

Enoläther, XI¹⁾

Cycloadditionen von Tetracyanäthylen und Sulfonylisocyanaten an Cyclopropylolefine und Enoläther²⁾

Franz Effenberger* und Ottmar Gerlach³⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

Eingegangen am 26. Juni 1973

Cyclopropylolefine **2** reagieren mit Tetracyanäthylen (TCÄ) zu Cyclobutanen **4**. Mit Arylsulfonylisocyanaten entstehen 1-(Arylsulfonyl)-2-azetidinone **6**, die beim Erwärmen in Benzol zu Acrylamiden **7** isomerisieren. Verbindungen, die durch Umlagerung intermediär auftretender Cyclopropylmethyl-Kationen entstehen könnten, werden bei diesen Cycloadditionen nicht gefunden. — Für die Reaktionen von TCÄ bzw. Sulfonylisocyanaten mit Alkyl-, Cyclopropyl- und Alkoxy-äthylenen werden relative Geschwindigkeiten angegeben. — Ein Vergleich der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten mit den ebenfalls untersuchten Cycloadditionen an Enoläther **8** zeigt, daß die Reaktionen der Olefine **2** von sterischen Faktoren stark beeinflusst werden.

Enol Ethers, XI¹⁾

Cycloadditions of Tetracyanoethylene and Sulfonyl Isocyanates to Cyclopropylolefines and Enol Ethers²⁾

Cyclopropylolefines **2** react with tetracyanoethylene (TCE) to give cyclobutanes **4**. With arylsulfonyl isocyanates 1-(arylsulfonyl)-2-azetidinones **6** are formed which isomerize to acrylamides **7** upon heating in benzene. Compounds resulting from rearrangement of cyclopropylmethyl cations formed intermediately have never been detected. — Relative reaction rates for the addition of TCE and sulfonyl isocyanates to alkyl-, cyclopropyl-, and alkoxy-ethylenes are given. A comparison of reaction rates for the corresponding cycloadditions of TCE to cyclopropylolefines **2** and to enol ethers **8** indicates that the reactivity of the cyclopropyl compounds strongly depends upon steric factors.

In früheren Mitteilungen^{1,2,4)} haben wir über die Cycloaddition von Sulfonylisocyanaten an Enoläther zu 2-Azetidinonen sowie deren nachfolgende Umlagerung zu β -Alkoxyacrylamiden berichtet. Aus der Stereospezifität der Reaktion sowie der unterschiedlichen Beeinflussung von Cycloadditions- und Isomerisierungsgeschwindigkeit durch Substituenten und Solvenspolarität haben wir für den Reaktionsablauf dieser Cycloadditionen einen Synchronmechanismus mit Partial-Ladungen im Übergangszustand als wahrscheinlich angenommen.

¹⁾ X. Mitteil.: F. Effenberger, G. Prossel und P. Fischer, Chem. Ber. 104, 2002 (1971).

²⁾ a) F. Effenberger und W. Podszun, Angew. Chem. 81, 1046 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 976 (1969). — b) Auszugsweise vorgetragen anlässlich des IUPAC-Symposiums über „Cycloadditionen“, München, September 1970.

³⁾ O. Gerlach, Dissertation, Univ. Stuttgart 1971.

⁴⁾ F. Effenberger, P. Fischer, G. Prossel und G. Kiefer, Chem. Ber. 104, 1987 (1971).

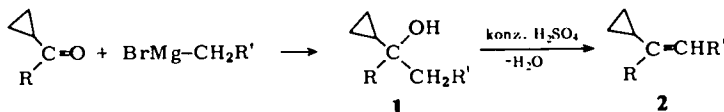
Zur weiteren Klärung des Mechanismus von [2+2]-Cycloadditionen beschäftigten wir uns mit Reaktionen von Cyclopropylolefinen. Die Umlagerungsmöglichkeit eventuell entstehender Cyclopropylmethyl-Kationen – deren Bildung sowie Weiterreaktion bekannt sind und leicht erfolgen⁵⁾ – sollte weitere Aussagen z. B. über das Ausmaß von Ladungstrennungen evtl. im Reaktionsverlauf auftretender Zwischenverbindungen ermöglichen.

Ein Vergleich der Ergebnisse bei der Cycloaddition an Enoläther mit denen an Cyclopropylolefine schien uns auch aus sterischen Gründen interessant. Alkoxy-Gruppen sind bei maximaler Mesomeriewechselwirkung in der Ebene des σ -Gerüsts angeordnet und zeigen dabei geringste sterische Abschirmung der π -Bindung, während bei Cyclopropyl-Gruppen sowohl in der für die mesomere Wechselwirkung⁷⁾ mit π -Systemen bzw. kationischen Zentren günstigen bisektischen Konformation⁶⁾ als auch in der symmetrischen Konformation eine sterische Hinderung bei einem Angriff an der π -Bindung durchaus möglich ist.

1. Synthese der Cyclopropylolefine

Die Darstellung der für die Untersuchung benötigten Cyclopropylolefine **2** erfolgte nach bekannten Methoden:

a) durch Dehydratisierung von cyclopropyl-substituierten Carbinolen **1** mit konz. Schwefelsäure nach l. c. 7-9).



	a	b	c	d
R	H	CH ₃	<i>c</i> -C ₃ H ₅	<i>c</i> -C ₃ H ₅
R'	H	H	H	CH ₃

Hierbei beobachteten wir mit zunehmender Größe der Substituenten R' und R'' eine Abnahme der Bereitschaft der Carbinole, im sauren Medium Wasser abzuspalten, so daß uns eine Dehydratisierung von 1,1-Dicyclopropyl-2-methyl-1-propanol (**1e**) und von 1,1-Dicyclopropyl-3-methyl-1-butanol (**1f**) nicht mehr gelang.

b) durch Dehydrobromierung der aus Cyclopropylcarbinolen mit Phosphortribromid nach l. c.^{10,11)} erhaltenen cyclopropyl-substituierten Bromide **3** mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol nach l. c.¹²⁾.

⁵⁾ H. G. Richey in Carbonium Ions, Bd. III, G. Olah und P. v. R. Schleyer, Herausgeber, Wiley-Interscience, New York 1969.

⁶⁾ D. S. Kabakoff und E. Namanworth, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3234 (1970).

⁷⁾ R. van Volkenburgh, K. W. Greenlee, J. M. Derfer und C. E. Boord, J. Amer. Chem. Soc. **71**, (a) 172 und (b) 3595 (1949).

⁸⁾ Standard Oil Co. (Indiana) (Erf. E. J. Norton und P. N. Rylan), US-Pat. 3131 169 (1964) [C. A. **61**, 1969h (1964)].

⁹⁾ V. A. Slabey und P. H. Wiese, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1473 (1952).

¹⁰⁾ J. D. Roberts und R. H. Mazur, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2509 (1951).

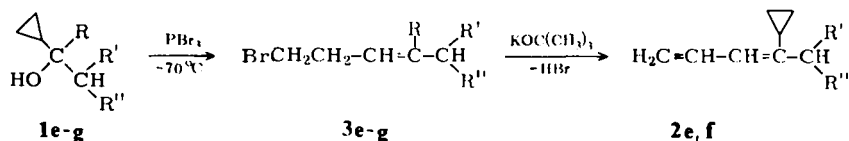
¹¹⁾ J. S. Meek und J. W. Rowe, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6675 (1955).

¹²⁾ H. C. Brown und I. Moritani, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4112 (1953).

Die bei der Umsetzung von Cyclopropylcarbinol mit Phosphortribromid teilweise erfolgende Umlagerung zu Homoallyl- und Cyclobutylbromid^{10,13)} konnten Meek und Rowe¹¹⁾ bei niedrigen Reaktionstemperaturen (Trockeneis/Aceton) vermeiden.

