen der den Carbonylgruppen benachbarten Kohlenstoffatome gute Entscheidungskriterien. Ein Vergleich der δ-Werte von C-2 in Ethylbutyrat **10a** (δ = 36,4), Butyrylbromid **10b** (δ = 54,2) und N-Butyryl-dimesylamin **10c** (δ = 43,2) zeigt, daß der Ersatz von $CO_2C_2H_5$ durch COBr eine drastische Entschirmung von C_α zur Folge hat ($\Delta\delta$ = +17,8), während C_α beim Übergang $CO_2C_2H_5 \rightarrow CONMs_2$ in weitaus geringerem Maße entschirmt wird ($\Delta\delta$ = +6,8) und die Resonanz von C_β ihre Lage in beiden Fällen nur unwesentlich ändert. Ausgehend von δ_2 = 29,2 in Diethylsuccinat **11a** lassen sich damit für die (nicht hergestellte) Verbindung **11b** δ_2 zu 36 und δ_3 zu 47 abschätzen (Numerierung s. Formel). Die durch Brom-



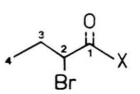
10

a: X = OC_2H_5
b: X = Br
c: X = NMs_2



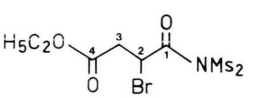
11

a: X = Y = OC_2H_5
b: X = Br, Y = NMs_2



12

b: X = Br
c: X = NMs_2



13

Tab. II. ^{13}C- und ^{1}H-NMR-Daten von **7** und **13** und der Modellverbindungen **10a–10c, 11a, 12b** und **12c** (alle in $CDCl_3$)[a].

Parameter	**7**[b]	**10a**[c]	**10b**	**10c**	**11a**	**12b**	**12c**	**13**[d]
δ(C1)	168,1	173,5	169,5	172,8	172,3	165,6	168,9	168,9
δ(C2)	40,7	36,4	54,2	43,2	29,2	59,9	50,9	42,5
δ(C3)	55,0	18,7	19,0	18,1	29,2	28,4	27,1	39,2
δ(C4)	165,0	13,7	12,8	13,1	172,3	11,2	11,7	168,9
$\delta_{sonst.}$	44,7	60,1	–	44,5	60,6	–	44,7	44,7
		14,4			14,1			61,7
								14,1
δ(H2)	5,51	2,28	2,99	2,82	2,62	4,54	4,93	5,50
δ(H3)	3,94	1,66	1,74	1,75	2,62	2,21	2,20	3,30
δ(H3′)	3,70					2,10	2,06	3,06
δ(H4)		0,95	1,00	1,00		1,11	1,09	
$\delta_{sonst.}$	3,60	4,13		3,50	4,15		3,57	3,60
		1,26			1,26			4,21
								1,28
^{3}J(H2, H3)	6,7	7,4	7,1	7,2		6,0	6,0	7,0
^{3}J(H2, H3′)	6,9					7,4	8,0	7,3
^{2}J(H3, H3′)	−18,4					−14,6	−14,5	−17,2
^{3}J(H3, H4)		7,4	7,4	7,4		7,3	7,3	
^{3}J(CH_2, CH_3)		7,2						7,2

[a] Numerierung s. Formeln im Text; [b] ^{1}J(C2,H2) = 160,4, ^{1}J(C3,H3) = 139,3 und 136,5, $^{1}J_{CH}$(Ms) = 141,5 Hz; [c] ^{13}C-Daten aus Lit. [18]; [d] in CD_3CN-Lösung sind δ(C1) und δ(C4) etwas unterschiedlich.

substitution in Nachbarschaft zu COBr bzw. $CONMs_2$ bewirkten Verschiebungsänderungen ergeben sich aus den Vergleichen von **10b** mit **12b** ($\Delta\delta_2$ = +5,7, $\Delta\delta_3$ = +9,4) bzw. von **10c** mit **12c** ($\Delta\delta_2$ = +7,7, $\Delta\delta_3$ = +9,0). Anwendung dieser Inkremente auf die für **11b** abgeschätzten Verschiebungen liefern dann die sehr deutlich verschiedenen Vorhersagen für die ^{13}C-Spektren der Strukturen **7** [δ = 56 (CH_2), δ = 44 (CHBr)] und **8** [δ = 45 (CH_2), δ = 53 (CHBr)]. Die Gegenüberstellung dieser Schätzwerte und des experimentellen Befundes, δ = 55,0 (CH_2) und δ = 40,7 (CHBr), weist dem Bromierungsprodukt von **4a** eindeutig Struktur **7** zu und zeigt im übrigen eine angesichts der mehrstufigen Inkrementrechnung gute Übereinstimmung zwischen den geschätzten und den gemessenen Werten. Um zu einer experimentell belegten Zuordnung der Carbonyl-Signale zu gelangen, wurden selektive heteronucleare $^{13}C\{^1H\}$-NOE-Messungen [19] ausgeführt, die ergaben, daß das Proton mit δ = 5,51 dem Carbonyl-Kohlenstoffatom mit δ = 168,1 benachbart ist.

