

Klaus Zabel<sup>1)</sup>, Peter Weyerstahl, Helga Marschall und Friedrich Nerdel †

Fragmentierungsreaktionen an Carbonylverbindungen mit  $\beta$ -ständigen elektronegativen Substituenten, XXI<sup>2)</sup>

## Cyan-cyclobutane aus Tosyloxy-olefinen

Aus der Technischen Universität Berlin, Institut für Organische Chemie

(Eingegangen am 5. November 1971)

Durch *Knoevenagel*-Kondensation mit Malodinitril bzw. Cyanessigester werden aus den  $\beta$ -Tosyloxy-aldehyden **1–3** die Tosyloxy-olefine **6–10** dargestellt. Bei der Umsetzung mit Kaliumalkoholat werden daraus 2-Alkoxy-1.1-dicyan- und -1-alkoxycarbonyl-1-cyan-cyclobutane (**11–17**) erhalten. Die Reaktion mit Borhydriden führt in ebenfalls guter Ausbeute zu 1.1-Dicyan-, 1-Alkoxycarbonyl-1-cyan- und 1-Carbamoyl-1-cyan-cyclobutanen (**19–25**).

### Fragmentation Reactions of Carbonyl Compounds with Electronegative $\beta$ -Substituents, XXI<sup>2)</sup> Cyanocyclobutanes from Tosyloxyolefins

Tosyloxyolefins **6–10** are prepared from the  $\beta$ -tosyloxyaldehydes **1–3** by *Knoevenagel* condensation with malononitrile or ethyl cyanoacetate. Reaction with potassium alkoxide produces 2-alkoxy-1.1-dicyano and -1-cyano-1-alkoxycarbonylcyclobutanes (**11–17**). Reduction with boron hydrides leads to 1.1-dicyano, 1-cyano-1-alkoxycarbonyl and 1-carbamoyl-1-cyanocyclobutanes (**19–25**) in good yields.

Die Reaktion von  $\beta$ -Tosyloxy-aldehyden mit komplexen Hydriden<sup>3)</sup> bzw. Alkoholaten<sup>4)</sup> führte zu Oxetanen bzw. 2-Alkoxy-oxetanen. Beim Übergang vom C=O-zum C=N-Bindungssystem konnte aus einem  $\beta$ -Tosyloxy-aldimin ein 2-Alkoxy-azetidin<sup>5)</sup> isoliert werden. Es schien daher konsequent, auch das entsprechende C=C-System zu untersuchen. Wenn man durch genügende Polarisierung erreichen könnte, daß das der C=O-Gruppe analoge C-Atom hinreichend positiviert ist, sollten auch  $\beta$ -Tosyloxy-olefine analog reagieren.

Die Ausgangssubstanzen **6–10** wurden durch *Knoevenagel*-Kondensation<sup>6)</sup> der bereits bekannten  $\beta$ -Tosyloxy-aldehyde **1–3**<sup>5,7)</sup> mit Malodinitril (**4**) bzw. Cyanessigsäure-äthylester (**5**) dargestellt.

<sup>1)</sup> K. Zabel, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1970.

<sup>2)</sup> XX. Mitteil.: H. Marschall, Chem. Ber. **105**, 541 (1972).

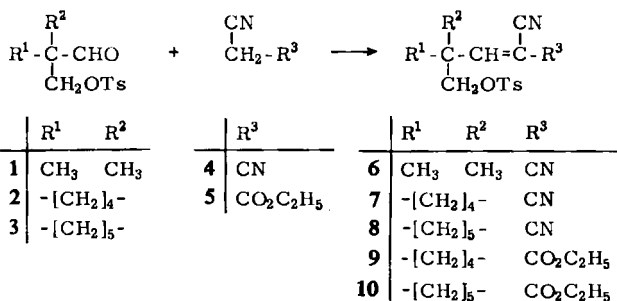
<sup>3)</sup> F. Nerdel, H. Kaminski und D. Frank, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 4973.

<sup>4)</sup> F. Nerdel, D. Frank, H.-J. Lengert und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **101**, 1850 (1968).

<sup>5)</sup> F. Nerdel, P. Weyerstahl und K. Zabel, Chem. Ber. **102**, 1606 (1969).

<sup>6)</sup> A. C. Cope, C. M. Hofmann, C. Wyckhoff und E. Hardenbergh, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3452 (1941).

<sup>7)</sup> F. Nerdel, H. Kaminski und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **102**, 3679 (1969).