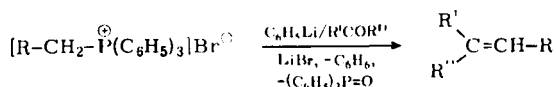
Wir setzten die beiden Carbinole **1e** und **f** – deren Dehydratisierung uns nicht gelungen ist – sowie **1g**, also Verbindungen, die infolge ihrer α -Substitution noch leichter aufspaltbar sein dürften als Cyclopropylcarbinol, bei -70°C mit Phosphortribromid um, erhielten jedoch nur die entsprechenden – bislang noch nicht beschriebenen – Homoallylbromide **3e–g**.

Bei der Umsetzung der rohen Bromide **3e** und **f** mit überschüssigem Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol erhielten wir 4-Cyclopropyl-5-methyl-1,3-hexadien (**2e**) und 4-Cyclopropyl-6-methyl-1,3-heptadien (**2f**).



	R	R'	R''
e	c-C ₃ H ₅	CH ₃	CH ₃
f	c-C ₃ H ₅	H	CH(CH ₃) ₂
g	CH ₃	CH ₃	CH ₃

c) über die Wittig-Reaktion aus Alkyltriphenylphosphoniumbromiden mit Phenyllithium und Aldehyden oder Ketonen nach l. c.^{14,15)}.



	R	R'	R''
2h	c-C ₃ H ₅	c-C ₃ H ₅	c-C ₃ H ₅
i	CH(CH ₃) ₂	c-C ₃ H ₅	c-C ₃ H ₅
j	c-C ₃ H ₅	H	CH(CH ₃) ₂

2. Cycloadditionsreaktionen von Tetracyanäthylen an Cyclopropylolefine

Als Reaktionspartner der Cyclopropylolefine setzten wir zunächst Tetracyanäthylen ein, das eine sehr reaktive elektrophile Doppelbindung besitzt^{16,17)} und in einem eventuell auftretenden 1,4-Dipol sehr gut eine negative Ladung stabilisieren kann^{18,19)}.

¹³⁾ M. Hanack und H. Eggensperger, Angew. Chem. **74**, 116 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 112 (1962); Liebigs Ann. Chem. **663**, 31 (1963).

¹⁴⁾ A. Maerker, Angew. Chem. **79**, 576 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 557 (1967).

¹⁵⁾ A. D. Ketley und J. L. McClanahan, J. Org. Chem. **30**, 940 (1965).

¹⁶⁾ T. L. Cairns und B. C. McKusick, Angew. Chem. **73**, 520 (1961).

¹⁷⁾ D. N. Dhar, Chem. Rev. **67**, 611 (1967).

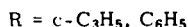
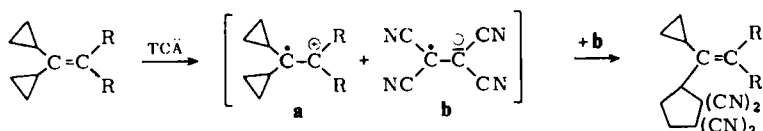
¹⁸⁾ R. W. Hoffmann und W. Schäfer, Angew. Chem. **82**, 700 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 733 (1970).

¹⁹⁾ R. Gompper, Angew. Chem. **81**, 348, bes. 352 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 312 (1969).

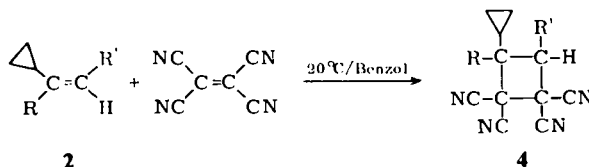
Eine Synchronreaktion ist nur als $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Cycloaddition symmetrieeerlaubt²⁰⁾. Da sowohl Cyclopropylolefine als auch Tetracyanäthylen keine günstigen antarafacialen Reaktionspartner sind, ist eine Zweistufenreaktion in diesen Fällen wahrscheinlich und damit eine Cyclopropylmethyl-Kationen-Umlagerung möglich.

Nishida und Mitarbb.²¹⁾ berichteten nach unserer Kurzmitteilung²⁾ über thermische $[2+2]$ -Cycloadditionen einiger cyclopropyl-substituierter Äthylene mit Tetracyanäthylen zu Tetracyancyclobutanen. Sie schätzten die Reaktionsgeschwindigkeit der Cycloaddition aus der Zeitdauer des Verschwindens der Komplexfarbe ab und fanden, daß die Einführung einer weiteren Cyclopropyl-Gruppe am β -C-Atom beim 1,1-Dicyclopropyläthylen eine ca. 300–600fache Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich bringt, dagegen beim 1-Cyclopropyl-1-methyläthylen praktisch keine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt. In keinem Fall fanden sie Produkte, die auf eine Umlagerung von Cyclopropylmethyl-Kationen hätten schließen lassen.

Erst bei der Umsetzung von Tetracyclopropyl- bzw. 1,1-Dicyclopropyl-2,2-diphenyläthylen mit Tetracyanäthylen in Acetonitril unter Luftausschluß bei Raumtemperatur werden die Umlagerungsprodukte 1-(Tricyclopropylvinyl)- bzw. 1-(1-Cyclopropyl-2,2-diphenylvinyl)-2,2,3,3-tetracyancyclopentan beobachtet^{21 b)}. Nishida und Mitarbb.^{21 b)} deuten die Reaktion über eine primär erfolgende Elektronenübertragung, Umlagerung und anschließende Cycloaddition der Radikationen:



Bei der Zugabe 1,1-disubstituierter Cyclopropylolefine zu einer konz. Lösung von Tetracyanäthylen in absol. Benzol bei Raumtemperatur erfolgte stets eine sofortige tiefe Verfärbung der Lösung nach dunkelrot bis dunkelblau. Anschließend entfärbte sich die Lösung wieder — teils innerhalb weniger Sekunden, teils aber auch erst nach einigen Tagen. Nach Entfernen des Lösungsmittels isolierten wir die substituierten Tetracyancyclobutan-Derivate **4** (Tab. 1) als farblose, über mehrere Wochen stabile Verbindungen, deren Struktur durch Elementaranalysen und ¹H-NMR-Spektren gesichert ist.



	a	b	c	d	h	i
R	H	CH ₃	c-C ₃ H ₅	c-C ₃ H ₅	c-C ₃ H ₅	c-C ₃ H ₅
R'	H	H	H	CH ₃	c-C ₃ H ₅	CH(CH ₃) ₂

²⁰⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797, bes. 826 (1969); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).

²¹⁾ ^{21a)} S. Nishida, I. Moritani und T. Teraji, *Chem. Commun.* **1970**, 501. — ^{21b)} **1971**, 36.

Tab. 1. Cyclobutane 4 und Cyclohexene 5 aus Cyclopropylolefinen 2 und Tetracyanäthylen in Benzol

Cyclopropyl- olefin	Komplexfarbe	Reaktionsdauer bei Raumtemp. a)	-2,2,3,3-tetracyan- cyclobutan	Ausb. (%)	Schmp.
2b	hellrot	3 d	1-Cyclopropyl- 1-methyl- (4b)	42	106—107°C
2c	blutrot	2 h	1,1-Dicyclopropyl- (4c)	49	166—167.5°C
2d	rotbraun	1—1 1/2 h	1,1-Dicyclopropyl- 4-methyl- (4d)	64	156°C
2h	tintenblau/ dunkelgrün	2 d b)	1,1,4-Tricyclopropyl- (4h)	51	154°C (Zers.)
2i	rotbraun/olivgrün	6 d	1,1-Dicyclopropyl- 4-isopropyl- (4i)	20	108—110°C
2e	braunrot	1 h c)	-4,4,5,5-tetracyan- 1-cyclohexen 3-Cyclopropyl- 3-isopropyl- (5e)	44	103—105°C (Zers.)
2f	grünsschwarz	1 h d)	3-Cyclopropyl- 3-isobutyl- (5f)	53	95°C

a) Bis zum Verbleiben der Reaktionslösung.