Eine nicht geplante Bestätigung der abgeleiteten Struktur ergab sich aufgrund des Umstandes, daß **7** beim Stehenlassen in Chloroform-Lösung durch das Stabilisierungs-Ethanol zu **13** verestert wurde. Daraufhin wurde **13** durch gezielte Synthese aus **7** und Ethanol sowie auch im Eintopfverfahren durch Bromierung von **4a** in Gegenwart von Ethanol hergestellt:

$$\mathbf{7} + C_2H_5OH \xrightarrow{-\,HBr} \mathbf{13} \xleftarrow{-\,HBr} \mathbf{4a} + Br_2 + C_2H_5OH \quad (8)$$

Im ^{1}H-NMR-Spektrum des Ethylester **13** (Tab. II) war das Signal der $CONMs_2$-Gruppe erhalten geblieben, die Verschiebung von H-2 hatte sich relativ zu **7** praktisch nicht verändert, aber die Methylenprotonen hatten eine deutliche Abschirmung von δ = 3,94/3,70 in **7** nach δ = 3,30/3,06 in **13** erfahren. Dieses bestätigte die Nachbarstellung der Methylen- und der Bromcarbonylgruppe. Die beobachtete Abschirmung ($\Delta\delta$ = 0,64) der α-Protonen bei der Veresterung eines Carbonsäurebromids steht im Einklang mit der Verschiebungsdifferenz von H-2 zwischen den Modellverbindungen **10b** und **10a** ($\Delta\delta$ = 0,71; Tab. II).

4.3. Verbindung **9a/9b**

Bei der Bromierung von α-Angelicalacton (**4c**) entstehen zwei Produkte **9a** und **9b**, deren NMR-Daten in Tab. III wiedergegeben sind. In den NMR-Spektren frisch bereiteter Lösungen in $CDCl_3$ überwiegt **9a** (Verhältnis **9a:9b** $\geq$ 5). Beim Stehenlassen dieser Lösungen wandelt sich **9a** in **9b** um, so daß nach einigen Tagen Lagerung bei Kühlschranktemperatur **9b** zu über 90% vorliegt. Da die ^{13}C-Verschiebungen von **9a** und **9b** ähnlich und die Multiplizitäten einander entsprechender Signale gleich sind, liegt offensichtlich ein Gemisch von Stereoisomeren vor.

Tab. III. ^{13}C- und ^{1}H-NMR-Daten von **9a** und **9b** (Lösungsmittel: $CDCl_3$)[a].

Parameter	**9a**	**9b**
δ(C1)	169,9	171,2
δ(C2)	41,0	37,8
δ(C3)	48,3	53,4
δ(C4)	102,2	97,9
δ($\underline{C}H_3$)	31,7	30,1
δ($H2_a$)	3,07	3,01
δ($H2_b$)	2,96	3,79
δ(H3)	4,10	5,07
δ($C\underline{H}_3$)	2,24	2,37
^2J($H2_a$,$H2_b$)	− 17,4	− 18,7
^3J($H2_a$,H3)	11,9	≈ 0
^3J($H2_b$,H3)	7,4	6,0

[a] Numerierung s. Formeln im Text.

