

Ekkehard Winterfeldt, Dieter Schumann und Hans-Joachim Dillinger

Additionen an die Dreifachbindung, XI¹⁾

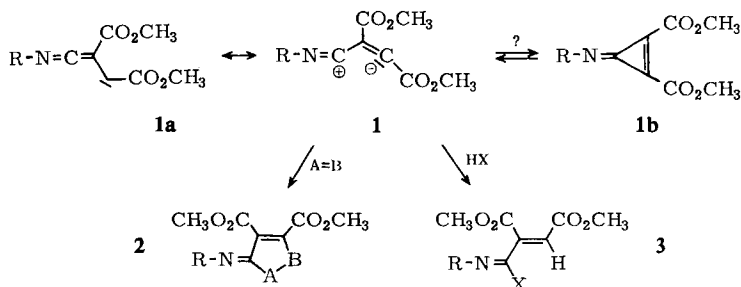
Struktur und Reaktionen des 2:1-Adduktes aus Acetylendicarbonester und Isonitrilen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 4. November 1968)

Das unpolare 2:1-Addukt von Acetylendicarbonester und Isonitrilen wird als ein Abfangprodukt des Primär-Dipols **1** mit der Carbonyldoppelbindung eines zweiten Estermoleküls erkannt (**4**). Im Zuge der chemischen Umwandlungen dieses Furanderivats läßt sich ein stabiles Ketenimin (**13**) isolieren und charakterisieren.

Aus einer großen Zahl von Reaktionen²⁾, speziell aus der näher von *Ugi* untersuchten Umsetzung mit Imoniums Salzen, geht hervor, daß Isonitrile als nucleophile Reaktionspartner wirksam werden können. Setzt man das Isonitril mit der acceptorsubstituierten Dreifachbindung des Acetylendicarbonesters um, so wäre mit dem primären 1,3-Dipol **1** zu rechnen.



Dieser Dipol schien uns aus den verschiedensten Gründen interessant. Erstens stellt er die ringoffene dipolare Form eines Cyclopropenonimins (**1b**) dar, zum anderen könnte das Verhalten durch die Carben-Grenzform **1a** geprägt sein, die, ähnlich wie bei thermischen Additionen kürzlich demonstriert¹⁾, zu Cyclopropenen und Cyclopropanen führen könnte. Außerdem würde in normaler Abfangreaktion mit ungesättigten Systemen ein Weg zu fünfgliedrigen Ringen (**2**) offenstehen³⁾, während schließlich in Gegenwart von Nucleophilen Amide bzw. Amidderivate vom Typ **3** gebildet werden sollten. Über die Realisierung der beiden letzten Möglichkeiten soll in dieser Mitteilung berichtet werden.

¹⁾ X. Mittel.: *E. Winterfeldt* und *G. Giesler*, *Chem. Ber.* **101**, 4022 (1968).

²⁾ *I. Ugi*, *Angew. Chem.* **74**, 9 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* **1**, 8 (1962).

³⁾ *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **75**, 604, 742 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 565, 633 (1963).

Vorversuche mit kontinuierlicher dünn-schichtchromatographischer Kontrolle zeigten, daß die Reaktion sehr stark von den Bedingungen—Solvens, Konzentrationsverhältnisse, Temperatur, Qualität des Isonitrils, usw. — abhängig ist. So erhielt man beispielsweise mit auf dem „Pyridin-Phosphoroxchlorid-Weg“⁴⁾ dargestelltem Isonitril, das stets noch geringe Mengen Pyridin enthielt, ein komplexeres Substanzgemisch als mit auf dem „Phosgen-Weg“⁴⁾ dargestelltem Ausgangsmaterial⁵⁾. Die Abhängigkeit vom Isonitril zeigt sich in der relativ raschen Bildung eines 3:2-Adduktes bei Verwendung von Cyclohexylisonitril — das auch bereits in anderen Arbeitskreisen isoliert worden ist⁶⁾ und dessen Konstitution noch nicht völlig gesichert ist —, während bei Verwendung von tert.-Butylisonitril ein solches einheitliches, spontan kristallisierendes Produkt nicht isoliert wird. Auch zeigt die dünn-schichtchromatographische Analyse eine völlig verschiedene Produktzusammensetzung. Aus dem obigen 2:3-Verhältnis von Isonitril zu Ester (Summenformel bestätigt durch hochauflösende Massenspektroskopie) kann der Schluß gezogen werden, daß der Primärkomplex in diesem Falle offenbar undurchsichtig weiterreagiert hat. Um die Reaktivität des 1:1-Adduktes sterisch zu dämpfen, sind wir zu tert.-Butylisonitril übergegangen.