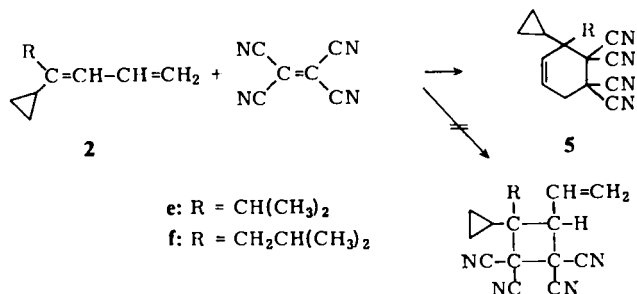
b) Nach 2 min geht die tintenblaue Lösung in eine dunkelgrüne, nach 60 min in eine gelbe Lösung über, die aufgearbeitet wird.

c) Aufarbeiten nach Stehenlassen über Nacht.

d) Nach 1 h ist die Lösung gelbgrün gefärbt und wird aufgearbeitet.

Eine kurzfristige schwache Rotfärbung der Lösungen bei der Umsetzung der 1-mono-substituierten Cyclopropylolefine **2a** ($R = R' = H$) und **2j** ($R = H$, $R' = CH(CH_3)_2$) mit TCÄ deutet auf die Bildung von π -Komplexen hin. Da das eingesetzte TCÄ fast quantitativ zurückgewonnen werden kann, vermuten wir, daß die kurzfristige Rotfärbung einer Nebenreaktion eines bei der Herstellung in geringen – nicht nachweisbaren Mengen – entstandenen Ringöffnungsproduktes zukommt.

Auch die Umsetzung der 4-cyclopropyl-substituierten 1,3-Diene **2e** und **f** mit TCÄ erfolgte über farbige Komplex-Zwischenverbindungen und führte zu den 3-Alkyl-3-cyclopropyl-4,4,5,5-tetracyan-1-cyclohexenen **5e** und **f** (Tab. 1), deren Struktur durch Elementaranalysen und 1H -NMR-Spektren gesichert ist. Die symmetrieerlaubte $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Diels-Alder-Reaktion läuft hier gegenüber der $[2+2]$ -Cycloaddition offensichtlich bevorzugt ab.



3. Cycloadditionsreaktionen von Sulfonylisocyanaten an Cyclopropylolefine

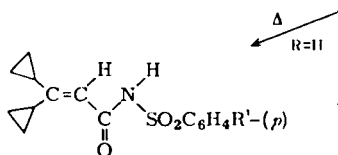
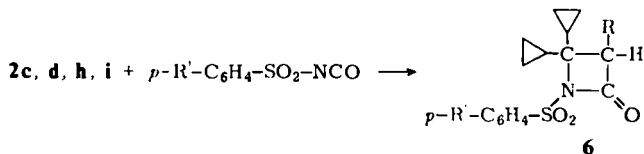
Als weitere Cycloadditionspartner verwendeten wir Arylsulfonylisocyanate, um deren Reaktionsweise mit Cyclopropylolefinen mit der gegenüber Enoläthern^{1,4)} vergleichen zu können. Isocyanate eignen sich auf Grund des niedrig liegenden $\pi_{C=O}^*$ -Orbitals besonders gut als antarafaciale Komponenten für $[2+2]$ -Cycloadditionen, so daß in diesem Falle die symmetrieerlaubte $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Synchronreaktion wahrscheinlicher wird.

Die Umsetzungen wurden wegen der Thermolabilität der entstehenden Reaktionsprodukte (s. unten) bei 0 bis $-10^\circ C$ in absol. Äther mit einem 1.1- bis 1.5fachen Überschuß an Cyclopropylolefin durchgeführt und ergaben im allgemeinen cyclopropyl-substituierte 2-Azetidinone **6** (Tab. 2), deren Struktur durch Elementaranalysen, IR- und 1H -NMR-Spektren (Tab. 4) sichergestellt ist.

Bei kurzzeitigem Erhitzen der Verbindungen **6A** und **C** in absol. Benzol auf 50 bis $80^\circ C$ erfolgt Isomerisierung zu den Acrylamiden **7A** und **C**, die sich in großen farblosen Kristallen aus den Lösungen abscheiden. Sie unterscheiden sich durch höhere Schmelzpunkte von den 2-Azetidinonen **6**,²⁾ ihre Carbonylbande ist deutlich nach längeren Wellenlängen verschoben (Tab. 4).

Barton und *Rogido*²²⁾ beobachteten kürzlich NMR-spektroskopisch die Bildung eines 2-Azetidinons bei der Umsetzung von 2-Cyclopropylpropen mit Chlorsulfonylisocyanat bei -78 bis $-60^\circ C$.

²²⁾ T. C. Barton und R. J. Rogido, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 878.



7A: R' = H

7C: R' = CH₃

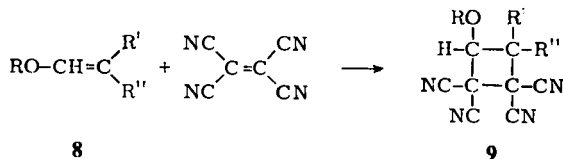
	A	B	C	D	E	F	G
R	H	H	H	CH ₃	CH ₃	c-C ₃ H ₅	CH(CH ₃) ₂
R'	H	Cl	CH ₃	H	ClH ₃	H	CH ₃

Als Zwischenstufe der Acrylamidbildung aus den 2-Azetidinonen **6** ist die Bildung eines 1,4-Dipols anzunehmen (s. unten). Eine thermische Isomerisierung des in 3-Stellung methyl-substituierten 2-Azetidinons **6D** gelingt nicht — die Verbindung ist in siedendem Benzol über mehrere Wochen stabil —, der +I-Effekt der Methylgruppe erschwert offensichtlich eine Protonenabspaltung aus dem 1,4-Dipol.

4. Cycloadditionen von Tetracyanäthylen an Enoläther

Die Fähigkeit der Enoläther, mit elektronenarmen Doppelbindungssystemen wie Ketenen, Isocyanaten, *N*-Sulfinylsulfonamiden, Halogen- und Cyanolefinen Additionsreaktionen einzugehen, ist bekannt^{1,4,7-9,23-25}). Die Reaktion von Tetracyanäthylen mit Vinyläthern sowie phenylogenen Enoläthern (*p*-Alkoxystrylen) wurde von Williams und Mitarbb.²⁵) beschrieben.

Im Zusammenhang mit der Problematik der unter 1. bis 3. beschriebenen Reaktionen (s. oben) setzten wir noch Butyl- (**8a**), Isobutyl- (**8b**) und *p*-Tolyl-vinyläther (**8c**), die β,β -disubstituierten Enoläther Methyl(2-methyl-1-propenyl)- (**8d**) und Äthyl-(2-methyl-1-propenyl)-äther (**8e**), einige *cis-trans*-Isomerengemische von β -monoalkyl-substituierten Enoläthern des Typs RO-CH=CH-R' (**8f-i**) sowie *cis-* (**8k**) und *trans-*(1-Butenyl)methyläther (**8l**) mit Tetracyanäthylen um. Die Reaktionsbedingun-



	a	b	c	d	e	f	g	h	i	8k	l
R	n-C ₄ H ₉	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
R'	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H
R''	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	ClH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

(cis) (trans)

²³) F. Effenberger, *Angew. Chem.* **81**, 374 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 295 (1969), dort weitere Literaturhinweise.

²⁴) R. Huisgen, L. Feiler und G. Binsch, *Chem. Ber.* **102**, 3460 (1969), dort weitere Literaturhinweise.

²⁵) J. K. Williams, D. W. Wiley und B. C. McKusick, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2210 (1962).