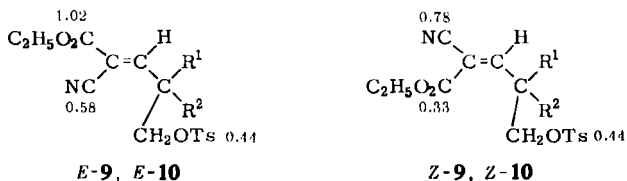


9 und 10 könnten sowohl in der *E*- als auch in der *Z*-Form vorliegen, es wurde jedoch nur ein Isomeres erhalten. Nach *Zabicky*<sup>8)</sup> und *Schwarz*<sup>9)</sup> entstanden bei der Kondensation von aromatischen bzw. aliphatischen Aldehyden mit Cyanessigester jeweils diejenigen Isomeren, in denen Cyan- und Aryl- bzw. Alkyl-Gruppen *cis*-ständig waren. Es war daher zu erwarten, daß auch 9 und 10 in der *E*-Form existieren. Einen Beweis hierfür lieferten die  $\tau$ -Werte der olefinischen Protonen, die sich nach *Pascual*<sup>10)</sup> aus additiven Inkrementen der Substituenten nach folgender Gleichung

$$\delta \text{ (ppm)} = \delta_{\text{Äthylen}} + \sum_i S_i \quad \delta_{\text{Äthylen}} = 5.28 \text{ ppm}$$

$S_i$  = Inkremente der Substituenten

abschätzen ließen. Die Abweichung von den ermittelten Werten sollte maximal 0.3 ppm betragen.



Olefin *E*-Form *Z*-Form

	$\tau$		$\tau$
	gefunden	berechnet	
<b>9</b>	2.36	2.68	3.17
<b>10</b>	2.57	2.68	3.17

Die geschätzten Werte stimmten demnach mit den gefundenen recht gut überein.

1–3 reagierten nicht mit Malonsäure-diäthylester, auch ließ sich 1 weder mit 5 noch mit Nitromethan umsetzen. Versuche, 4-Tosyloxy-3.3-dimethyl-butanon-(2) und Tosyloxy-pivalophenon mit Malodinitril zu kondensieren, mißlangen ebenfalls. Hierfür waren einerseits sterische Gründe (Neopentylstruktur), andererseits die geringere Reaktivität des Malonesters bzw. der Ketone verantwortlich.

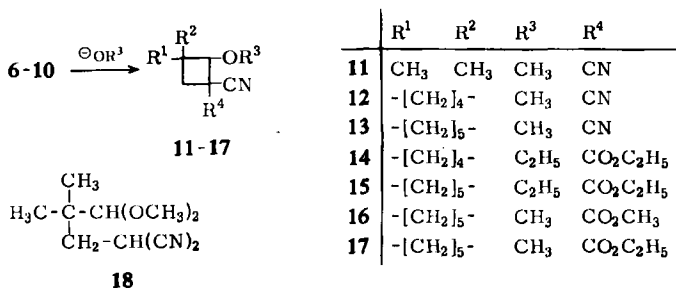
<sup>8)</sup> *J. Zabicky*, J. chem. Soc. [London] **1961**, 683.

<sup>9)</sup> *M. Schwarz*, Chem. Commun. **1969**, 212.

<sup>10)</sup> *C. Pascual, J. Meier und W. Simon*, Helv. chim. Acta **49**, 164 (1966).

### Umsetzung von 6–10 mit Alkoholaten

Bei der Umsetzung der Tosyloxy-olefine 6–8 mit Kaliummethylat in Dioxan wurden die 2-Alkoxy-1,1-dicyan-cyclobutane 11–13 erhalten. 9 und 10 ergaben mit Kaliumäthylat die entsprechenden Cyclobutane 14 und 15. Bei der Reaktion von 10 mit Kaliummethylat wurde neben dem erwarteten Produkt 17 durch Umesterung hauptsächlich 16 gefunden.



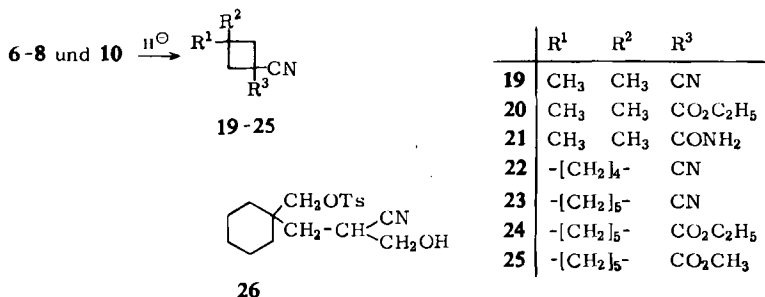
Die Solvolyse von 6 mit KOH in Methanol lieferte neben etwas 11 vor allem das Dicyan-acetal 18, das aus 11 durch Methanolyse hervorging, wie unabhängig bewiesen wurde.

