

Die Hydrierung einiger 1,1-disubstituierter Cyclopropane (1) über Pd/C (Methanol) oder PtO<sub>2</sub> (Eisessig)<sup>[3]</sup> läßt diesen Einfluß klar erkennen, denn es entstehen entweder nur 2,2-(2) oder nur 1,1-disubstituierte Propane (3) (Tabelle 1).

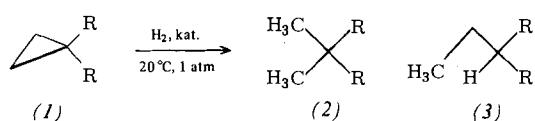
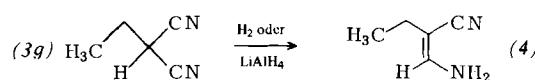


Tabelle 1. Katalytische Hydrierung von Cyclopropan-Derivaten (1) zu (2) oder (3) über Pd/C (Methanol) [3].

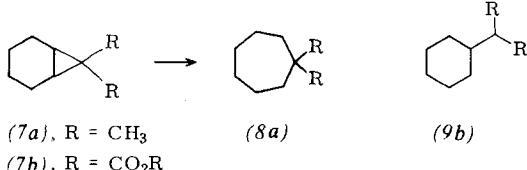
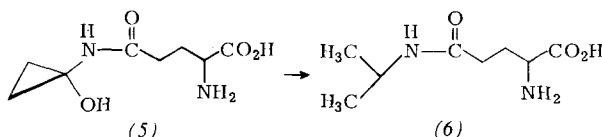
	R	Bedingungen	Produkt
(1a)	CH <sub>3</sub>	unvollständig	(2a)
(1a)	CH <sub>3</sub>	72 h über PtO <sub>2</sub> (Eisessig)	(2a)
(1b)	CH <sub>2</sub> OH	185 atm, 24 h	(2b)
(1c)	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	20 h	(3c)
(1d)	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20 h	(3d)
(1e)	CO <sub>2</sub> H	20 h	(3e)
(1f)	CONH <sub>2</sub>	20 h oder 185 atm, 12 h	(3f)
(1g)	CN	6 h	(4)

1,1-Dimethyl-cyclopropan (1a) und 1,1-Cyclopropan-dimethanol (1b) liefern Neopantan (2a) bzw. 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (2b). Die Dicarbonsäure-dimethyl- und -diethyl-ester (1c), (1d), die Säure (1e) und das Diamid (1f) werden ausschließlich zu den 2-Ethylmalonsäure-Derivaten (3c)–(3f) hydriert. Das Fehlen der jeweiligen Alternative in den Produkten wurde gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch anhand authentischer Proben von (3a) und (3b) sowie (2c)–(2f) gesichert<sup>[4]</sup>. Das Dinitril (1g) nimmt zwei mol Wasserstoff auf und ergibt 3-Amino-2-ethyl-acrylnitril (4), das anhand des durch Reduktion von (3g) mit LiAlH<sub>4</sub> erhaltenen Präparates<sup>[5]</sup> identifiziert wird. Proben, die während der Hydrierung von (1g) nach Aufnahme von einem mol Wasserstoff entnommen wurden, enthielten bis zu 30 % (3g), aber kein (2g).



Es gibt viele Beispiele<sup>[6]</sup>, die ebenso erklärt werden können, obgleich eine p-Überlappung bei Alkylresten eigentlich nicht verständlich ist. Andere Fälle passen nicht in dieses Schema. So soll (1a) nach<sup>[6]</sup> nicht (2a), sondern (3a) ergeben. Da die Selektivität mit Temperaturerhöhung zurückgeht<sup>[7]</sup>, müssen solche Hydrierungen bei Raumtemperatur oder möglichst tiefer Temperatur notfalls unter Druck vorgenommen werden.

Einige dieser Reaktionen sind brauchbare präparative Methoden, z. B. zur Synthese geminaler Dimethyl-cycloalkane<sup>[7,8]</sup>. Auch die spezifische Ringöffnung bei der Hydrierung des



Coprins (5)<sup>[9]</sup> zu (6) findet damit eine einleuchtende Erklärung.