Tab. 2. 1-(Arylsulfonyl)-4,4-dicyclopropyl-2-azetidinone **6** aus Cyclopropylolefinen **2** und Arylsulfonylisocyanaten

Cyclopropylolefin	-sulfonylisocyanat	Reaktionsdauer bei 0°C	-2-azetidinon	Ausb. (%)	Schmp.
2c	Phenyl-	4 d	4,4-Dicyclopropyl-1-(phenylsulfonyl)- (6A)	60	84°C
2c	<i>p</i> -Chlorphenyl-	10 h	1-(<i>p</i> -Chlorphenylsulfonyl)- 4,4-dicyclopropyl- (6B)	41	69–71°C
2c	<i>p</i> -Tolyl-	2 d	4,4-Dicyclopropyl-1-(<i>p</i> -tolylsulfonyl)- (6C)	50	93°C
2d	Phenyl-	3 d	4,4-Dicyclopropyl-3-methyl-1-(phenylsulfonyl)- (6D)	77	102°C
2d	<i>p</i> -Tolyl-	2 d	4,4-Dicyclopropyl-3-methyl-1-(<i>p</i> -tolylsulfonyl)- (6E)	45	82–83°C
2h	Phenyl-	7 d	3,4,4-Tricyclopropyl-1-(phenylsulfonyl)- (6F)	51 (roh)	
2i	<i>p</i> -Tolyl-	3 d	4,4-Dicyclopropyl-3-isopropyl-1-(<i>p</i> -tolylsulfonyl)- (6G)	56	76–78°C

gen wählten wir analog denen bei der Umsetzung von Tetracyanäthylen mit Cyclopropylolefinen. Auch hier erfolgte die Reaktion über einen tieffarbigem π -Komplex unter Bildung von Tetracyanocyclobutanen **9** (Tab. 3). Die Verbindungen sind bei Raumtemp. längere Zeit stabil, sie verfärben sich meist nach mehreren Wochen — auch unter Luftabschluß — nach dunkelgrün oder dunkelbraun unter HCN-Abspaltung. Ihre Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalysen und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Die Reaktion verläuft im Gegensatz zur Umsetzung mit Cyclopropylolefinen auch mit sterisch anspruchsvollen Resten mit befriedigender Ausbeute. Ebenso bewirkt eine Disubstitution in β -Stellung durch Methyl- oder Äthylgruppen keine sterische Hinderung für eine Cycloaddition. Der Effekt der sterischen Hinderung durch diese Alkylgruppen wird zumindest kompensiert durch die elektronische Wechselwirkung derselben mit der Doppelbindung, was eine Reaktivitätserhöhung bewirkt.

Die von *Nishida* und Mitarbb.^{21a)} gefundene Stereoselektivität der Reaktion von *cis*- bzw. *trans*-Dicyclopropyläthylen mit Tetracyanäthylen zu Tetracyanocyclobutanen konnten wir am Beispiel der Cycloaddition von *cis*- (**8k**) und *trans*-(1-Butenyl)methyläther (**8l**) an Tetracyanäthylen ebenfalls nachweisen. Die isolierten Cyclobutane **9h** und **l** zeigen eindeutig *cis*- (**9h**) bzw. *trans*-Struktur (**9l**), $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Schmelzpunkt der aus dem *cis-trans*-Isomerengemisch **8h** erhaltenen Verbindung **9h** und der aus dem reinen *cis*-(1-Butenyl)methyläther (**8k**) erhaltenen Verbindung **9h** sind identisch*). Da das *trans*-Cycloaddukt **9k** wesentlich leichter löslich ist als **9h** (s. exp. Teil), wurde bei der geschilderten Aufarbeitungsmethode nur die *cis*-Verbindung **9h** isoliert.

5. Struktursicherung der synthetisierten Verbindungen

Alle im Rahmen dieser Arbeit neu dargestellten Substanzen ergeben korrekte Elementaranalysen. Die Frage, ob es sich bei den laut Analyse erhaltenen 1:1-Verbindungen um Additions- oder Substitutions-Produkte handelt, wurde NMR- bzw. IR-spektroskopisch eindeutig geklärt.

a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Cyclobutane **4**

Das Fehlen von Signalen im Vinylprotonen-Bereich schließt die Bildung von Substitutionsprodukten aus. Lage und Intensität der Cyclopropylprotonen beweisen, daß bei der Reaktion keine Ringöffnungsprodukte entstanden sind.

Als Beispiel sei das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 2,2,3,3-Tetracyan-1,1-dicyclopropyl-4-methyl-cyclobutans (**4d**) angeführt (aufgenommen in CDCl_3 , TMS als int. Standard): Die Protonen der beiden Cyclopropylgruppen erscheinen als Multipletts bei τ 8.35 bis 8.70 (2) und 8.95–9.45 (8). Auch die Kopplung zwischen den Methylprotonen in 4-Stellung, die als Dublett bei τ 8.57 (3) erscheinen, und dem in 4-Stellung sitzenden Proton, dessen Signal bei τ 7.23 (1) als Quadruplett auftritt, ist vorhanden, die Kopplungskonstante beträgt 7 Hz.

*) *Anmerkung bei der Korrektur*: *Nishida* und Mitarbb. geben in einer neu erschienenen Arbeit (J. Org. Chem. **38**, 1878 [1973]) die Stereoselektivität der Reaktion von TCÄ und Cyclopropylolefinen mit >90% an. *Huisgen* und *Steiner* haben in einigen eben erschienenen Arbeiten zeigen können, daß Enoläther und TCÄ nicht stereospezifisch, sondern nur stereoselektiv zu Cyclobutanonen reagieren, wobei eine deutliche Abhängigkeit der Stereoselektivität vom Lösungsmittel zu beobachten ist (*R. Huisgen* und *G. Steiner*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 5054, 5055, 5056 (1973)).

Tab. 3. Tetracyclobutane **9** aus Enoläthern **8** und Tetracyanäthylen

Enoläther	Komplexfarbe (Lösungsmittel)	Reaktionsdauer bei Raumtemp. a)	-2,2,3,3-tetracyan- cyclobutan	Ausb. (%)	Schmp.
8a	hellrot (Benzol)	3 h b)	1-Butoxy- (9a)	63	87–88°C
8b	hellrot/bräunlich (Benzol)	2 d	1-Isobutoxy- (9b)	54	85–86°C
8c	brombeer (THF)	6 Wochen e)	1-(<i>p</i> -Tolyloxy)- (9c)	53	145°C (Zers.)
8d	tief dunkelrot (THF)	70 min	1-Methoxy- 4,4-dimethyl- (9d)	52	116–117°C
8e	brombeer (THF)	30 min	1-Äthoxy- 4,4-dimethyl- (9e)	65	117–118°C
8f	blutrot (THF)	3 h	<i>cis</i> -1-Methoxy- 4-methyl- (9f)	59	123.5–124°C
8g	blutrot (THF)	wenige min d)	<i>cis</i> -1-Äthoxy- 4-methyl- (9g)	51	103.5°C
8h	blutrot (THF)	20 d e)	<i>cis</i> -4-Äthyl- 1-methoxy- (9h)	26	139.5°C (Zers.)
8i	schwarzrot (THF)	2 h	<i>cis</i> -4-Äthyl- 1-äthoxy- (9i)	48	112°C
8k	tief blutrot (THF)	2 Wochen f)	<i>cis</i> -4-Äthyl- 1-methoxy- (9h)	71	139.5–140°C
8l	blutrot (THF)	2 Wochen g)	<i>trans</i> -4-Äthyl- 1-methoxy- (9l)	57	110–112°C

a) Bis zum Verblässen der Reaktionslösung.

b) Aufarbeiten nach 4 Tagen.

c) Nach 2 Wochen braune Lösung, nach 6 Wochen noch schwacher Rotstich.

d) Aufarbeiten nach 2 Tagen.

e) Nach 20 Tagen noch schwacher Rotstich.