Die Alkoxy-cyclobutan-Derivate 11–17 konnten nur durch vorsichtige Destillation gereinigt werden, beim Versuch der Reinigung durch präparative Gaschromatographie trat Zersetzung ein.

Charakteristisch für alle Alkoxy-cyclobutane 11–13 und 15–17 ist das AB-Spektrum der Methylengruppe im Cyclobutanring bei  $\tau$  7.2–7.9 mit einer Kopplungskonstanten  $J_{AB}$  von 12 Hz. Durch „long range“-Kopplung eines Protons der Methylengruppe mit dem gegenüberliegenden Methinproton neben der Alkoxygruppe ist ein Teil des AB-Spektrums mit 0.8 Hz angespalten.

### Umsetzung von 6–8 und 10 mit komplexen Hydriden

Auch bei der Umsetzung der Tosyloxy-olefine 6–8 und 10 mit Borhydriden wurde ausschließlich Cyclisierung und keinerlei Fragmentierung beobachtet.

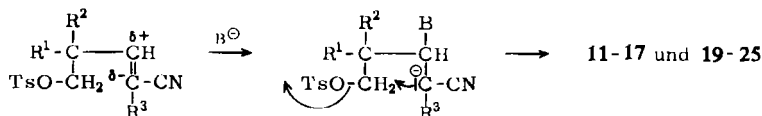


Am eindeutigsten verliefen die Reaktionen mit  $\text{LiBH}_4$  in Tetrahydrofuran. So wurde aus **7** bzw. **8** ausschließlich **22** bzw. **23** erhalten. Wurde überschüssiges  $\text{LiBH}_4$  mit Methanol zersetzt, erhielt man Nebenprodukte; so aus **6** neben dem Hauptprodukt **19** das Alkoxy-cyclobutan **11** und aus **10** neben dem erwarteten Äthylester **24** den Methyl ester **25** sowie das „normale“ Reduktionsprodukt **26**.

$\text{NaBH}_4$  in Dioxan ergab ebenfalls nur ein Produkt, so aus **6** wiederum **19**. In äthanolischer bzw. wäßriger Lösung trat zum Teil Verseifung einer Nitrilgruppe ein, wobei **6** neben **19** den Ester **20** und das Amid **21** lieferte. Aus **8** entstand neben **23** der Ester **24**.

Die Methylengruppen im Cyclobutanring geben sich bei **19** und **22–24** im NMR-Spektrum als Singulett bei  $\tau$  7.34–7.55, bei **20** und **21** als AB-Spektrum bei  $\tau$  7.39 bis 7.66 ( $J_{\text{AB}} = 11$  bzw. 12.5 Hz) zu erkennen.

In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten<sup>4)</sup> kann man annehmen, daß nach Angriff des Nucleophils B ( $\text{OCH}_3^\ominus$ ,  $\text{H}^\ominus$ ) an der polarisierten Doppelbindung eine Vororientierung zum Ring erfolgt und der Tosylatrest durch intramolekulare Substitution verdrängt wird.



## Beschreibung der Versuche

Die IR- und NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in  $\text{CHCl}_3$  bzw.  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen. Die apparative Ausrüstung (IR, NMR, MS) entspricht der der XX. Mitteilung<sup>2)</sup>.

Alle dargestellten Verbindungen wurden dünnschichtchromatographisch oder mit dem Perkin-Elmer-Fraktometer F 6–4 (Golay-Säulen 2 G 27 und 11 G 27) auf Reinheit bzw. Zusammensetzung untersucht.

Dickschichtchromatographische Trennungen (DSC) wurden an Kieselgel (Merck F 254) durchgeführt.

Die Analysen verdanken wir unserer mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Die Tosyloxy-aldehyde **15)**, **2** und **37)** werden nach bekannten Vorschriften hergestellt.

### Darstellung der Tosyloxy-olefine **6–10**

**Allgemeine Vorschrift:** 0.1 Mol **1**, **2** bzw. **3** wird mit 0.1 Mol *Malodinitril* (**4**) oder *Cyanessigsäure-äthylester* (**5**) in Gegenwart von ca. 4 mMol *Piperidin* und ca. 20 mMol *Essigsäure* in Benzol am Wasserabscheider erhitzt, dann mit 10proz. NaCl-Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abziehen des Benzols wird nicht umgesetztes **4** bzw. **5** im Kugelrohr abdestilliert (ca. 70°/0.05 Torr) und der Rückstand aus Äther umkristallisiert.

*4-p-Toluolsulfonyloxy-3,3-dimethyl-1,1-dicyan-buten-(1)* (**6**): Aus **1** und **4**, Ausb. 46%; Schmp. 63.0°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (304.4) Ber. C 59.22 H 5.28 N 9.21 S 10.54  
Gef. C 59.15 H 5.80 N 9.35 S 10.53

IR (KBr): 2227, 1600, 1355, 1195, 1180, 982/cm.