So fällt dann auch bei der Umsetzung des tert.-Butylisonitrils mit dem Diester in Äther bei 0° kein kristallines Addukt aus, doch zeigt die dünn-schichtchromatographische Analyse 6 bis 7 Substanzen in größerer Menge⁷⁾. Es wurde nie bis zum völligen Verschwinden des Ausgangsmaterials umgesetzt, um auch sehr instabile Zwischenprodukte zu fassen, so daß die bei einigen Substanzen recht niedrigen Ausbeuten irrelevant sind.

Die chromatographische Trennung der Substanzen liefert in den unpolaren Fraktionen eine ölige, einheitliche Verbindung, die sich durch Destillation im Hochvakuum reinigen läßt und ein sehr einfaches NMR-Spektrum zeigt⁸⁾. Drei OCH₃-Signale liegen im Bereich von τ 6.06 bis 6.16 [9], während ein viertes deutlich abgesetzt bei τ 6.39 [3] registriert wird. Außerdem tritt ein 9-Protonensignal bei τ 8.7 auf, das offenbar eine tert.-Butylgruppe repräsentiert. Demnach sollte ein 1:2-Addukt der Summenformel C₁₇H₂₁NO₈ vorliegen, und diese Annahme wird durch das Massenspektrum (s.u.) und die Elementaranalyse bestätigt. Im IR-Spektrum ist neben Carbonyl- und Ätherbanden vor allem eine ausgeprägte CC-Dreifachschwingung bei 2260/cm zu beobachten, deren hohe Intensität auf Konjugation mit einer Carbonylgruppe deutet. Nimmt man das UV-Spektrum mit einer Absorption von 256 m μ hinzu und die Tatsache, daß die Verbindung aus dem Primärkomplex **1** hervorgehen sollte, so bietet sich die Konstitution **4a** an.

4) I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer und K. Offermann, *Angew. Chem.* **77**, 492 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 419 (1965).

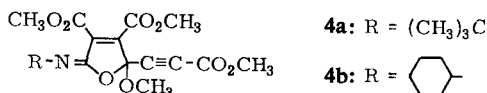
5) Den *Farbenfabriken Bayer*, Leverkusen, sind wir für großzügige Überlassung von Cyclohexyl- und tert.-Butylisonitril sehr dankbar.

6) R. Huisgen und M. V. George, Privatmitteilung.

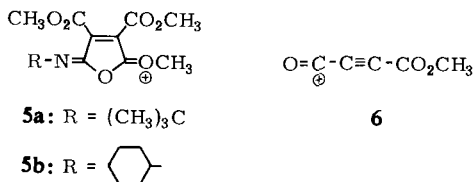
7) Eine davon entspricht in Summenformel und spektralen Daten dem 2:3-Addukt aus Cyclohexylisonitril, jedoch bildet sie sich hier in sehr viel kleinerer Menge.

8) Die NMR-Spektren in Deuteriochloroform wurden mit dem Varian HA 100 vermessen. Tetramethylsilan diente als innerer Standard, in Klammern die elektronisch integrierten Protonenzahlen.

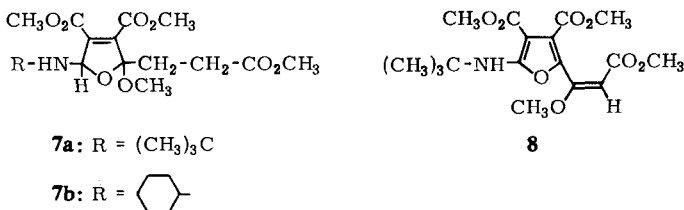
Nachdem diese Substanz charakterisiert und ihre Eigenschaften bekannt waren, konnte ein völlig analoges Produkt auch aus den Mutterlaugen des kristallinen 2:3-Adduktes aus Cyclohexylisocyanid abgetrennt werden (**4b**).