In beiden Isomeren beobachtet man einen Kern-Overhauser-Effekt [20] an H-3, wenn die Resonanz der Methylprotonen gesättigt wird. Für das Produkt mit *trans*-ständigen Bromatomen bedeutet dies nach Betrachtung von Dreiding-Modellen, daß in der bevorzugten Konformation die Methylgruppe auf Lücke zwischen H-3 und Br-3 steht. Das bedingt Torsionswinkel von *ca.* 30° und *ca.* 90° zwischen der Bindung C3−H3 und den beiden C2−H2-Bindungen. Nach der Karplus-Conroy-Beziehung [21] führen H−C−C−H-Torsionswinkel von 90° zu vicinalen H,H-Kopplungskonstanten nahe 0. Ein solcher Wert wird für **9b**, nicht aber für **9a** gefunden. Wir ordnen deshalb **9b** die *trans*- und **9a** die *cis*-Konfiguration zu. In der beschriebenen Konformation von **9b** haben die Bromatome den maximal möglichen Abstand voneinander. Aus thermodynamischen Gründen erscheint demnach die Umwandlung von **9a** in **9b** plausibel.

In Lit. [22] sind J_{HH}-Werte eines Produktes der Bromaddition an α-Angelicalacton angegeben, für welches die *trans*-Konfiguration angenommen wird. Die charakteristischen Werte stimmen mit denen von **9b** überein.

5. Experimenteller Teil

5.1. Methoden

Alle Versuche mit hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln unter trockener Inertgasatmosphäre durchgeführt.

MS: Finnigan MAT 8430. IR: Beckman Acculab 9 und Beckman IR 4260. Schmp. (unkorr.): Schmelzpunktgerät 530 der Firma Büchi. C,H,N-Bestimmungen: Analytischer Gaschromatograph der Firma Carlo Erba; teilweise Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Zur Aufnahme der ^{1}H-NMR-Spektren (60 MHz, Referenz: Tetramethylsilan) von **2a** und **2c–2e** diente ein Hitachi-Perkin-Elmer-Gerät R 24 B. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **2b** sowie die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren von **4a, 4c, 7, 9, 10a, 10b, 10c, 11a, 12b, 12c** und **13** wurden mit einem Bruker-AM 400-Spektrometer bei 400,1 bzw. 100,6 MHz aufgenommen, und zwar **4a** und **4c** in [D$_6$]Aceton, die übrigen Verbindungen in $CDCl_3$. In den ^{1}H-NMR-Spektren der [D$_6$]Aceton-Lösungen diente das Restprotonen-Signal als Referenz (δ_H = 2,05). Die chemischen Verschiebungen in den ^{1}H-Spektren der $CDCl_3$-Lösungen sind relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Bei allen ^{13}C-NMR-Spektren wurde die Lösungsmittel-Absorption als Referenz verwendet: δ_C = 29,80 ([D$_6$]Aceton) bzw. 77,05 ($CDCl_3$). Die Multiplizitäten der ^{13}C-Signale wurden in allen Fällen entweder durch ^{1}H-Off-Resonance-Entkopplung, aus DEPT-Spektren [23] oder aus nicht ^{1}H-entkoppelten Spektren bestimmt.

Selektive $^{13}C\{^1H\}$-NOE-Experimente an **7**

Der Zyklus – selektive ^{1}H-Einstrahlung für 40 s mit einer Entkoppler-Leistung von 35 dB unter (nominal) 0,2 W gefolgt von Datenaufnahme unter ^{1}H-Breitbandentkopplung – wurde für jede der drei chemischen Verschiebungen im CH_2CH-Fragment und für ein Kontroll-Experiment mit Einstrahlfrequenz im signalfreien Bereich 52mal [4 Dummy Scans (DS), Anzahl der Scans (NS) = 48] durchlaufen, jeder FID separat abgespeichert und der Gesamtzyklus achtmal ausgeführt, d.h. Gesamt-NS = 384, Gesamtdauer 20,9 h. Die NOEs wurden durch Differenzbildung zwischen den Einzel-FIDs und dem Kontroll-FID sichtbar gemacht, exponentielle Linienverbreiterung 0,7 Hz, digitale Auflöung 0,2 Hz. Einstrahlen bei δ_H = 5,51 ergab eine Intensitätserhöhung für das Signal bei δ_C = 168,1; Einstrahlen bei δ_H = 3,94 oder bei δ_H = 3,70 verstärkte das Signal bei δ_C = 165,0.