NMR (A-60): 2 CH<sub>3</sub> s τ 8.67, CH<sub>2</sub>OTs s 6.04, CH=C s 2.80.

MS: Molpeak *m/e* 304 (9%), 255 (100%), 92 (78%).

*4-p-Toluolsulfonyloxy-3.3-tetramethylen-1.1-dicyan-buten-(1)* (7): Aus 2 und 4, Ausb. 51%; Schmp. 103.4°.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (330.4) Ber. C 61.80 H 5.49 N 8.48 S 9.70  
Gef. C 61.51 H 5.66 N 7.61 S 9.88

IR: 2240, 1600, 1365, 1190, 1175, 978/cm.

NMR (A-60): -[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>- m τ 8.0–8.5, CH<sub>2</sub>OTs s 5.96, CH=C s 2.68.

*4-p-Toluolsulfonyloxy-3.3-pentamethylen-1.1-dicyan-buten-(1)* (8): Aus 3 und 4, Ausb. 35%; Schmp. 114.5°.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (344.4) Ber. C 62.77 H 5.85 N 8.13 S 9.31  
Gef. C 62.60 H 5.59 N 8.57 S 9.40

IR: 2238, 1600, 1370, 1188, 1175, 980/cm.

NMR (A-60): -[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>- m τ 7.8–8.8, CH<sub>2</sub>OTs s 5.97, CH=C s 3.00.

MS: *m/e* 344 (Molpeak, 1%), 314 (13%), 155 (100%), 91 (61%).

*E-4-p-Toluolsulfonyloxy-3.3-tetramethylen-1-äthoxycarbonyl-1-cyan-buten-(1)* (E-9): Aus 2 und 5, Ausb. 70%, gelbes Öl.

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>5</sub>S (377.5) Ber. C 60.46 H 6.14 N 3.71 S 8.49  
Gef. C 60.30 H 6.21 N 3.44 S 8.65

IR: 2235, 1730, 1620, 1600, 1365, 1190, 1175/cm.

NMR (A-60): CH<sub>3</sub> t τ 8.65 (*J* = 7 Hz), -[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>- m 7.9–8.5, CH<sub>2</sub>OTs s 5.95, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> q 5.68 (*J* = 7 Hz), CH=C s 2.36.

*E-4-p-Toluolsulfonyloxy-3.3-pentamethylen-1-äthoxycarbonyl-1-cyan-buten (1)* (E-10): Aus 3 und 5, Ausb. 71% Rohprodukt. 34.0 g Rohprodukt werden mit 17.0 g *Girard-P-Reagens*<sup>11)</sup>, 30 ccm Eisessig und 150 ccm Äthanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Rein-Ausb. 22.2 g (46%), Schmp. 80.5°.

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>5</sub>S (391.5) Ber. C 61.36 H 6.44 N 3.58 S 8.19  
Gef. C 61.49 H 6.57 N 3.72 S 8.23

IR: 2235, 1730, 1620, 1600, 1365, 1190, 1175, 975/cm.

NMR (A-60): CH<sub>3</sub> t τ 8.62 (*J* = 7 Hz), -[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>- m 7.8–8.8, CH<sub>2</sub>OTs s 5.91, CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> q 5.66 (*J* = 7 Hz), CH=C s 2.57.

*Umsetzung der Tosyloxy-olefine 6–10 mit Kaliummethylat oder -äthylat*

*Allgemeine Vorschrift:* Ein Äquivalent *Kalium* wird in absol. Dioxan „pulverisiert“<sup>12)</sup>, 1 Äquivalent *Methanol* oder *Äthanol* in etwas Dioxan langsam zugetropft, 2–3 Stdn. (*KOCH*<sub>3</sub>) bzw. 8 Stdn. (*KOC*<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) unter Rückfluß erhitzt, zu der Alkoholat-Suspension 1 Mol *Tosyloxy-olefin 6–10* gegeben und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird das Dioxan abdestilliert, Wasser zugegeben, nach Ätherextraktion über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Abziehen des Äthers chromatographiert oder destilliert.

<sup>11)</sup> L. F. Fieser und M. Fieser, Reagents for Organic Synthesis, S. 410, J. Wiley and Sons, Inc., N. Y. 1967.

<sup>12)</sup> E. B. Hershberg und L. F. Fieser, Organic Synthesis, Coll. Vol. 1, 252 (1941).