Die Hauptfragmente des Massenspektrums⁹⁾ zeigen in beiden Fällen den Verlust der Gruppierung $-\text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}_2\text{CH}_3$ an, und zwar bei 284 ME (**5a**) und 310 ME (**5b**). Neben weiteren Fragmentierungen (Verlust von CH_3 , OCH_3 , HOCH_3 und Isobutylen bzw. Cyclohexen) tritt in beiden Fällen ein Fragment bei 111 ME (**6**) auf.



Um die aus den spektralen Daten und der Bildungsmöglichkeit nahegelegte Struktur **4** durch chemische Umwandlungen zu belegen, wurde zunächst unter verschiedenen Bedingungen hydriert. Mit Platinkatalysator in Essigester bildete sich glatt das Hexahydroprodukt **7**.



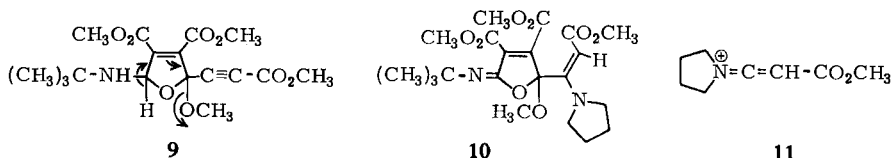
Die Elementarzusammensetzung geht aus dem um sechs Masseneinheiten angestiegenen Peak des Molekül-Ions hervor, und es treten in den Massenspektren von **7a** und **7b** intensive Spitzen bei 242, 182, 155 und 95 ME auf, die also durch Fragmente hervorgerufen werden, die den Aminteil nicht mehr enthalten. So wird das Fragment bei 242 ME durch Verlust der Aminkomponente und einer Estergruppe gebildet und geht einerseits durch Abspaltung der gesättigten Seitenkette in 155 ME über, während andererseits Verlust einer weiteren Estergruppe zu 182 ME führt. Das Kernresonanzspektrum mit Multipletts bei τ 6.8 [2] und 7.4 [2], einem Singulett bei τ 5.35 [1] für **7a** und 5.36 [1] für **7b** belegt ebenfalls diese Struktur.

Einen recht interessanten Verlauf nimmt die Hydrierung von **4a** mit Lindlar-Katalysator, die nicht unter primärer Hydrierung der Dreifachbindung verläuft — wie es geplant war —, sondern u. a. nach Hydrierung der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung unter Aromatisierung zum Furan (s. **9**) und Addition des abgespaltenen Methanols an die Dreifachbindung **8** liefert.

⁹⁾ Aufgenommen mit dem MS 9 bei 150–200° und 70 eV.

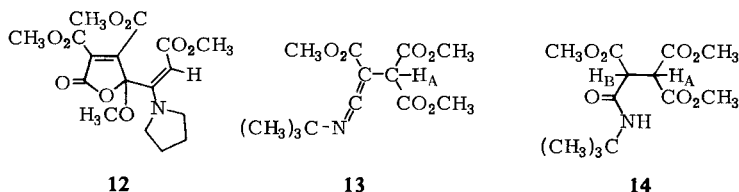
Wichtige Belege für die Struktur sind neben der Elementarzusammensetzung (Hochauflösung des Molekül-Ion-Peaks) das langwellige UV-Spektrum mit Absorptionsmaxima bei 395, 320 und 224 m μ , wie es für die in **8** vorliegende Donator-Acceptor-Situation zu erwarten ist. Auch das IR-Spektrum spricht für **8** (s. exper. Teil), erwähnt sei hier nur die für Furane typische Bande bei 1560/cm sowie das Fehlen der Bande für eine CC-Dreifachbindung. Statt dessen tritt jetzt im NMR-Spektrum ein scharfes Singulett bei τ 4.72 [1] auf, dessen Lage für Enoläther dieser Art typisch ist¹⁰.