$^1H\{^1H\}$-NOE-Experimente an **9**

Der Zyklus – selektive ^{1}H-Einstrahlung für 10 s mit einer Entkoppler-Leistung von 44 dB unter (nominal) 0,2 W gefolgt von Datenaufnahme ohne ^{1}H-Einstrahlung – wurde für beide Methyl-Frequenzen und für ein Kontroll-Experiment mit Einstrahlfrequenz im signalfreien Bereich 44mal [4 Dummy Scans (DS), Anzahl der Scans (NS) = 40] durchlaufen, jeder FID separat abgespeichert und der Gesamtzyklus dreimal ausgeführt, d.h. Gesamt-NS = 120, Gesamtdauer 1,5 h. Die NOEs wurden durch Differenzbildung zwischen den Einzel-FIDs und dem Kontroll-FID sichtbar gemacht, exponentielle Linienverbreiterung 0,3 Hz, digitale Auflösung 0,15 Hz. Einstrahlen bei δ_H = 2,24 ergab eine Intensitätserhöhung für das Signal bei δ_H = 4,10; Einstrahlen bei δ_H = 2,37 verstärkte das Signal bei δ_H = 5,07.

5.2. Synthesen

N,N,N′,N′-Tetramesyl-oxalsäurediamid (**2a**)

Zu einer Lösung von 16,8 g (60 mmol) **1** in 150 ml CH_3CN tropft man unter Rühren bei R.T. 3,81 g (30 mmol) frisch destilliertes Oxalsäuredichlorid. Zur Vervollständigung der sofort einsetzenden AgCl-Abscheidung wird 24 h bei 20 °C gerührt, anschließend das AgCl abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingeengt und das rötliche Rohprodukt durch dreimalige Umkristallisation aus Aceton gereinigt. Ausbeute 7,86 g (65%). Farblose, gedrungene Kristalle, Schmp. 170 °C (Zers.).

^{1}H-NMR (CD_3CN): δ = 3,53 (s, Ms).

MS (EI): 400 (M^+, 2%), 385 ($M^+ - CH_3$, 2), 307 ($M^+ - Ms_2N$, 20), 200 (Ms_2NCO^+, 18), 172 (Ms_2N^+, 40), 79 (Ms^+, 100).

$C_6H_{12}N_2O_{10}S_4$ (400,43)

Ber.	C 18,00	H 3,02	N 6,99	S 32,03,
Gef.	C 18,01	H 2,99	N 6,84	S 31,80.

N,N,N′,N′-Tetramesyl-bernsteinsäurediamid (**2b**)

In eine Lösung von 16,8 g (60 mmol) **1** in 150 ml CH_3CN tropft man bei 0 °C unter Rühren 4,65 g (30 mmol) frisch destilliertes Bernsteinsäuredichlorid, rührt 4 h bei 0 °C, filtriert, zieht das Lösungsmittel aus dem Filtrat ab, nimmt den festen Rückstand in 200 ml Dichlormethan auf und entfernt eventuell gebildetes Dimesylamin durch zweimaliges rasches Ausschütteln mit je 50 ml kaltem Wasser. Die organische Phase wird mit $MgSO_4$ getrocknet, das Solvens abgetrieben und das Rohprodukt aus Dichlormethan/Petrolether (1/1) umkristallisiert. Ausbeute 11,4 g (89%). Farblose Kristalle, Schmp. 193 °C (Zers.).

^{1}H-NMR (CD_3CN): δ = 3,30 (s, 4H, CH_2), 3,52 (s, 12H, Ms).

MS (EI): 256 ($M^+ - Ms_2N$, 36%, PHM), 173 ($Ms_2N^+ + H$, 4), 172 (Ms_2N^+, 2), 136 (CH_3MsNCO^+, 6), 122 ($MsNCO^+ + H$, 4), 79 (Ms^+, 100).

$C_8H_{16}N_2O_{10}S_4$ (428,48)
Ber. C 22,43 H 3,76 N 6,54 S 29,93,
Gef. C 22,45 H 3,84 N 6,53 S 29,95.

N,N,N′,N′-Tetramesyl-glutarsäurediamid (**2c**)

Analog **2b** aus 16,8 g (60 mmol) **1** und 5,07 g (30 mmol) frisch destilliertem Glutarsäuredichlorid in 16 h bei R.T. Ausbeute 12,0 g (90%). Farblose Nadeln, Schmp. 139 °C.

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2): δ = 2,00–2,30 (m, 2H,CH_2), 2,70–3,00 (m, 4H, CH_2CO), 3,48 (s, 12H, Ms).

MS (EI): 442 (M^+, 1%), 173 ($Ms_2N^+ + H$, 4), 79 (Ms^+, 100), 55 (CH_2CHCO^+, 52) und kleinere Fragmente.