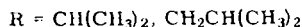
f) Nach 2 Wochen noch Rotstich.

g) Komplexfarbe wechselt über fahlgelb, dunkelgrau, braunrot nach rotstichigem hellbraun.

b) $^1\text{H-NMR-Spektren der Cyclohexene 5}$

Die aus den Cyclopropylolefinen **2e** und **f** erhaltenen 1:1-Addukte können als Vinylcyclobutane oder Cyclohexene vorliegen. Die beiden Strukturen sind durch die $^1\text{H-NMR-Signale}$ der vinylicchen bzw. allylicchen Protonen H^α , H^β , H^m und H^x zu unterscheiden. Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ des aus 4-Cyclopropyl-6-methyl-1,3-heptadien (**2f**) und TCÄ gebildeten 1:1-Adduktes beweist das Vorliegen des Diels-Alder-Produktes **5f** (4,4,5,5-Tetracyan-3-cyclopropyl-3-isobutyl-1-cyclohexen):

		$\tau^a)$	$J(\text{Hz})$
		H^α 6.86(1)	$\text{H}^\alpha, \text{H}^\beta$ 12.6
		H^β 7.07(1)	$\text{H}^\alpha, \text{H}^m$ 8.2
		H^m 5.81(1)	$\text{H}^\beta, \text{H}^m$ 10.8
		H^x 4.81d(1)	H^m, H^x 9.6



^{a)} TMS als int. Standard,
in CDCl_3
d Dublett

1. Die Kopplungskonstanten $J_{\alpha,m}$ und $J_{\beta,m}$ unterscheiden sich nur wenig. Für ein alkyl-substituiertes Olefin des Typs $\begin{matrix} \text{R} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{matrix}$ verhalten sich J_{cis} und J_{trans} wie 10:17²⁶⁾.

2. Die große Kopplungskonstante ($J_{\alpha,\beta} = 12.6 \text{ Hz}$) spricht gegen eine Geminalkopplung an einem olefinischen C-Atom²⁶⁾.

3. $J_{m,x} = 9.6 \text{ Hz}$ liegt im Bereich einer *cis*-olefinischen Kopplung im Sechsring ($J = 8.8 - 11 \text{ Hz}$)²⁶⁾, für die Vicinalkopplungskonstante in einem Alkan ist dieser Wert zu hoch.

Das 1:1-Addukt **5e** aus 4-Cyclopropyl-5-methyl-1,3-hexadien (**2e**) und TCÄ zeigt das analoge Spektrum wie **5f**.

c) $^1\text{H-NMR-}$ und $\text{IR-Spektren der 2-Azetidinone 6 und Acrylamide 7}$

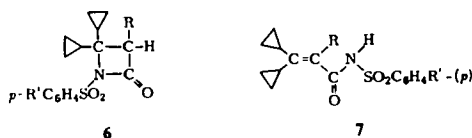
Die Sicherung der Struktur der 2-Azetidinone **6** und Acrylamide **7** gelingt durch Kombination von $^1\text{H-NMR-}$ und IR-Spektren . Im Falle der 2-Azetidinone tritt im

NMR-Spektrum das Strukturelement $\begin{matrix} & \text{H} \\ & \diagdown \\ \text{C} \\ & / \\ & \text{R} \end{matrix}$ ($\text{R} = \text{H, Alkyl}$) bei gleichzeitigem Fehlen einer Vinylprotonen- und NH-Resonanz auf. Im IR-Spektrum erscheint die Carbonylschwingungsbande bei sehr hohen Frequenzen. Die Acrylamide zeigen eine NH-Resonanzlinie , ein Vinylprotonensignal und eine Carbonylschwingungsbande bei 1695 bzw. 1704 cm^{-1} (Tab. 4).

d) $^1\text{H-NMR-Spektren der Cyclobutane 9}$

Die Cyclobutan-Struktur der 1:1-Addukte aus Enoläthern und TCÄ läßt sich ebenfalls $\text{NMR-spektroskopisch}$ sichern. So fehlen ausnahmslos die für Substitutionsprodukte typischen vinylicchen Protonensignale. Die Befunde stehen im Einklang mit bereits untersuchten Cycloadditionsprodukten dieser Art²⁵⁾.

²⁶⁾ L. M. Jackman und S. Sternhell, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Pergamon Press, Oxford 1969.

Tab. 4. Spektroskopische Charakterisierung der 2-Azetidinone **6** und Acrylamide **7**

R	¹ H-NMR-Spektrum in τ (TMS als int. Standard, in CDCl ₃)			IR-Spektrum νC=O (cm ⁻¹)	
			NH		
6A	H	7.68 s (2)	—	—	1785
6B	H	7.67 s (2)	—	—	a)
6C	H	7.65 s (2)	—	—	1788
6D	CH ₃	7.36 qu (1)	—	—	1782
6E	CH ₃	7.33 qu (1)	—	—	1778
6F	c-C ₃ H ₅	7.93 d	—	—	1780
6G	CH(CH ₃) ₂	7.84 m	—	—	1770
7A^{b)}	H	—	4.50 s (1)	-1.67 (1)	1695
7C^{b)}	H	—	4.60 s (1)	0.75 (1)	1704

d = Dublett, s = Singulett, qu = Quadruplett, m = Multiplett

a) Infolge hoher Hydrolyseempfindlichkeit kein exaktes IR-Spektrum.

b) ¹H-NMR-Spektrum in DMSO-D₆.

Als Beispiel sei das ¹H-NMR-Spektrum des Adduktes **9b** aus Isobutylvinyläther (**8b**) und TCÄ angeführt (TMS als int. Standard in CDCl₃), die übrigen Addukte **9** zeigen analoge NMR-Spektren.

	τ ^{a)}	J (Hz)
	H ^α 6.63 (1)	H ^α , H ^β 13.3
	H ^β 6.84 (1)	H ^α , H ^γ 7.45
	H ^γ 5.26 (1)	H ^β , H ^γ 9.05
	H ^γ 6.48 d, 6.53 d (2)	
	H ^δ 8.02 m (1)	a) d Dublett
H ^ε 9.02 d (6)	m Multiplett	

H^α, H^β und H^γ stellen ein ABX-Spinsystem dar. H^α und H^β erscheinen dabei als 8-Liniensystem im AB-Teil, H^γ als 4-Liniensystem im zu tieferem Feld verschobenen X-Teil des Spektrums.

6. Vergleich der Reaktivität von Cyclopropylolefinen und Enoläthern*)

Wie einleitend ausgeführt, interessierten wir uns beim Vergleich der Cycloadditionen an Enoläther bzw. an Cyclopropylolefine einmal für den Nachweis eventuell auftretender polarer Zwischenstufen durch Umlagerungen, zum anderen für den Substituenteneinfluß von Alkoxy- bzw. Cyclopropyl-Gruppen auf die Reaktivität olefinischer Doppelbindungen.

*) Anmerkung bei der Korrektur: In zwei eben erschienenen Arbeiten berichten *Huisgen* und *Steiner* über kinetische Untersuchungen der Umsetzungen von Enoläthern mit TCÄ (*R. Huisgen* und *G. Steiner*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3763, 3769).

Verbindungen, die auf eine Umlagerung polarer Zwischenstufen schließen lassen könnten, haben wir nicht beobachtet. Daraus folgt nicht, daß polare Zwischenstufen auszuschließen sind, es besagt lediglich, daß auch beim Auftreten polarer Zwischenstufen der Ringschluß gegenüber der Umlagerung begünstigt ist.

Pasto und *Fu-Tai Chen*²⁷⁾ haben kürzlich gezeigt, daß bei der Umsetzung von (*trans*-2-Phenylisopropenyl)cyclopropan mit Chlorsulfonylisocyanat eine Öffnung des Cyclopropylrings erfolgt, die aus dem primär entstehenden 1,4-Dipol formuliert wird. Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten erklären wir durch die im Vergleich zu den von uns untersuchten Beispielen bessere Stabilisierung der polaren Zwischenstufe und die erleichterte Umlagerung.

Die kinetische Verfolgung der Umsetzungen mit Tetracyanäthylen ist UV-spektroskopisch über die Änderung der Tetracyanäthylen-Konzentration möglich. In Tab. 5 sind die auf diese Weise erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zusammengefaßt.