Klar demonstriert wird die acceptor-substituierte Dreifachbindung in **4** durch die in Äther glatt erfolgende Addition von Pyrrolidin zum kristallinen Addukt **10**.

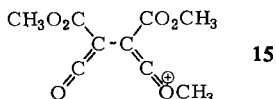


Die UV-Absorption bei 297 m μ , eine IR-Bande bei 1590/cm und ein Singulett bei τ 5.40 [1] im NMR-Spektrum belegen das vinyloge Urethan-System. Der base peak erscheint im Massenspektrum bei 154 ME (**11**).

Die hohe Hydrolyseempfindlichkeit von **10** ist ebenso lästig wie aufschlußreich, liefert sie doch die entscheidenden Argumente für die Fünfring-Komponente von **10** bzw. **4**. Schon beim Entwickeln der Dünnschichtplatte geht die einheitliche (NMR!) kristalline Verbindung in mehrere Hydrolyseprodukte über. Führt man diese Reaktion durch Rühren mit feuchtem Kieselgel präparativ durch, so lassen sich bei der anschließenden Chromatographie die drei Substanzen **12**, **13** und **14** rein isolieren.



12 wird dabei durch einfache Hydrolyse der Imingruppierung gebildet. Die Elementarzusammensetzung ergibt sich aus dem Massenspektrum, in dem wieder der base peak bei 154 ME (**11**) angetroffen wird. Aus diesem Befund sowie der IR-Bande bei 1590/cm und dem UV-Maximum bei 290 m μ gibt sich wieder die unveränderte vinyloge Urethanstruktur zu erkennen. Eine neue IR-Bande bei 1755/cm steht mit der Butenolidgruppierung im Einklang, die außerdem eine Bestätigung in dem Ringöffnungsfragment **15** bei 213 ME findet.

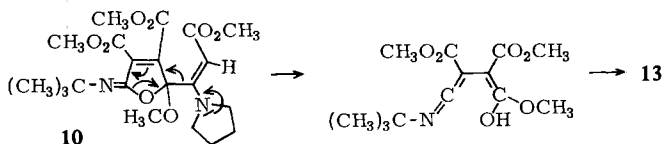


¹⁰) E. Winterfeldt und H. Preuss, Chem. Ber. **99**, 450 (1966).

Das interessanteste Produkt dieser Serie ist jedoch das ölige Ketenimin **13**, dessen Struktur vor allem aus der intensiven IR-Bande bei 2060/cm und einem UV-Maximum bei 247 m μ ablesbar ist. Das erste stabile Ketenimin dieser Art, das kürzlich von *Woodward* und *Woodman*^[1] isoliert wurde – übrigens auch eine tert.-Butylverbindung –, zeigt ganz analoge Daten (UV: 253 m μ , IR: 2055/cm). Der hochaufgelöste Peak des Molekül-Ions belegt die Summenformel C₁₃H₁₉NO₆, ansonsten ist das Massenspektrum geprägt durch den successiven Verlust von Isobutylen (M⁺–56) und einer Estergruppe, der zum base peak bei 170 ME führt. Die übrigen intensiven Spitzen bei 138, 165 und 197 ME sind alle durch Abspaltung von Methanol aus diesen beiden Schlüsselfragmenten zu verstehen. Im NMR-Spektrum erkennt man in Übereinstimmung mit der Formulierung **13** neben der tert.-Butylresonanz bei τ 8.57 [9] und einem Singulett für 3 OCH₃-Gruppen bei τ 6.28 [9] noch ein scharfes Signal für das Proton H_A bei τ 5.74 [1].