$C_9H_{18}N_2O_{10}S_4$ (442,50)
Ber. C 24,43 H 4,10 N 6,33 S 28,99,
Gef. C 24,26 H 4,06 N 6,19 S 29,20.

N,N,N′,N′-Tetramesyl-adipinsäurediamid (**2d**)

Analog **2b** aus 16,8 g (60 mmol) **1** und 5,49 g (30 mmol) frisch destilliertem Adipinsäuredichlorid in 16 h bei R.T. Ausbeute 7,13 g (52%). Farblose Nadeln, Schmp. 128 °C.

^{1}H-NMR (CD_2Cl_2): δ = 1,60–1,90 (m, 4H, CH_2CH_2), 2,80–3,15 (m, 4H, CH_2CO), 3,55 (s, 12H, Ms).

MS (EI): 284 ($M^+ - Ms_2N$, 8%, PHM), 255 ($M^+ - Ms_2NCOH$, 6), 79 (Ms^+, 100), 55 (CH_2CHCO^+, 40) und kleinere Fragmente.

$C_{10}H_{20}N_2O_{10}S_4$ (456,53)
Ber. C 26,31 H 4,42 N 6,14 S 28,09,
Gef. C 26,23 H 4,39 N 5,95 S 28,10.

N,N,N′,N′-Tetramesyl-phthalsäurediamid (**2e**)

Analog **2b** aus 14,1 g (50 mmol) **1** und 5,08 g (25 mmol) Phthalsäuredichlorid in 72 h bei 20 °C; Umkristallisation des Rohprodukts aus Aceton. Ausbeute 10,3 g (86%). Farblose Kristalle, Schmp. 162 °C.

^{1}H-NMR (CD_3CN): δ = 3,53 (s, 12H, Ms), 7,85–8,10 (m, 4H, $C_{ar}H$).

MS (CI, Isobutan, 225 °C): positiv: 477 ($M^+ + H$, 0,7%), 304 ($M^+ - Ms_2N$, 30), 226 ($MsNHCOC_6H_4CO^+$, 100), 174 ($Ms_2N^+ + 2H$, 32), 79 (Ms^+, 6); negativ: 172 (Ms_2N^-, 100).

$C_{12}H_{16}N_2O_{10}S_4$ (476,52)
Ber. C 30,25 H 3,38 N 5,88 S 26,92,
Gef. C 29,98 H 3,38 N 5,70 S 26,44.

Reaktion von Malonsäuredichlorid mit **1**

Zu 16,8 g (60 mmol) **1** in 200 ml Acetonitril wurden bei –40 °C langsam 4,23 g (30 mmol) Malonsäuredichlorid getropft. Nach 4 h Rühren bei der gleichen Temperatur wurde das gebildete AgCl (8,6 g; 60 mmol) von der dunkelroten Lösung abfiltriert, das Solvens aus dem Filtrat abgezogen und der braunrote feste Rückstand mit Aceton extrahiert. Aus dem Extrakt wurden 9,5 g (55 mmol) Dimesylamin als farbloser Feststoff isoliert (Schmp. 154 °C, ^{1}H-NMR). Das bei der Extraktion zurückbleibende rote amorphe Material (2,1 g, entsprechend 31 mmol „C_3O_2") ließ sich in keinem der gängigen Solventien wieder in Lösung bringen.

γ-Dimesylamino-$\Delta^{\beta,\gamma}$-butenolid (**4a**; *5-Dimesylamino-2,3-dihydrofuran-2-on; 5-Dimesylamino-3H-oxol-2-on*)

a) Nach Gl. (4): Zu einer Lösung von 16,8 g (60 mmol) **1** in 150 ml CH_3CN tropft man bei R.T. unter Rühren eine Lösung von 4,65 g (30 mmol) frisch destilliertem Bernsteinsäuredichlorid in 20 ml Acetonitril. Nach 16 h Rühren bei der gleichen Temperatur filtriert man das AgCl ab, zieht das Solvens aus dem braunen Filtrat ab und isoliert **4a** durch drei- bis viermaliges Umkristallisieren aus Aceton. Ausbeute 3,25 g (42%). Farblose Blättchen, Schmp. 167 °C (Zers.). Löslich in Aceton, Acetonitril, Chloroform und Dichlormethan, wenig löslich in Toluol, unlöslich in Petrolether.