**2-Methoxy-3.3-dimethyl-1.1-dicyan-cyclobutan (11):** Aus 5.0 g (16 mMol) **6** mit *Kalium-methylat* (aus 0.65 g, 16 mg-Atom, *Kalium* und 0.55 g, 17 mMol, *Methanol*) in 1.5 Stdn., Rohprodukt an 250 g Kieselgel mit Petroläther/Äther (1.5: 1) chromatographiert. Sdp.<sub>0.07</sub> 35–40° (Kugelrohr), Schmp. 22°. Ausb. 1.66 g (61%).

$C_9H_{12}N_2O$  (164.2) Ber. C 65.83 H 7.37 N 17.06 Gef. C 65.30 H 6.92 N 16.21

IR: 2245, 1465, 1370, 1125/cm.

NMR (HA-100):  $CH_3$  s  $\tau$  8.78,  $CH_3$  s 8.71,  $CH_2$  AB-Spektrum 7.61, 7.82 ( $J = 12.5$  Hz, B-Teil mit 0.8 Hz angespalten),  $OCH_3$  s 6.48,  $CHOCH_3$  s 6.01.

MS:  $m/e$  109 (33%), 86 (99%), 71 (100%), 56 (95%), 41 (71%).

**2-Methoxy-3.3-tetramethylen-1.1-dicyan-cyclobutan (12):** Aus 3.1 g (9.4 mMol) **7** mit *Kaliummethylat* (aus 0.39 g, 10 mg-Atom, *Kalium* und 0.32 g, 10 mMol, *Methanol*) in 2 Stdn., Sdp.<sub>0.05</sub> 80° (Kugelrohr), Ausb. 1.19 g (67%).

$C_{11}H_{14}N_2O$  (190.2) Ber. C 69.45 H 7.42 N 14.73 Gef. C 69.55 H 7.36 N 13.47

IR: 2250, 1445, 1360, 1125/cm.

NMR (A-60):  $-[CH_2]_4-$  m  $\tau$  8.1–8.7,  $CH_2$  AB-Spektrum 7.53, 7.72 ( $J = 12.0$  Hz),  $OCH_3$  s 6.46,  $CHOCH_3$  s 5.86.

MS: Molpeak  $m/e$  190, 113 (100%), 98 (57%), 85 (64%), 68 (51%), 52 (37%).

**2-Methoxy-3.3-pentamethylen-1.1-dicyan-cyclobutan (13):** Aus 3.0 g (8.7 mMol) **8** mit *Kaliummethylat* (aus 0.34 g, 8.7 mg-Atom, *Kalium* und 0.28 g, 8.7 mMol, *Methanol*) in 2 Stdn., Sdp.<sub>0.03</sub> 95° (Kugelrohr), Ausb. 0.69 g (39%).

$C_{12}H_{16}N_2O$  (204.3) Ber. C 70.56 H 7.90 N 13.71 Gef. C 70.46 H 7.61 N 13.42

IR: 2250, 1450, 1130, 1110/cm.

NMR (A-60):  $-[CH_2]_5-$  m  $\tau$  8.0–8.9,  $CH_2$  AB-Spektrum 7.50, 7.82 ( $J = 12.5$  Hz, B-Teil mit 0.8 Hz angespalten),  $OCH_3$  s 6.48,  $CHOCH_3$  s 6.03.

MS:  $m/e$  126 (100%), 111 (14%), 97 (35%), 81 (47%), 67 (21%).

**2-Äthoxy-3.3-tetramethylen-1-äthoxycarbonyl-1-cyan-cyclobutan (14):** Aus 2.35 g (6.3 mMol) **9** mit *Kaliumäthylat* (aus 0.245 g, 6.3 mg-Atom, *Kalium* und 0.29 g, 6.3 mMol, *Äthanol*) in 3 Stdn., Sdp.<sub>0.05</sub> 80–100° (Kugelrohr), Ausb. 0.50 g (32%).

$C_{14}H_{21}NO_3$  (251.3) Ber. C 66.98 H 8.41 N 5.57 Gef. C 67.19 H 8.41 N 5.42

IR ( $CCl_4$ ): 2245, 1735, 1445, 1260, 1150, 1110/cm.

NMR (HA-100):  $CH_3$  t  $\tau$  8.69 ( $J = 7$  Hz),  $-[CH_2]_4-$  m 8.0–8.7,  $CH_2$  s 7.79,  $OCH_2CH_3$  ABX<sub>3</sub>-Spektrum t 8.76 ( $J_{AX} = 7$  Hz), 6.38, 6.58 ( $J_{AB} = 9.3$ ,  $J_{AX} = J_{BX} = 7$  Hz),  $CHOC_2H_5$  s 5.90,  $CO_2CH_2$  q 5.73 ( $J = 7$  Hz).

MS:  $m/e$  170 (43%), 142 (27%), 126 (100%), 99 (66%), 81 (70%), 78 (67%).