Zur Erfassung des Einflusses der Alkylgruppen auf die Reaktivität der Olefine bei den oben beschriebenen Cycloadditionen sind reaktionsfähigere Elektrophile erforderlich, da Tetracyanäthylen mit α -Olefinen praktisch nicht reagiert. Hierfür bietet sich Chlorsulfonylisocyanat als extrem reaktives Elektrophil an. In einer ausführlichen

Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten der Cycloaddition von Tetracyanäthylen an Cyclopropylolefine und Enoläther bei 25°C

Eingesetztes Olefin	k_{II} (Liter / mol · s)	in CH ₂ Cl ₂	in CH ₃ CN
2-Cyclopropyl-1-propen (2b)		1.2 · 10 ⁻²	2.7 · 10 ⁻² *)
1,1-Dicyclopropyl-äthylen (2c)		0.79	0.99
1,1-Dicyclopropyl-1-propen (2d)		0.28	0.53
Äthylvinyläther (8a)		3.4 · 10 ⁻² *)	0.18 *)
Butylvinyläther (8a)		4.4 · 10 ⁻² *)	0.15 *)
<i>cis-trans</i> -Äthyl-(1-propenyl)äther (8g)		—	1.6

*) Zur Vermeidung von Fehlern bei den langsam reagierenden Olefinen und Enoläthern wurde mit Olefin- bzw. Enoläther-Überschuß unter den Bedingungen einer pseudomonomolekularen Reaktion gearbeitet.

kinetischen Untersuchung hat *Clauß*²⁸⁾ die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen verschieden substituierter Olefine mit Isocyanaten ermittelt: Für die Reaktion von Chlorsulfonylisocyanat mit 1-Hexen in CH₂Cl₂ bei 25°C wurde k_{II} (Liter · mol⁻¹ · s⁻¹) = 1,2–1,5 · 10⁻⁶ und mit 2-Äthyl-1-hexen = 6–7,5 · 10⁻² gefunden. Der Wert für die Umsetzung von Tosylisocyanat mit 2-Äthyl-1-hexen wurde zu k_{II} = 2–3 · 10⁻⁷ Liter · mol⁻¹ · s⁻¹ ermittelt. Chlorsulfonylisocyanat reagiert demnach 3 · 10⁵mal rascher als Tosylisocyanat. Daraus ergibt sich für die Reaktion von 1-Hexen und Tosylisocyanat eine extrapolierte Geschwindigkeitskonstante von k_{II} ~ 10⁻¹⁰ Liter · mol⁻¹ · s⁻¹.

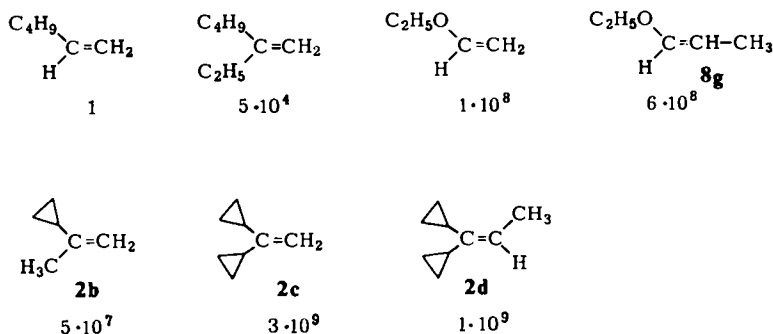
²⁷⁾ D. J. *Pasto* und A. *Fu-Tai Chen*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 713.

²⁸⁾ K. *Clauß*, *Liebigs Ann. Chem.* **722**, 110 (1969).

Durch Einbeziehung dieser Werte ist eine Abstufung der Reaktivität alkyl-, alkoxy- und cyclopropyl-substituierter Olefine gegenüber Tetracyanäthylen bzw. Sulfonylisocyanaten möglich. Für eine vergleichende Betrachtung der Olefine ist noch die unterschiedliche Reaktivität von Tetracyanäthylen und Tosylisocyanat zu berücksichtigen.

Für Äthyl(1-propenyl)äther wurde sowohl die Kinetik der Umsetzung mit Tetracyanäthylen (s. Tab. 5) als auch die mit Tosylisocyanat¹⁾ gemessen. Die NMR-spektroskopisch in CD₃CN ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für *cis*- bzw. *trans*-Äthyl(1-propenyl)äther und Tosylisocyanat betragen $k_{11} = (4.3 \pm 1) \cdot 10^{-2}$ bzw. $= (2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$ Liter \cdot mol⁻¹ \cdot s⁻¹¹⁾. Bei Zugrundelegen eines Mittelwertes von $3 \cdot 10^{-2}$ Liter \cdot mol⁻¹ \cdot s⁻¹ für das Isomergemisch resultiert für TCÄ und Tosylisocyanat ein Reaktivitätsverhältnis von 94:2 = \sim 50.

Auf 1-Hexen bezogen ergeben sich in CH₂Cl₂ für die verschieden substituierten Olefine die nachstehend angeführten relativen Reaktionsgeschwindigkeiten gegenüber TCÄ bzw. Sulfonylisocyanaten.



Die relative Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit der angeführten Alkoxy- und Cyclopropyl-äthylene ist durch unsere eigenen Messungen im Rahmen der Fehlerquellen exakt, bei der Extrapolation auf die Alkylolefine müssen jedoch gewisse Ungenauigkeiten in Kauf genommen werden (z.B. der Vergleich von Methyl- mit Butyl-Gruppen). Die Interpretation unserer Ergebnisse wird dadurch jedoch nicht beeinflusst, der Trend ist eindeutig:

Der Ersatz eines Wasserstoffs durch die Cyclopropyl-Gruppe erhöht die Reaktivität eines Olefins bei diesen Reaktionen um den Faktor $5 \cdot 10^7$, und die Substitution von Alkyl durch Cyclopropyl ergibt immer noch eine Reaktivitätssteigerung um den Faktor 10^3 . Die wesentlich geringere Steigerung der Reaktivität um weniger als den Faktor 10^2 beim Übergang von 2-Cyclopropyl-1-propen (**2b**) zu 1,1-Dicyclopropyl-äthylen (**2c**) kann auf gegenseitiger sterischer Mesomeriehemmung der beiden Cyclopropylreste beruhen oder aber auf der sterischen Behinderung des angreifenden Elektrophils. Aus Modellbetrachtungen erscheint uns die zweite Möglichkeit wahrscheinlicher. Für diese Deutung spricht auch der Einfluß von Alkylgruppen am β -C-Atom. Der +I-Effekt der Alkylgruppe wird bei den Cyclopropylolefinen durch die zusätzliche sterische Hinderung überkompensiert: die Reaktivität nimmt ab. Im Gegensatz hierzu bewirkt die Einführung einer Alkylgruppe am β -C-Atom der

Enoläther eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (Tab. 5), bedingt durch die bei starker Mesomeriewechselwirkung vorliegende coplanare Anordnung der Alkoxygruppe.

Die gefundenen Ergebnisse zeigen, daß [2+2]-Cycloadditionen an Cyclopropylolefinen gegen sterische Einflüsse sehr empfindlich sind, was als Hinweis auf einen eher synchronen Verlauf der Cycloaddition angesehen werden kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk gilt unser Dank für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer A-60 der Fa. Varian Ass., die IR-Spektren mit dem Registrier-Photometer Modell 221 der Fa. Perkin-Elmer, Bodenseewerk, und die UV-Spektren mit dem 14 mP 50 der Fa. Cary aufgenommen.