^{1}H- und ^{13}C-NMR s. Tab. I.

MS (EI, 70 eV): 255 (M^+, 92%), 200 (Ms_2NCO^+, 3), 177 ($M^+ + H - Ms$, 84), 136 (CH_3MsNCO^+, 72), 83 ($C_4H_3O_2^+$, 13), 82 ($C_4H_2O_2^+$, 48), 81 ($C_4HO_2^+$, 100), 79 (Ms^+, 88), 64 (SO_2^+, 8), 56 ($C_3H_4O^+$, 58), 55 ($C_3H_3O^+$, 34), 54 ($C_3H_2O^+$, 28), 43 ($C_2H_3O^+$, 10), 42 ($C_2H_2O^+$, 4).

IR ($CHCl_3$, cm^{-1}): ν(C=O) 1795 (s); $\nu_{as}(SO_2)$ 1385 (s); 1330 (m); $\nu_s(SO_2)$ 1175 (s); 1095 (m); 970 (m). – Zum Vergleich IR ($CHCl_3$, cm^{-1}) von α-Angelicalacton (**4c**): 2920 (m); ν(C=O) 1795 (s); 1390 (m); 1290 (s); 1270 (s); 1115 (m).

$C_6H_9NO_6S_2$ (255,28)
Ber. C 28,23 H 3,55 N 5,49 S 25,12,
Gef. C 28,19 H 3,51 N 5,39 S 25,12.

b) Nach Gl. (3): Eine Lösung von 3,25 g (7,58 mmol) **2b** in 50 ml CH_3CN blieb 16 h bei R.T.

stehen, wobei schwache Gelbfärbung eintrat. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein farbloser fester Rückstand, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum ([D$_6$]Aceton) identisch mit dem eines äquimolaren Gemischs von Dimesylamin (δ = 3,20, s) und **4a** war. Die charakteristischen Signale von **2b** waren nicht mehr zu erkennen.

Versuche zur Isomerisierung **4a** → **5a**

a) *Ca.* 1 g kristallines **4a** wurde unter trockenem Stickstoff für 4 h auf 100 °C erhitzt. Diese Behandlung führte zu keinen Veränderungen im IR- und im ^{1}H-NMR-Spektrum der Probe. Insbesondere war im IR-Spektrum keine Absorption im charakteristischen ν(C=O)-Bereich von $\Delta^{\alpha,\beta}$-Butenoliden (1770–1740 cm^{-1}) [7, 8] zu erkennen.

b) Eine Lösung von 1,5 g **4a** in 150 ml abs. Toluol wurde mit 3 g Kieselgel (Merck, Kieselgel 60, 0,063–0,200 mm) versetzt, 2 h bei Rückflußtemp. gerührt, abgekühlt und filtriert. Das Filtrat war frei von gelösten Stoffen. Aus dem abfiltrierten festen Material wurde mit Aceton reines Dimesylamin (^{1}H-NMR: δ = 3,21, s) extrahiert.

Alkalische Hydrolyse von **4a**

1,70 g (6,66 mmol) **4a** wurden mit 15 ml 1,0 N Natronlauge (15 mmol NaOH) versetzt und 1 h unter Rückfluß gerührt. Nach Abkühlen wurde die klare Lösung mit konz. Salzsäure angesäuert und das Wasser am Rotationsverdampfer abgezogen. Der farblose Rückstand enthielt Bernsteinsäure und Dimesylamin im Verhältnis 1:1.

^{1}H-NMR ([D$_6$]Aceton): δ = 2,55 (s, 4H, CH$_2$, Bernsteinsäure), 3,20 (s, 6H, Ms, Dimesylamin), 6,20 (s, breit, 3H, NH und OH, nicht lagekonstant); keine weiteren Signale.

2-Brom-3-bromcarbonyl-propionsäure-N,N-dimesylamid (**7**)

Das als Solvens verwendete Chloroform muß frei von Stabilisierungs-Ethanol sein (s. weiter unten bei **13**). Zu einer Lösung von 3,63 g (14,2 mmol) **4a** in 100 ml $CHCl_3$ tropft man bei R.T. langsam und unter Rühren 2,42 g (15,1 mmol) Brom in 10 ml $CHCl_3$, rührt 4 h bei der gleichen Temp., engt im Vakuum auf *ca.* 15 ml ein, filtriert das ausgefallene Rohprodukt unter trockenem Stickstoff ab und trocknet es im Vakuum. Ausbeute 4,10 g (70%). Farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff, Schmp. 117 °C (Zers.). Löslich in Aceton, Dichlormethan, Chloroform. Zersetzt sich bei Umkristallisationsversuchen.