Die dritte bei dieser Trennung isolierte Verbindung **14** kann auch durch Wasseraddition an das Ketenimin erhalten werden, und da sie die typischen Banden für ein sekundäres Amid bei 3400, 1690 und 1530/cm zeigt und außerdem im NMR-Spektrum neben 3 OCH₃- und einem tert.-Butylsignal die beiden Protonen H_A und H_B als AB-Quartett mit einer Kopplungskonstante von 10 Hz bei τ 6.65 [1] und 5.72 [1] (ohne Zuordnung) auftreten, kann es an der Struktur **14** keine Zweifel geben. Die Hochauflösung des Molekül-Ion-Peaks im Massenspektrum liefert die erwartete Summenformel C₁₃H₂₁NO₇ sowie als intensivste Spitzen die evtl. durch den Verlust der Aminfunktion und einer bzw. zwei Estergruppen sich bildenden Fragmente bei 171 und 113 ME.

Die Bildung des für die Strukturermittlung von **4** wichtigen Ketenimins **13** kann durch eine Retroaldolkondensation im Sinne der angegebenen Pfeile verstanden werden, und **13** enthält somit die gesamte cyclische Komponente der Verbindung **10**.

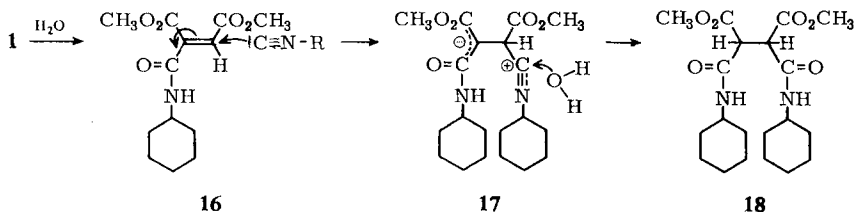


Eine Verbindung, die ebenfalls die typischen spektralen Merkmale eines solchen stabilisiertes Keteniminsystems aufweist, und bei der es sich offensichtlich um ein symmetrisches Bis-ketenimin der Summenformel C₂₈H₃₆N₂O₁₂ handelt, also um ein 3:2-Addukt aus Diester und Isonitril, wird aus den polaren Anteilen dieser Ansätze kristallin erhalten. Zur Strukturklärung dieser Verbindung und zweier ebenfalls dabei isolierter Folgesubstanzen werden jedoch noch chemische Belege für die aus den Spektren nahegelegten Konstitutionen erarbeitet.

Der Abfang des Primärdipols **1** durch ein Nucleophil – in diesem Falle Wasser – läßt sich durch Umsetzung von Cyclohexylisonitril mit Acetylendicarbonester in feuchtem Äther demonstrieren. Es wird eine sehr schwerlösliche kristalline Verbindung der Summenformel C₂₀H₃₂N₂O₆ isoliert, deren einfache und symmetrische

[1] R. B. Woodward und D. J. Woodman, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3169 (1966); **90**, 1371 (1968).

Struktur **18** schon aus dem IR-Spektrum hervorgeht, das als wesentliche Banden die Absorption der Estergruppen bei 1750/cm und die der sek. Amidgruppen bei 3300, 1660 und 1560/cm zeigt.



Nachdem **1** unter Aufnahme von Wasser in **16** übergegangen ist, reagiert offenbar die acceptor-substituierte Doppelbindung dieses Zwischenproduktes erneut mit Isonitril und Wasser unter Ausbildung von **18**.

Für wichtige finanzielle Hilfe danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*. Unser Dank gilt außerdem Professor Dr. *F. Bohlmann* für die Förderung der Untersuchung und Diskussion der Ergebnisse.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman IR 9-Spektrophotometer und die UV-Spektren mit dem Beckman DK 1 gemessen. Die Schmelzpunkte ermittelte man mit dem Leitz-Heiztischmikroskop, und die Destillationen wurden im Kugelrohr durchgeführt. Die angegebenen Temperaturen sind Badtemperaturen. Alle Molekulargewichte ermittelte man massenspektrometrisch. Die Analysen verdanken wir der Mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Institutes der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Frau Dr. *U. Faass*.