**2-Äthoxy-3.3-pentamethylen-1-äthoxycarbonyl-1-cyan-cyclobutan (15):** Aus 3.9 g (10 mMol) **10** mit *Kaliumäthylat* (aus 0.46 g, 10 mMol, *Äthanol* und 0.39 g, 10 mg-Atom, *Kalium*) in 3 Stdn., Sdp.<sub>0.04</sub> 110–120° (Kugelrohr), Ausb. 1.49 g (56%).

$C_{15}H_{23}NO_3$  (265.4) Ber. C 68.15 H 8.74 N 5.28 Gef. C 67.10 H 8.67 N 4.87

IR: 2245, 1730, 1445, 1270, 1255/cm.

NMR (HA-100):  $CH_3$  t  $\tau$  8.67 ( $J = 7$  Hz),  $-[CH_2]_5-$  m 8.0–9.0,  $OCH_2CH_3$  ABX<sub>3</sub>-Spektrum t 8.75 ( $J_{AX} = 7$  Hz), 6.38, 6.56 ( $J_{AB} = 9.5$ ,  $J_{AX} = J_{BX} = 7$  Hz),  $CHOC_2H_5$  s 6.08,  $CO_2CH_2$  q 5.72 ( $J = 7$  Hz).

MS:  $m/e$  170 (23%), 141 (100%), 112 (30%), 99 (56%), 82 (89%), 68 (53%), 59 (59%).

*1-Methoxycarbonyl- und 1-Äthoxycarbonyl-2-methoxy-3.3-pentamethylen-1-cyan-cyclobutan (16 und 17) (1 : 1-Gemisch):* Aus 3.91 g (10 mMol) **10** mit *Kaliummethylat* (aus 0.39 g, 10 mg-Atom, *Kalium* und 0.32 g, 10 mMol, *Methanol*) in 2.5 Stdn., Sdp.-<sub>0.02</sub> 130°, Ausb. 1.4 g (57%).

IR: 2240, 1735, 1105/cm.

NMR (HA-100):  $-\text{[CH}_2\text{]}_5-$  m  $\tau$  7.9–9.0 (20),  $\text{CH}_3$  t 7.69 (3,  $J = 7$  Hz),  $\text{CH}_2$  AB-Spektrum 7.77, 7.22 (4,  $J_{AB} = 12$  Hz),  $\text{OCH}_3$  s 6.62 (6),  $\text{CHOCH}_3$  s 6.18 (2),  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  s 6.18 (3),  $\text{CO}_2\text{CH}_2$  q 5.78 (2,  $J = 7$  Hz).

**16** und **17** zersetzen sich beim Versuch einer gaschromatographischen Trennung auf der Säule.

*Umsetzung von 6 mit KOH:* 3.03 g (10 mMol) **6** und 0.56 g (10 mMol) *KOH* werden in 50 ccm absol. *Methanol* 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. 1.86 g Produkt werden an 200 g Kieselgel mit Petroläther/Äther (1.5 : 1) chromatographiert. Als 1. Fraktion werden 371 mg eines Gemisches aus **11** (zu 22% enthalten) und **18** (zu 78% enthalten) eluiert.

*1.1-Dimethoxy-2.2-dimethyl-4.4-dicyan-butan (18)* als 2. Fraktion, Ausb. 1.064 g (54%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  (196.3) Ber. C 61.20 H 8.22 N 14.28 Gef. C 60.62 H 8.10 N 14.28

IR: 2260, 1100, 1070, 1040/cm.

NMR (A-60,  $\text{CCl}_4$ ): 2  $\text{CH}_3$  s  $\tau$  8.97,  $\text{CH}_2$  d 7.97 ( $J = 6.5$  Hz), 2  $\text{OCH}_3$  s 6.49,  $\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$  s 6.13,  $\text{CH}(\text{CN})_2$  t 5.83 ( $J = 6.5$  Hz).

MS: *m/e* 165 (25%), 86 (67%), 75 (100%), 71 (65%), 56 (76%).

**18** durch *Methanolyse* von **11**: 0.3 g **11** ergeben mit 20 ccm *Methanol* nach 15stdg. Kochen unter Rückfluß 292 mg (81%) **18**, Sdp.-<sub>0.01</sub> 80° (Kugelrohr).

*Umsetzung der Tosyloxy-olefine 6–8 und 10 mit Natriumborhydrid oder Lithiumborhydrid*

*Allgemeine Vorschrift:* **6–8** und **10** werden je zu überschüssigem *Natrium-* bzw. *Lithiumborhydrid*, gelöst oder suspendiert im jeweiligen Lösungsmittel, gegeben und 0.25–2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösungsmittel werden abdestilliert, dann wird Wasser zugegeben, mit Äther extrahiert, getrocknet, eingeeengt und destilliert oder über Kieselgel chromatographiert.