^{1}H- und ^{13}C-NMR s. Tab. II.

MS (CI, Isobutan, positiv): 414/416/418 (M$^+$ + H, 8/14/9%), 334/336 (M$^+$ − Br, 96/100), 254 (M$^+$ − HBr − Br, 64), 241/243/245 (M$^+$ − Ms$_2$N, 13/24/11), 176 (M$^+$ − Ms − 2Br, 87), 174 (Ms$_2$N$^+$ + 2H, 20).

IR ($CHCl_3$, cm^{-1}): ν(C=O) 1805 (s) und 1745 (m); $\nu_{as}(SO_2)$ 1390 (s); 1330 (m); $\nu_s(SO_2)$ 1185 (s); 1080 (m); 970 (m).

$C_6H_9Br_2NO_6S_2$ (415,09)

Ber. C17,36 H2,19 Br38,50 N3,38 S15,45,
Gef. C17,48 H2,30 Br39,90 N3,35 S15,76.

*cis- und trans-3,4-Dibrom-γ-valerolacton (***9a**/**9b**; *4,5-Dibrom-5-methyl-tetrahydrofuran-2-on; 4,5-Dibrom-5-methyl-oxolan-2-on)*

Zu 4,90 g (50 mmol) **4c** in 70 ml $CHCl_3$ tropft man langsam unter Rühren und Eiskühlung 8,48 g (53 mmol) Brom in 10 ml $CHCl_3$. Nach 3 h Rühren bei 0 °C engt man im Vakuum auf 15 ml ein, filtriert den dabei ausfallenden Feststoff unter Feuchtigkeitsausschluß ab und trocknet ihn im Vakuum. Ausbeute 10,0 g (78%). Farblose, hydrolyseempfindliche, an der Luft rauchende Nadeln, Schmp. 79–81 °C (Lit. [15]: 78–81 °C).

^{1}H- und ^{13}C-NMR s. Tab. III.

IR ($CHCl_3$, cm^{-1}): 2920 (m); ν(C=O) 1800 (s); 1385 (m); 1300 (m); 1270 (m); 1150 (s); 1110 (s); 1050 (s).

Buttersäurebromid (**10b**)

Nach Standardverfahren aus Buttersäure und Tribromphosphan. Sdp. 123 °C (Lit. [24]: 128 °C).

N-Butyryl-dimesylamin (**10c**)

In Anlehnung an Lit. [3] werden 8,40 g (30 mmol) **1** in 150 ml CH_3CN gelöst und unter Rühren bei R.T. mit 3,20 g (30 mmol) Buttersäurechlorid in 20 ml CH_3CN versetzt. Nach 14 h Rühren bei R.T. wird das AgCl abfiltriert, die klare Lösung im Vakuum bis zur Trockne eingeengt und das Rohprodukt aus Dichlormethan/Petrolether (1/1) umkristallisiert. Ausbeute 4,91 g (67%). Farbloser Feststoff, Schmp. 66 °C.

^{1}H- und ^{13}C-NMR s. Tab. II.

$C_6H_{13}NO_5S_2$ (243,31)

Ber. C 29,62 H 5,38 N 5,76,
Gef. C 29,42 H 5,50 N 5,50.

N-(2-Brombutyryl)-dimesylamin (**12c**)

Analog zu **10c** aus 5,60 g (20 mmol) **1** in 100 ml CH_3CN und 4,60 g (20 mmol) 2-Brom-buttersäure-

bromid (**12b**) in 10 ml CH_3CN. Ausbeute 5,79 g (90%). Farbloser Feststoff, Schmp. 93 °C.

^{1}H- und ^{13}C-NMR s. Tab. II.

$C_6H_{12}BrNO_5S_2$ (322,21)
Ber. C 22,37 H 3,76 N 4,35,
Gef. C 22,35 H 3,78 N 4,31.