1) Umsetzung von Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit Isonitrilen

a) *tert.-Butylisonitril*: 19.5 ccm Acetylendicarbonester in 160 ccm absol. Äther versetzte man bei 0° unter Rühren mit einer Lösung von 6 ccm *tert.-Butylisonitril* in 50 ccm absol. Äther, rührte noch 5 Stdn. bei 0° und ließ dann 48 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Man destillierte den Äther i. Vak. ab, danach den überschüssigen Acetylendicarbonester am Kugelrohr (Hochvak., Temp. nicht über 80°) und chromatographierte den Rückstand an der dreißigfachen Menge Kieselgel. Nach einem unpolaren Vorlauf (überwiegend unumgesetzter Acetylendicarbonester) eluierte man mit Petroläther/40% Äther 3.5 g (18%) *5-tert.-Butylimino-2-methoxy-2-methoxycarbonyläthiny-3,4-bis-methoxycarbonyl-2,5-dihydro-furan (4a)*, Sdp_{0.001} 150°.

UV (Äther): λ_{max} 256 m μ ($\epsilon = 11500$).

IR (CCl₄): ν C=C 2260, C=O 1750, 1700, C—O—C 1045/cm.

NMR (CDCl₃): OCH₃ s τ 6.06 [3], 6.12 [3], 6.16 [3], 6.39 [3], (CH₃)₃C s 8.70 [9].

MS: M⁺ ν 367 ME (1%), 352 (100%), 336 (14%), 320 (81%), 284 (10%), 260 (15%), 111 (17%).

C₁₇H₂₁NO₈ (367.1) Ber. C 55.58 H 5.76 N 3.81

Gef. C 55.43 H 5.65 N 4.02 Mol.-Gew. 367.1267 (Ber. 367.1263)

b) *Cyclohexylisonitril*: Ganz analog gewann und reinigte man das entsprechende 2:1-Addukt *5-Cyclohexylimino-2-methoxy-2-methoxycarbonyläthiny-3.4-bis-methoxycarbonyl-2.5-dihydro-furan (4b)*. Ausb. 15%, Sdp._{0.001} 170°.

UV (Äther): λ_{\max} 258 m μ ($\epsilon = 11500$).

IR (CCl₄): $\text{C}\equiv\text{C}$ — 2260, C=O 1750, 1700, C—O—C 1050, 1090, 1140/cm.

NMR (CDCl₃): OCH₃ s τ 6.08 [3], 6.15 [3], 6.19 [3], 6.43 [3], Cyclohexylprotonen m 8.43 [10].

MS: M⁺ = 393 ME (4%), 262 (14%), 261 (13%), 234 (8%), 310 (9%), 304 (8%), 248 (10%), 209 (20%), 111 (21%), 296 (100%).

C₁₉H₂₃NO₈ (393.1) Ber. C 58.10 H 5.89 N 3.56

Gef. C 58.01 H 5.95 N 3.56 Mol.-Gew. 393.1435 (Ber. 393.1424)

2) *Hydrierung*: Durch katalytische Hydrierung (*PtO₂*) in Essigester wurden **4a** und **b** in die öligen Hexahydroderivate **7a** und **7b** übergeführt (Ausb. etwa 80%) und durch rasche Destillation i. Hochvak. gereinigt, Sdp._{0.001} 180°.

5-tert.-Butylamino-2-methoxy-2-[2-methoxycarbonyl-äthyl]-3.4-bis-methoxycarbonyl-2.5-dihydro-furan (7a)

UV (Methanol): λ_{\max} 242 m μ ($\epsilon = 9000$).

IR (CCl₄): NH 3360, C=O 1750, 1690/cm.

NMR (CDCl₃): NH τ 2.2 [1] breit, tert. Proton s 5.35 [1], OCH₃ s 6.24, 6.28, 6.31 [12], —CH₂— m 6.8 [2], 7.4 [2], (CH₃)₃C s 8.63 [9].

MS: M⁺ = 373 ME (8%), 356 (6%), 342 (10%), 242 (100%), 210 (12%), 182 (50%), 181 (23%), 173 (30%), 155 (27%), 153 (15%), 131 (28%), 123 (16%), 95 (40%).

C₁₇H₂₇NO₈ (373.3) Gef. 373.3

5-Cyclohexylamino-2-methoxy-2-[2-methoxycarbonyl-äthyl]-3.4-bis-methoxycarbonyl-2.5-dihydro-furan (7b)

UV (Äther): λ_{\max} 242 m μ ($\epsilon = 10000$).