Darüber hinaus wurde bei einem 7,7-Dimethyl-bicyclo[4.1.0]heptan-Derivat (7a) Ringerweiterung zu (8a) beobachtet<sup>[10]</sup>, wogegen der Diester (7b) nur Cyclohexyl-malonester (9b) liefert<sup>[11]</sup>. In Bicyclo[n.1.0]alkanen wird aber das Verhältnis zwischen beiden Alternativen wie (8) und (9) auch drastisch von der Ringgröße n beeinflußt<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 17. März 1976 [Z 441]

#### CAS-Registry-Nummern:

- (1a) : 1630-94-0 / (1b) : 39590-81-3 / (1c) : 6914-71-2 /
- (1d) : 1559-02-0 / (1e) : 598-10-7 / (1f) : 1559-03-1 /
- (1g) : 5813-85-4 / (2a) : 463-82-1 / (2b) : 126-30-7 /
- (3c) : 26717-61-9 / (3d) : 133-13-1 / (3e) : 601-75-2 / (3f) : 6082-49-1 /
- (3g) : 3696-37-5 / (4) : 52698-15-4 / (5) : 58919-61-2 / (6) : 4311-12-0 /
- (7a) : 1460-19-1 / (8a) : 13151-49-0.

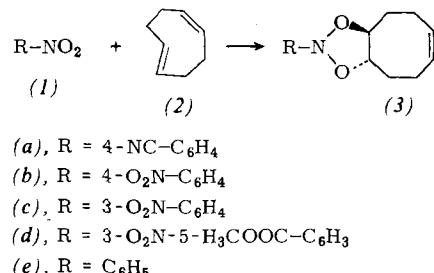
- [1] B. Deppisch, H. Guth, H. Musso u. E. Osawa, Chem. Ber. 109 (1976), im Druck.
- [2] R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907; H. Günther, ibid. 1970, 5173; F. G. Klärner, ibid. 1974, 19; R. Hoffmann u. W. D. Stohrer, J. Am. Chem. Soc. 93, 6941 (1971); A. H. Andrist, ibid. 95, 7531 (1973).
- [3] 10 % Palladium auf Aktivkohle: Merck Darmstadt; PtO<sub>2</sub>: Degussa, Hanau.
- [4] (3a), (3b) und (2f): NMR < 1%; (2c), (2d) und (2e): GC nicht erkennbar < 0.1 %.
- [5] D. J. Brown u. K. Ienega, J. Chem. Soc. Perkin I 1974, 373; H. U. Sieveking u. W. Lüttke, Angew. Chem. 81, 432 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 458 (1969).
- [6] Zusammenfassung: J. Newham, Chem. Rev. 63, 123 (1963).
- [7] P. v. R. Schleyer, W. Buss, J. C. Martin u. B. R. Ree, J. Am. Chem. Soc. 91, 5880, 5882 (1969).
- [8] N. S. Nametkin, V. M. Vdorin, E. S. Finkelstein u. A. M. Popov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 205, 630 (1972); Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1973, 2806.
- [9] P. Lindberg, R. Bergmann u. B. Wickberg, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 946.
- [10] W. Cocker, P. V. R. Shannon u. P. A. Staniland, Chem. Commun. 1965, 254.
- [11] H. Musso, Chem. Ber. 101, 3710 (1968).
- [12] K.-J. Stahl u. H. Musso, noch unveröffentlicht.

#### 1,3,2-Dioxazolidine durch thermische 1,3-Cycloaddition von Nitrogruppen an gespannte Olefine

Von Johannes Leitich<sup>[\*]</sup>

Während die photochemische 1,3-Addition von Nitrogruppen (im  $\pi\pi^*$ -Triplet) an Olefine unter Bildung von 1,3,2-Dioxazolidinen bekannt ist<sup>[1]</sup>, konnte man die entsprechende thermische Reaktion – eine „1,3-Dipolare Cycloaddition“<sup>[2]</sup> der Nitrogruppe im elektronischen Grundzustand – bis jetzt nicht beobachten<sup>[2, 3]</sup>.

Wir finden, daß diese thermische 1,3-Cycloaddition eintritt, wenn die Olefinkomponente wie (*Z,E*)-1,5-Cyclooctadien (2) stark gespannt ist<sup>[4]</sup> und die Nitrokomponente ein mit weiteren



[\*] Dr. J. Leitich

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Stiftstraße 34–36, 4330 Mülheim/Ruhr

elektronenziehenden Resten substituiertes Nitrobenzol (*1*) ist. (*1*) und (*2*) bilden bei Raumtemperatur (RT) in einem bis einigen Tagen glatt die Addukte (*3a*) bis (*3d*).

Die Reaktionen laufen im Dunkeln oder im Tageslicht gleich schnell und in verschiedenen Lösungsmitteln ähnlich schnell ab. Der sterische Verlauf ist einheitlich: Katalytische Hydrierung des rohen Reaktionsgemisches aus (1b) und (2) liefert neben *trans*-1,2-Cyclooctandiol weniger als 0.3 % des *cis*-Isomers (GC).