*Umsetzung von 6*

1. *Mit Natriumborhydrid in Dioxan*

*3.3-Dimethyl-1.1-dicyan-cyclobutan (19):* Aus 2.7 g (8.9 mMol) **6** und 0.422 g (11.2 mMol)  $\text{NaBH}_4$  in 50 ccm absol. Dioxan in 2 Stdn.; Sdp.-<sub>8</sub> 100° (Kugelrohr), Ausb. 98.0 mg (8%).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$  (134.2) Ber. C 71.61 H 7.51 N 20.88 Gef. C 70.62 H 8.09 N 20.55

IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2250/cm.

NMR (A-60,  $\text{CCl}_4$ ): 2  $\text{CH}_3$  s  $\tau$  8.68, 2  $\text{CH}_2$  s 7.34.

MS: *m/e* 133 (1%), 119 (16%), 92 (12%), 89 (10%), 56 (100%).

Rückstand: 1.8 g **6**.

2. *Mit Natriumborhydrid in Äthanol*

*3.3-Dimethyl-1-äthoxycarbonyl-1-cyan-cyclobutan (20):* Aus 2.7 g (8.9 mMol) **6** und 0.422 g (11.2 mMol)  $\text{NaBH}_4$  in 50 ccm *Äthanol* in 2 Stdn., durch Chromatographie an 250 g Kieselgel mit Petroläther/Äther (1 : 1) im Gemisch mit **19** (21% Anteil nach NMR-Spektrum) als 1. Fraktion (0.406 g) erhalten und durch DSC gereinigt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (181.2) Ber. C 66.27 H 8.34 N 7.72 Gef. C 66.43 H 7.91 N 7.43

IR: 2240, 1725, 1295, 1280/cm.

NMR (A-60): CH<sub>3</sub> s τ 8.67, CH<sub>3</sub> s 8.46, CH<sub>3</sub> t 8.67 ( $J = 7$  Hz), 2 CH<sub>2</sub> AB-Spektrum 7.44, 7.59 ( $J = 11.5$  Hz), CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> q 5.63 ( $J = 7$  Hz).

MS: *m/e* 180 (1%), 152 (1%), 136 (17%), 126 (44%), 108 (53%), 98 (60%), 66 (100%).

3.3-Dimethyl-1-carbamoyl-1-cyan-cyclobutan (**21**) wird als 2. Fraktion erhalten, Ausb. 0.303 g (22%), Schmp. 109–111°.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (152.2) Ber. C 63.15 H 7.95 N 18.39 Gef. C 63.10 H 7.97 N 18.22

IR: 3510, 3400, 2230, 1690, 1585/cm.

NMR (A-60): CH<sub>3</sub> s τ 8.83, CH<sub>3</sub> s 8.62, CH<sub>2</sub> AB-Spektrum 7.36, 7.69 ( $J = 11.5$  Hz), CH<sub>2</sub> AB-Spektrum 7.39, 7.66 ( $J = 12.5$  Hz), NH<sub>2</sub> 3.68 (breit).

0.56 g **6** resultieren als 3. Fraktion.

3. Mit Natriumborhydrid in Wasser/Äthanol: Aus 2.7 g (8.9 mMol) **6** und 0.422 g (11.2 mMol) NaBH<sub>4</sub> in 20 ccm Wasser und 20 ccm Äthanol werden in 48 Stdn. 0.943 g (70%) **21** erhalten, Sdp.<sub>0.03</sub> 50° (Kugelrohr).

4. Mit Natriumborhydrid in THF/Wasser: Aus 2.7 g (8.9 mMol) **6** und 0.422 g (11.2 mMol) NaBH<sub>4</sub> in 30 ccm THF und 20 ccm Wasser werden in 6 Stdn. 120 mg (10%) **19** und 620 mg (46%) **21**, die gegenseitig noch leicht verunreinigt sind, nacheinander bei der Kugelrohrdestillation (etwa 100°/8 Torr) erhalten.

5. Mit Lithiumborhydrid in THF: Aus 2.9 g (9.5 mMol) **6** und 0.3 g (13.8 mMol) LiBH<sub>4</sub> in 50 ccm absol. THF (in 20 Min.) werden nach dem Zersetzen mit Methanol 0.89 g (61%) eines Gemisches aus **19** und **11** (30 : 70 nach dem NMR-Spektrum) erhalten. Sdp.<sub>0.05</sub> 60° (Kugelrohr).