IR (CCl₄): NH 3400, C=O 1740, 1690/cm.

NMR (CDCl₃): NH τ 2.4 [1] breit, tert. Proton s 5.36 [1], OCH₃ s 6.28, 6.32, 6.33 [12], —CH₂— m 6.8 [2], 7.4 [2], Cyclohexylprotonen m 8.6 [10].

MS: M⁺ = 399 ME (4%), 368 (7%), 242 (100%), 182 (28%), 181 (16%), 155 (15%), 153 (11%), 123 (11%), 95 (25%).

C₁₉H₂₉NO₈ (399.2) Ber. 399.1893 Gef. 399.1885

Hydriert man die tert.-Butylverbindung **4a** unter Zusatz von *Lindlar-Katalysator*, so läßt sich nach Aufnahme von einem Moläquiv. *Wasserstoff* als unpolarste Verbindung bei der Chromatographie der Reaktionsprodukte mit Petroläther/30% Äther *5-tert.-Butylamino-2-[1-methoxy-2-methoxycarbonyl-vinyl]-3.4-bis-methoxycarbonyl-furan (8)* eluieren (Ausb. etwa 10%), Schmp. 78°.

UV (Methanol): λ_{\max} 224, 320, 395 m μ ($\epsilon = 15300, 16200, 13300$).

IR (CCl₄): C=O 1740, 1705, 1670, C=C 1620, Furan 1560, NH 3300/cm.

NMR (CDCl₃): =CH— s τ 4.72 [1], OCH₃ s 6.16 [3], 6.30 [3], 6.32 [3], 6.34 [3], (CH₃)₃C s 8.46 [9].

MS: M⁺ = 369 ME (100%), 338 (32%), 313 (87%), 298 (100%), 234 (78%), 138 (42%), 111 (26%), 101 (32%).

C₁₇H₂₃NO₈ (369.1) Ber. 369.1423 Gef. 369.1448

3) *Addition von Pyrrolidin*: 2.3 g **4a** in 40 ccm absol. Äther versetzte man bei 0° mit einer Lösung von 0.5 ccm frisch dest. *Pyrrolidin* in 5 ccm absol. Äther, ließ über Nacht stehen und saugte dann die ausgefallenen Kristalle von *5-tert.-Butylimino-2-methoxy-2-[1-pyrrolidino-2-methoxycarbonyl-vinyl]-3,4-bis-methoxycarbonyl-2,5-dihydro-furan* (**10**) ab. Durch Einengen und Kühlen der Mutterlauge wurde eine zweite kristalline Fraktion etwa gleicher Qualität erhalten. Gesamtausb. 940 mg, aus Äther Schmp. 147°. Ausb. 34%.

UV (Äther): λ_{\max} 255, 297 m μ ($\epsilon = 10600, 15000$).

IR (CCl₄): C=O 1705, 1750, C=C 1590, C—O—C 1180, 1050/cm.

NMR (CDCl₃): =CH—s τ 5.40 [1], OCH₃ s 6.14 [3], 6.18 [3], 6.48 [3], 6.76 [3], α -Pyrrolidin-H 6.40—6.75 [4], β -Pyrrolidin-H 8.12 [4], (CH₃)₃C s 8.69 [9].

MS: M⁺ = 438 ME (4%), 423 (2%), 381 (6%), 349 (10%), 307 (11%), 154 (100%).

C₂₁H₃₀N₂O₈ (438.2) Ber. C 57.52 H 6.90 N 6.39

Gef. C 57.73 H 6.95 N 6.66 Mol.-Gew. 438.1996 (Ber. 438.2002)

Hydrolyse: 1.7 g **10** in 200 ccm Äther rührte man nach Zusatz von 80 g feuchtem *Kieselgel* 3 Wochen bei Raumtemp. Die dünn-schichtchromatographische Analyse (*Kieselgel*, Petroläther/60% Äther) zeigt dann die Abwesenheit des Ausgangsmaterials und statt dessen drei Reaktionsprodukte unterschiedlicher Polarität. Das polarste Produkt fällt bereits beim Einengen der Ätherlösung kristallin an (67 mg) und erweist sich als *Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-trimethylester-tert.-butylamid* (**14**) vom Schmp. 97°.