2-Brom-3-ethoxycarbonyl-propionsäure-N,N-dimesylamid (**13**)

Zu 1,00 g (2,41 mmol) **7** in 50 ml Ethanol-freiem $CHCl_3$ werden bei R.T. unter Rühren 0,11 g (2,41 mmol) abs. Ethanol in 75 ml $CHCl_3$ langsam zugetropft. Nach 6 h Rühren wird die klare Lösung im Vakuum zur Trockne eingeengt und der zurückbleibende Feststoff aus Dichlormethan/Petrolether (1/1) umkristallisiert. Ausbeute 0,78 g (85%). Farbloser Feststoff, Schmp. 43 °C (Zers.).

^{1}H- und ^{13}C-NMR s. Tab. II.

IR ($CHCl_3$, cm^{-1}): ν(C=O) 1745 (s, vb); $\nu_{as}(SO_2)$ 1385 (s); 1330 (m); $\nu_s(SO_2)$ 1175 (s); 1100 (m); 1085 (m); 970 (m).

$C_8H_{14}BrNO_7S_2$ (380,24)
Ber. C 25,27 H 3,71 N 3,68,
Gef. C 24,61 H 3,67 N 3,53.

Die gleiche Verbindung entsteht auch direkt aus dem Butenolid **4a**, wenn dieses in Ethanol-haltigem Chloroform mit Brom behandelt wird.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

[1] XIV. Mitt.: A. Blaschette, D. Schomburg und E. Wieland, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[2] A. Blaschette und F. Safari, Chemiker-Ztg. **112,** 313 (1988).
[3] A. Blaschette, F. Safari, K. Linoh und D. Koch, Z. Naturforsch. **43b,** 1495 (1988).
[4] A. Blaschette, K. Linoh, F. Safari und H.-M. Schiebel, Z. Naturforsch. **43b,** 1639 (1988).
[5] F. Safari, Dissertation, TU Braunschweig (1986).
[6] L. Birkofer und P. Sommer, Chem. Ber. **109,** 1701 (1976).
[7] Y. S. Rao, Chem. Rev. **64,** 353 (1964) und dort zitierte Literatur.
[8] G. V. Boyd, in S. Patai (Herausg.): The Chemistry of Acid Derivatives, Part 1, S. 491, John Wiley & Sons, Chichester (1979), und dort zitierte Literatur.
[9] N. Bodor, M. J. S. Dewar und A. J. Harget, J. Am. Chem. Soc. **92,** 2929 (1970).
[10] A.-B. Hörnfeldt, Ark. Kemi **29,** 229 (1967).
[11] J. C. Carretero, S. de Lombaert und L. Ghosez, Tetrahedron Lett. **28,** 2135 (1987).
[12] R. Attig und D. Mootz, Acta Crystallogr. **B 31,** 1212 (1975).
[13] D. Schomburg, A. Blaschette und E. Wieland, Z. Naturforsch. **41b,** 1112 (1986).
[14] a) A. E. Baydar, G. V. Boyd, R. L. Monteil, P. F. Lindley und M. M. Mahmoud, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1976,** 650;
b) G. V. Boyd und R. L. Monteil, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 **1978,** 1338;
c) G. V. Boyd, R. L. Monteil, P. F. Lindley und M. M. Mahmoud, ibid. **1978,** 1351.
[15] L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. **229,** 249 (1885).
[16] J. Font und J. Pascual, An. Real. Soc. Espan. Fis. Quim. **B 62,** 709 (1966).
[17] H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ^{13}C-NMR-Spektroskopie, S. 468 und 483, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1984).
[18] W. Bremser, L. Ernst, W. Fachinger, R. Gerhards, A. Hardt und P. M. E. Lewis, Cabon-13 NMR Spectral Data, 4. Aufl., Spektrum Nr. 5518, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.
[19] Siehe z. B. J. Uzawa und S. Takeuchi, Org. Magn. Reson. **11,** 502 (1978) sowie M. F. Aldersley, F. M. Dean und B. E. Mann, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1983,** 107.
[20] J. K. M. Sanders und J. D. Mersh, Prog. NMR Spectrosc. **15,** 353 (1982), dort S. 361–380.
[21] H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Aufl., S. 105, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1984).
[22] J. B. Lowry und N. V. Riggs, Tetrahedron Lett. **1964,** 2911.
[23] D. M. Doddrell, D. T. Pegg und M. R. Bendall, J. Magn. Reson. **48,** 323 (1982).
[24] R. C. Weast (Herausg.): CRC Handbook of Chemistry and Physics, 66. Aufl., CRC Press, Boca Raton, Fla. (1985/86).