#### Umsetzung von 7

3.3-Tetramethylen-1.1-dicyan-cyclobutan (**22**): Aus 3.06 g (9.3 mMol) **7** und 0.3 g (13.8 mMol) LiBH<sub>4</sub> in 50 ccm absol. THF in 30 Min. Ausb. 0.64 g (43%), Sdp.<sub>0.05</sub> 70° (Kugelrohr); Rückstand 1.39 g **7**.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> (160.2) Ber. C 74.96 H 7.54 N 17.49 Gef. C 74.55 H 7.17 N 17.67

IR (CCl<sub>4</sub>): 2250/cm.

NMR (A-60): -[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>-m τ 8.0–8.7, 2 CH<sub>2</sub> s 7.23.

MS: *m/e* 112 (6%), 98 (6%), 83 (35%), 68 (71%), 29 (100%).

#### Umsetzung von 8

1. Mit Lithiumborhydrid in THF

3.3-Pentamethylen-1.1-dicyan-cyclobutan (**23**): Aus 3.44 g (10 mMol) **8** und 0.3 g (13.8 mMol) LiBH<sub>4</sub> in 50 ccm absol. THF in 20 Min., Sdp.<sub>0.05</sub> 70–110°, Ausb. 0.85 g (49%), Schmp. 47.5°.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (174.2) Ber. C 75.82 H 8.10 N 16.08 Gef. C 74.55 H 8.02 N 15.35

MS: Molpeak *m/e* 174 (1%), 97 (76%), 82 (100%), 68 (50%).

2. Mit Natriumborhydrid in Äthanol: Aus 3.44 g (10 mMol) **8** und 0.56 g (14.8 mMol) NaBH<sub>4</sub> in 50 ccm absol. Äthanol werden in 30 Min. nach anschließender Chromatographie an 200 g Kieselgel mit Petroläther/Äther (1.5 : 1) 0.225 g eines Gemisches aus **23** und **24** (18 : 82 nach dem NMR-Spektrum) als 1. Fraktion sowie in den folgenden Fraktionen 0.762 g eines Gemisches aus Verbindungen unbekannter Konstitution erhalten.

#### Umsetzung von 10

Mit Lithiumborhydrid in THF: 3.91 g (10 mMol) **10** ergeben mit 0.3 g (13.8 mMol) LiBH<sub>4</sub> in 50 ccm absol. THF in 30 Min. nach Zerstören des Borhydrids mit Methanol und Kugelrohrdestillation (Sdp.<sub>0.04</sub> 80–90°) 1.25 g eines Gemischs, das mit dem Perkin-Elmer F-21 (Säule 12 P 37116, Trägergas N<sub>2</sub>, Ofentemp. 170°) getrennt wird.



3.3-Pentamethylen-1-methoxycarbonyl-1-cyan-cyclobutan (**25**) erscheint als 1. Fraktion und ist zu 43% im Gemisch enthalten.

$C_{12}H_{17}NO_2$  (207.3) Ber. C 69.54 H 8.27 N 6.76 Gef. C 69.62 H 7.87 N 6.27

IR ( $CCl_4$ ): 2240, 1750, 1301, 1280, 1215/cm.

NMR (A-60):  $-[CH_2]_5-$  m  $\tau$  8.0–9.0, 2  $CH_2$  s 7.55,  $CO_2CH_3$  s 6.17.

3.3-Pentamethylen-1-äthoxycarbonyl-1-cyan-cyclobutan (**24**) wird als 2. Fraktion isoliert und ist zu 32% im Gemisch enthalten.

$C_{13}H_{19}NO_2$  (221.3) Ber. C 70.56 H 8.65 N 6.33 Gef. C 70.78 H 8.42 N 6.20

IR ( $CCl_4$ ): 2240, 1745, 1300, 1277, 1210/cm.

NMR (A-60):  $-[CH_2]_5-$  m  $\tau$  8.0–9.0,  $CH_3$  t 8.67 ( $J = 7$  Hz), 2  $CH_2$  s 7.55,  $CO_2CH_2$  q 5.71 ( $J = 7$  Hz).

5-p-Toluolsulfonyloxy-4.4-pentamethylen-2-cyan-pentanol-(1) (**26**) wird aus dem Destillatrückstand isoliert. Ausb. 0.98 g (28%), Schmp. 78.5°.

$C_{18}H_{25}NO_4S$  (351.5) Ber. C 61.51 H 7.17 N 3.99 S 9.12

Gef. C 61.42 H 7.20 N 3.96 S 9.29

IR: 3400, 2240, 1600, 1360, 1175/cm.

NMR (A-60):  $-[CH_2]_5-$  m  $\tau$  8.1–9.2,  $CH_2-CH$  ABC-Spektrum (nicht berechenbar) 8.18–8.37,  $CH-CN$ , OH m 7.1–7.8,  $CH_2OH$  m 6.1–6.5,  $CH_2OTs$  s 6.06.

[432/71]