1,1-Dicyclopropyl-2-methyl-1-propanol (1e): Zu der Grignard-Lösung aus 100.0 g (0.8 mol) Isopropylbromid und 19.5 g (0.8 mol) Magnesium in 250 ml absol. Äther, die nach Ende der Reaktion noch 1 h auf dem Wasserbad erwärmt wird, tropft man unter Köhlen und Rühren 70.0 g (0.64 mol) Dicyclopropylketon^{29a)} in 30 ml absol. Äther, kocht 18 h unter Rückfluß, versetzt mit 150.0 g Eis, filtriert das Magnesiumsalz ab, extrahiert den Rückstand zweimal mit Äther, trocknet die vereinigten äther. Phasen über Magnesiumsulfat, destilliert das Lösungsmittel und anschließend bei Sdp. 73°C/10 Torr über eine 30-cm-Einstichkolonne 44.0 g (44%) **1e** ab, n_D^{20} 1.4658.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (154.2) Ber. C 77.86 H 11.75 Gef. C 78.00 H 11.71

1-Brom-4-cyclopropyl-5-methyl-3-hexen (3e): Bei -70°C gibt man zu 40.0 g (0.26 mol) **1e** in 100 ml absol. Äther 9.5 ml (0.099 mol) Phosphortribromid, destilliert den Äther ab und fraktioniert über eine 30-cm-Einstichkolonne bei Sdp. 99–100°C/14 Torr 17.0 g einer klaren farblosen Flüssigkeit an rohem **3e**, das nach dem Gaschromatogramm zu ca. 15% verunreinigt ist. Eine Wiederholung der Destillation ergab kein reineres Produkt.

4-Cyclopropyl-5-methyl-1,3-hexadien (2e): Bei 70–90°C (Badtemp.) läßt man zu 12.3 g (0.11 mol) Kalium-*tert*-butylat in 75 ml *tert*-Butylalkohol unter Rühren in 75 min 17.0 g rohes **3e** tropfen, rührt 16 h bei 90°C weiter, läßt abkühlen, gießt auf 150 ml Eiswasser, trennt die organische Schicht ab, schüttelt die wäBr. Schicht dreimal mit 50 ml Äther aus, wäscht die gesammelten Ätherextrakte mit 40 ml Wasser, trocknet über Kaliumcarbonat und destilliert die Lösungsmittel sowie bei Sdp. 52°C/14 Torr den Rückstand ab. Ausb. nach Redestillieren bei Sdp. 56°C/16 Torr 6.2 g (60%) **2e** (Reinheit nach Gaschromatogramm 97–98%). — UV (Cyclohexan): λ_{max} 240 nm ($\epsilon = 19300$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.33 H 12.01

1,1-Dicyclopropyl-3-methyl-1-butanol (1f): Wie unter **1e** beschrieben, aus 116.0 g (0.85 mol) Isobutylbromid und 20.6 g (0.85 mol) Magnesium in 250 ml absol. Äther und 77.0 g (0.7 mol) Dicyclopropylketon. Ausb. nach Aufarbeiten 53.8 g (45%), Sdp. 85°C/11 Torr, n_D^{20} 1.4631.

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98 Gef. C 78.58 H 12.00

^{29a)} E. O. Curtis, jr., J. M. Sandri, R. E. Crocker und H. Hart, Org. Synth. Coll. Vol. IV, S. 278 (1963).

1-Brom-4-cyclopropyl-6-methyl-3-hepten (3f): Wie unter 3e beschrieben, aus 37.0 g (0.22 mol) 1f in 100 ml absol. Äther mit 8.1 ml (0.0845 mol) Phosphortribromid. Ausb. 43.0 g, Sdp. 108–110°C/9 Torr.

4-Cyclopropyl-6-methyl-1,3-heptadien (2f): Wie unter 2e beschrieben, werden unter Rühren zu 25.0 g (0.22 mol) Kalium-*tert*-butylat in 150 ml *tert*-Butylalkohol innerhalb 165 min 37.5 g (ca. 0.16 mol) rohes 3f gegeben, anschließend wird 27 h bei 85–90°C und 48 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeiten wie unter 2e erhält man 7.2 g (30%) farblose Flüssigkeit bei Sdp. 64–67°C/16 Torr, nach Redestillation über eine 20-cm-Einstichkolonne Sdp. 71°C/21 Torr. — UV (Cyclohexan): λ_{\max} 243 nm ($\epsilon = 19200$).

$C_{11}H_{18}$ (150.3) Ber. C 87.92 H 12.08 Gef. C 88.10 H 12.22

1-Brom-4,5-dimethyl-3-hexen (3g): Wie unter 3e beschrieben, aus 9.25 g (0.072 mol) 2-Cyclopropyl-3-methyl-2-butanol (1g)^{29b)} in 30 ml absol. Äther mit 2.6 ml (0.0236 mol) Phosphortribromid. Ausb. 6.6 g (46%), Sdp. 63.5–65°C/12 Torr.

$C_8H_{15}Br$ (191.1) Ber. C 50.27 H 7.92 Br 41.81 Gef. C 50.15 H 7.74 Br 41.83

Isobutyltriphenylphosphoniumbromid: 101.0 g (0.7 mol) Isobutylbromid und 148.0 g (0.7 mol) Triphenylphosphin werden 12 Tage in 1 Liter absol. Benzol unter Rückfluß erhitzt, Ausb. 41.0 g (12%), Schmp. 188–190°C.

$[C_{22}H_{24}P]Br$ (399.3) Ber. C 66.17 H 6.06 Br 20.01 Gef. C 66.20 H 6.35 Br 19.93

1,1-Dicyclopropyl-3-methyl-1-buten (2i): Zur Suspension von 40.7 g (0.102 mol) Isobutyltriphenylphosphoniumbromid in 200 ml absol. Äther läßt man in 1 h unter Stickstoff und Rühren 118 ml (0.105 mol) einer 0.9 M Phenyllithium-Lösung tropfen, wobei das Phosphoniumsalz in Lösung geht und sich die Lösung durch die Ylid-Bildung rotorange färbt. Anschließend läßt man ebenfalls unter Stickstoff und kräftigem Rühren 11.2 g (0.102 mol) frisch dest. Dicyclopropylketon zutropfen, läßt 3 Tage bei Raumtemp. stehen, filtriert den cremefarbenen Niederschlag ab, versetzt das Filtrat mit 80 ml Wasser, isoliert die äther. Phase, extrahiert die wäbr. Phase zweimal mit je 20 ml Äther, vereinigt die äther. Phasen, trocknet über Pottasche, destilliert den Äther ab und fraktioniert den Rückstand unter Zusatz einer Spatelspitze Hydrochinon über eine 30-cm-Einstichkolonne, Ausb. 4.5 g (30%), Sdp. 55–58°C/10 Torr.

$C_{11}H_{18}$ (150.3) Ber. C 87.92 H 12.08 Gef. C 87.82 H 11.89

1-Cyclopropyl-3-methyl-1-buten (2j): Wie unter 2i beschrieben, aus 26.2 g (0.066 mol) (Cyclopropylmethyl)triphenylphosphoniumbromid¹⁴⁾ in 100 ml absol. Äther, 80 ml (0.07 mol) einer 0.8 M Phenyllithium-Lösung (Zutropfen innerhalb 2 1/2 h) und 4.6 g (0.066 mol) frisch dest. Isobutyaldehyd, nach dessen Zugeben eine grüngefärbte Reaktionsmischung entsteht, aus der sich nach mehrtäg. Stehenlassen bei Raumtemp. eine blaßgelbe Masse abscheidet mit überstehender gelber Lösung. Nach Aufarbeiten wie vorstehend und Fraktionieren über eine 20-cm-Einstichkolonne Ausb. 1.3 g (18%), Sdp. 114°C.

C_8H_{14} (110.2) Ber. C 87.19 H 12.81 Gef. C 86.89 H 12.86

Cycloaddition von Tetracyanäthylen an Cyclopropylolefine (Tab. 1 und Tab. 6): Die Cyclopropylolefine gibt man bei Raumtemp. unter Rühren zu der Lösung von frisch sublimiertem Tetracyanäthylen in absol. Benzol.