Die Struktur der Addukte (3) folgt aus CHNO-Analyse, Molgewicht, IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren<sup>[1]</sup> sowie insbesondere aus der unvollständigen Hydrierung von (3b) in Essigester mit Pd/C, die (*Z*)-5-Cycloocten-*trans*-1,2-diol und 4-Nitroanilin ergibt.

Die Bildung des Addukts (3e) aus unsubstituiertem Nitrobenzol (1e) und (2) kann eben noch mit der Dimerisierung von (2)<sup>[5]</sup> konkurrieren (NMR), während mit 1-Methoxy-4-nitrobenzol oder CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (als Lösungsmittel) und (2) jede Adduktbildung ausbleibt.

Die bimolekularen Bildungsgeschwindigkeiten ( $1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 10^6$ ; Acetonitril, 25°C) von (3b) (82) und (3a) (7.3) führen [bezogen auf diejenige von (3e) (0.65)] bei der Hammett-Korrelation mit den  $\sigma_p$ -Werten<sup>[6]</sup> zu einem ähnlichen  $\rho$ -Wert (2.2), wie er sich bei (3c) (43) und (3d) (150) mit den  $\sigma_m$ -Werten ergibt (2.4); mit den  $\sigma'_p$ -Werten erhält man dagegen 1.4. Dies zeigt, daß für die Addition mehr der Elektronenmangel an der reagierenden Nitrogruppe maßgebend ist und weniger die Mesomerie zwischen dem sich durch die Addition ausbildenden freien Elektronenpaar am Stickstoff und einem ( $-M$ )-Substituenten am Benzolring. Mit (E)-Cycloocten reagiert (1b) ca. 400mal langsamer als mit (2), entsprechend einer  $\Delta G^*$ -Differenz von 3.5 kcal/mol. Diese ist also nur ein kleiner Teil der Reaktionswärmendifferenz von ca. 12 kcal/mol<sup>[14]</sup>, woraus zu erkennen ist, daß der Übergangszustand für die Addition den Ausgangskomponenten ähnlicher sein muß als dem Addukt.

Die Addukte (3) sind in aprotonischen Lösungsmitteln bei RT einige Tage stabil, zersetzen sich jedoch in protonischen (Methanol) rasch. Kristallines (3a) und (3b) sind bei RT unbegrenzt haltbar. Die elektronenziehenden Substituenten beschleunigen somit die Addition und stabilisieren das Addukt.

*2-(p-Nitrophenyl)-3a,9a-trans-6,7-cis-3a,4,5,8,9,9a-hexahydrocycloocta[c] [1,3,2]dioxazol (3b)*<sup>[7]</sup>

1 g (2) und 1.55 g (1b) läßt man in 18 ml Tetrahydrofuran gelöst 2 Tage bei RT stehen. Die blaßgelbe Lösung wird orange. Abziehen des Lösungsmittels bei RT, Versetzen des Rückstandes mit 10 ml Chloroform (wobei sich nicht alles löst), Zufügen von 10 ml Pentan, Abkühlen auf -70°C, Wiedererwärmung auf RT und promptes Absaugen ergeben 0.12 g unverändertes (1b). Aus der Mutterlauge erhält man nach Zufügen von 40 ml Pentan, Kristallisation bei -70°C und Absaugen in der Kälte 1.64 g rohes (3b) [mit 7 Gew.-% (1b)]. Dieses wird in erwärmtem Pentan gelöst, von wenig orangem amorphem Ungelösten filtriert und bei -70°C wieder auskristallisiert. Von den Kristallen wird bei 50°C/0.1 Torr restliches (1b) absublimiert. Erneutes Lösen in Pentan, Filtrieren und Kristallisieren liefert reines (3b), gelblichweiße Kristalle,  $F_p = 101^\circ\text{C}$  (Zers.), UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 306$  ( $\varepsilon = 8900$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 1.1\text{--}1.9$  (m, 2H), 2.0–2.5 (m, 6H), 4.2 (br. AA' in AA'XX'-System, 2H), 5.65 (m, 2H), 7.45 u. 8.2 (AA'BB'-System, 4H). An den üblichen chromatographischen Adsorbentien tritt Zersetzung ein.