IR (KBr): Amid 3400, 1690, 1530, Ester 1730/cm.

NMR (CDCl₃): Amidproton τ 3.97 [1] breit, tert. Protonen d 5.72 [1] ($J = 10$ Hz), d 6.65 [1] ($J = 10$), OCH₃ s 6.26 [9], (CH₃)₃C s 8.68 [9].

MS: M⁺ = 303 ME (27%), 288 (56%), 272 (21%), 248 (20%), 231 (29%), 216 (35%), 203 (25%), 199 (31%), 184 (64%), 171 (100%), 145 (34%), 113 (82%).

C₁₃H₂₁NO₇ (303.1) Ber. C 51.50 H 6.97 N 4.62

Gef. C 51.01 H 7.01 N 4.54 Mol.-Gew. 303.1356 (Ber. 303.1318)

Durch Destillation des öligen Rückstandes i. Hochvak. erhielt man [*Bis-methoxycarbonyl-methyl]-methoxycarbonyl-keten-tert.-butylimin* (**13**) als farbloses Öl vom Sdp._{0.001} 110°. Ausb. 580 mg (52%).

UV (Äther): λ_{\max} 247 m μ ($\epsilon = 11750$).

IR (CCl₄): Ketenimin 2060, Ester 1740, 1690/cm.

NMR (CCl₄): OCH₃ s τ 6.28 [9], tert. Proton s 5.74 [1], (CH₃)₃C 8.57 [9].

MS: M⁺ 285 ME (40%), 229 (55%), 214 (20%), 198 (45%), 197 (75%), 170 (100%), 165 (55%), 138 (78%).

C₁₃H₁₉NO₆ (285.1) Ber. 285.1212 Gef. 285.1206

Bei der Chromatographie des nicht destillierbaren Öles an *Kieselgel* eluierte man mit Petroläther/60% Äther das ebenfalls ölige *Butenolid 2-Methoxy-5-oxo-2-[1-pyrrolidino-2-methoxycarbonyl-vinyl]-3,4-bis-methoxycarbonyl-2,5-dihydro-furan* (**12**), das sich nicht durch Destillation reinigen ließ. Ausb. etwa 5%.

UV (Äther): λ_{\max} 290 m μ (qualitativ).

IR (CCl₄): *Butenolid* 1755, Ester 1705, C=C 1590, C—O—C 1165/cm.

NMR (CCl₄): =CH— τ 5.66 [1], OCH₃ 6.20 [3], 6.30 [3], 6.48 [3], 6.74 [3], α -Pyrrolidin-H 6.30—6.90 [4], β -Pyrrolidin-H 8.0 [4].

MS: ($M^+ + 1$) 384 ME (5%), 303 (12%), 288 (20%), 213 (65%), 198 (35%), 182 (95%), 181 (100%), 154 (100%), 142 (45%), 123 (41%), 122 (26%), 113 (33%), 95 (63%).

$M^+ + 1$ C₁₇H₂₂NO₉ (384.1) Ber. 384.1294 Gef. 384.1244

Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-1.2-dimethylester-1.2-bis-cyclohexylamid (18): Bei der Umsetzung von *Cyclohexylisocyanid* mit *Acetyldicarbonsäure-dimethylester* (Vorschrift s. unter **4b**) mit nicht völlig wasserfreiem Äther kristallisierte beim Aufarbeiten das *Diamid 18* in etwa 5proz. Ausb., Schmp. 227°.

IR (KBr): CO₂R 1750, sek. Amid 3300, 1660, 1560/cm.

MS: $M^+ =$ 396 ME (25%), 315 (51%), 298 (70%), 270 (55%), 266 (54%), 184 (68%), 171 (36%), 156 (47%), 103 (87%), 98 (100%), 83 (52%).

C₂₀H₃₂N₂O₆ (396.2) Ber. 396.2260 Gef. 396.2258

[507/68]