Analog erhält man aus 1 g (2) und 2.37 g (1a) in 20 ml Tetrahydrofuran nach 5 Tagen 1.25 g rohes (3a) [mit 18 Gew.-% (1a)]. Analoge Reinigung liefert reines (3a), farblose

Kristalle, Fp = 98 °C (Zers.), UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\text{max}} = 266$  (ε = 13 200).

Eingegangen am 15. März 1976 [Z 440]

### CAS-Registry-Nummern:

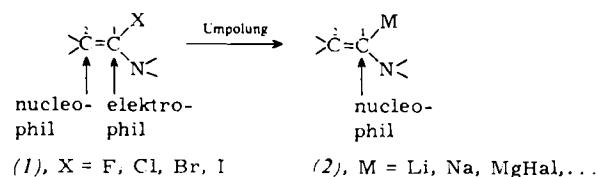
(1a): 619-72-7 / (1b): 100-25-4 / (1c): 99-65-0 / (1d): 2702-58-1 /  
 (1e): 98-95-3 / (2): 5259-71-2 / (3a): 58919-56-5 / (3b): 58919-57-6 /  
 (3c): 58919-58-7 / (3d): 58919-59-8 / (3e): 58919-60-1.

- [1] *J. L. Charlton, C. C. Liao u. P. deMayo*, J. Am. Chem. Soc. 93, 2463 (1971).
  - [2] *R. Huisgen*, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 565 (1963).
  - [3] Intramolekulare 1,3-Dipolare Cycloaddition einer Nitrogruppe an einen anderen 1,3-Dipol: *R. Grashey*, Angew. Chem. 74, 155 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 158 (1962).
  - [4] Als Maß für die „Additionsspannung“ kann die Differenz  $\Delta$  zwischen den Reaktionswärmen folgender Diels-Alder-Additionen dienen: Cyclopentadien + fragliche  $C=C$ -Doppelbindung und Cyclopentadien + ungespannte Doppelbindung in (*E*)-2-Buten. Für (2) bzw. (*E*)-Cycloocten beträgt  $\Delta = 17.5$  bzw.  $-5.6$  kcal/mol (*E. Koch, B. Stilkrieg u. J. Leitich*, unveröffentlichte Versuche). Vgl. auch: *R. B. Turner, B. J. Mallon, M. Tichy, W. von E. Doering, W. R. Roth u. G. Schröder*, J. Am. Chem. Soc. 95, 8605 (1973).
  - [5] *K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn u. J. Schneider*, Justus Liebigs Ann. Chem. 589, 122 (1954); *J. Leitich*, Angew. Chem. 81, 929 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 909 (1969).
  - [6] *H. H. Jaffe*, Chem. Rev. 53, 191 (1953).
  - [7] Der Autor dankt Frl. U. Hackstein für ihre Mitarbeit.

## **$\alpha$ -Metallierte Enamine<sup>[\*\*]</sup>**

Von Chantal Wiaux-Zamar, Jean-Paul Dejonghe, Léon Ghosez,  
J. F. Normant und J. Villieras<sup>[\*]</sup>

$\alpha$ -Halogenierte Enamine (1)<sup>[1]</sup> reagieren an C-1 als Elektrophile und an C-2 als Nucleophile. Im Prinzip kann eine „Umpolung“ von C-1 dadurch erreicht werden, daß die C-Halogen-Verbindung in eine C-Metall-Bindung überführt wird. Die Organometall-Verbindungen (2) sind demnach als Äquivalente von Acyl-Anionen anzusehen<sup>[2]</sup>.



Zur Prüfung der Reaktionen von (2) wurden die thermisch beständigen  $\alpha$ -Chlorenamine (1a)–(1c) mit Metallen und danach mit D<sub>2</sub>O umgesetzt (Tabelle 1). Die Reaktionsmischungen wurden gas-flüssigkeits-chromatographisch und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. In unabhängigen Versuchen trennten und reinigten wir die Produkte (3) und (4) und identifizierten sie spektroskopisch oder durch Vergleich mit authentischem Material. Die Diene (4a) und (4b) ließen sich leicht zum  $\alpha$ -Diketon (6) hydrolysern.

[\*] Dr. C. Wiaux-Zamar, Lic. J. P. Dejonghe und Prof. Dr. L. Ghosez  
[+]

Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse, Université de Louvain

Place L. Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

Prof. Dr. J. F. Normant und Dr. J. Villieras

Laboratoire de Chimie des Organoéléments et Laboratoire de Synthèse Organique, Université Paris VI (Frankreich)

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Institut pour l'Encouragement de la Recherche dans l'Industrie et l'Agriculture und vom Fonds de la Recherche Fondamentale Collective unterstützt.