Versuche zur Umsetzung von Tetracyanäthylen mit 1-Cyclopropyläthylen (2a) oder 1-Cyclopropyl-3-methyl-1-buten (2j): Wie bei der Darstellung der Cyclobutane 4 (Tab. 6) beschrieben, erhält man aus 295 mg 2a^{7a)} und 537 mg Tetracyanäthylen in 40 ml absol. Benzol eine

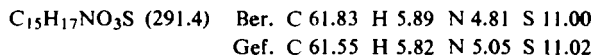
^{29b)} V. A. Slabey, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4963 (1952).

orange-gelbe Lösung, die nach wenigen s verblaßt. Nach viertägigem Stehenlassen unter Luftausschluß wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der gelbe Rückstand aus wenig Benzol umkristallisiert, und die gelblichen Kristalle werden i. Vak. getrocknet. Ausb. 400 mg, Schmp. 190–200°C (unter teilweiser Sublimation). Das IR-Spektrum ist identisch mit dem von Tetracyanäthylen³⁰⁾.

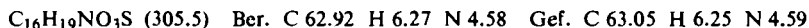
Aus 330.6 mg **2j** und 384 mg Tetracyanäthylen in 20 ml absol. Benzol erhält man eine blaßrote Lösung, die sich langsam blaßbraun verfärbt. Nach 8 d bei Raumtemp. im verschlossenen Gefäß hat sich die Farbe nicht verändert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der bräunliche Rückstand aus Benzol/Äther/tiefs. Petroläther (1:10:5) umkristallisiert. Ausb. 250 mg bräunliche Kristalle, Schmp. 196–198°C (Zers.). Das IR-Spektrum ist identisch mit dem von Tetracyanäthylen³⁰⁾.

Cycloaddition von Sulfonylisocyanaten an Cyclopropylolefine (Tab. 2 und Tab. 7): Die durch Hochtemp.-Phosgenierung der entsprechenden Sulfonamide erhaltenen sehr hydrolyseempfindlichen Sulfonylisocyanate werden möglichst rasch eingewogen, mit wenig absol. Äther versetzt und auf –5 bis –10°C gekühlt. Das ebenfalls gekühlte Olefin wird zugegeben und das Reaktionsgefäß bei 0°C aufbewahrt. Nach Beendigung der Kristallisation wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, die Kristalle werden mit kaltem absol. Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

Thermische Isomerisierung von 4,4-Dicyclopropyl-1-(phenylsulfonyl)- (6A) und 4,4-Dicyclopropyl-1-(p-tolylsulfonyl)-2-azetidinon (6C): 0.7 g (2.4 mmol) **6A** werden in 8 ml absol. Benzol 30 min unter Rückfluß erhitzt, nach Abkühlen erhält man 0.64 g (91%) farblose Nadeln von *3,3-Dicyclopropyl-N-(phenylsulfonyl)acrylamid (7A)*, Schmp. 182–184°C, die nach Trocknen i. Hochvak. analysenrein sind.



Aus 0.81 g (2.62 mmol) **6C** erhält man wie vorstehend 0.74 g (90%) farblose Kristalle von *3,3-Dicyclopropyl-N-(p-tolylsulfonyl)acrylamid (7C)*, Schmp. 98°C.



Versuch zur thermischen Isomerisierung von 4,4-Dicyclopropyl-3-methyl-1-(phenylsulfonyl)-2-azetidinon (6D): 0.68 g (2.25 mmol) **6D** werden in 8 ml absol. Benzol 12 Tage unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert, der ölige Rückstand mit Äther angerieben und gekühlt. Die ausgefallenen Kristalle ergeben mit **6D** keine Schmp.-Depression, die IR-Spektren sind identisch.

Cycloaddition von Tetracyanäthylen an Enoläther (Tab. 3 und Tab. 8): Die β -substituierten und β,β -disubstituierten Äther wurden nach I. c.³¹⁾ und nach Prossel³²⁾ dargestellt. Die Vinyläther (Hersteller: Farbenfabriken Bayer, Leverkusen) wurden vor Gebrauch sorgfältig destilliert.

Bei Raumtemp. gibt man unter Rühren zu der Lösung von frisch sublimiertem Tetracyanäthylen in Benzol oder Tetrahydrofuran den Enoläther und arbeitet auf: 1.) durch Ausfällen mit tiefsiedendem Petroläther (z. Tl. in der Kälte) und Umkristallisieren, 2.) durch Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak., Anreiben des Rückstandes mit Äther und Umkristallisieren.

³⁰⁾ C. E. Looney und J. R. Downing, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2840 (1958).

³¹⁾ Ruhrchemie Akt.-Ges. (Erf. W. Rottig und O. Liethen), D. B. P. 1019090 (1957) [C. A. **54**, 10403 e (1960)].

³²⁾ G. Prossel, Dissertation, Univ. Stuttgart 1969.

Tab. 6. Cyclobutane 4 und Cyclohexene 5 aus Cyclopropylolefinen 2 und Tetracyanäthylen (TCÄ) (vgl. auch Tab. 1)

	Eingesetzt		absol. Benzol		a)		Form		Ausb.		Summenformel		Analyse	
	2	TCÄ	TCÄ	Benzol	2	3	Form	mg	mg	(Mol.-Masse)	C	H	N	
	mg	mmol	mg	mmol	mmol	mmol	(umkrst. aus)							
2b ^{7a)}	329	4	514	4	30	1	4b, farbl. Kristalle (Äther/wenig Benzol)	350		C ₁₂ H ₁₀ N ₄ (210.2)	Ber. 68.55 Gef. 68.47	4.80 4.96	26.66 26.86	
2e ⁸⁾	540	5	640	5	35	2	4c, farbl. Blättchen (i. Hochvak. getr.)	570		C ₁₄ H ₁₂ N ₄ (236.3)	Ber. 71.17 Gef. 71.14	5.12 5.04	23.71 23.60	
2d ³³⁾	610	5	640	5	40	2	4d, farbl. Nadelchen (Äther/Benzol 3:2)	800		C ₁₃ H ₁₄ N ₄ (250.3)	Ber. 71.97 Gef. 71.76	5.64 5.55	22.38 22.34	
2h ¹⁴⁾	370	2.5	320	2.5	20	1	4h, farbl. Kristalle (Äther/wenig Benzol)	350		C ₁₇ H ₁₆ N ₄ (276.3)	Ber. 73.88 Gef. 74.04	5.84 5.86	20.28 20.56	
2i	600	4	512	4	30	1 ^{b)}	4i, durchs. quaderförmige Kristalle (Äther)	230		C ₁₇ H ₁₈ N ₄ (278.4)	Ber. 73.35 Gef. 73.17	6.52 6.54	20.13 20.38	
2e	545	4	514	4	35	1	5e, wattleartig verfilzte Kristalle (tiefs. Petroläther/wenig Äther)	470		C ₁₆ H ₁₆ N ₄ (264.3)	Ber. 72.69 Gef. 72.57	6.11 6.06	21.20 21.20	
2f	600	4	514	4	35	1	5f, verfilzte Nadeln (tiefs. Petroläther/Äther)	590		C ₁₇ H ₁₈ N ₄ (278.4)	Ber. 73.35 Gef. 73.32	6.52 6.59	20.13 19.96	

a¹⁾ Vorsichtiges Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak., Rückstand (meist zäh-viskos) mit Äther behandeln, gebildete Kristalle umkristallisieren.

2: Die bei der Reaktion ausgefallenen Kristalle i. Vak. trocknen und umkristallisieren.

b²⁾ Bei den nach 1 erhaltenen Kristallen handelt es sich um Tetracyanäthylen, Schmp. nach Umkristallisieren aus Benzol/Äther 198–199°C. Das äther. Filtrat kristallisiert nach dem Absaugen sofort durch, die Kristalle 4 i werden aus Äther umkristallisiert.

33) S. *Tanimoto, A. Kita, M. Okano* und *R. Oda, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi* **1969**, 444 (jap.) [C. A. 71, 101 360p (1969)].

Tab. 7. 1-(Arylsulfonyl)-4,4-dicyclopropyl-2-azetidinone **6** aus Cyclopropylololefinen **2** und Arylsulfonylisocyanaten (vgl. Tab. 2)

g	Eingesetzt		g	mmol	absol. Äther ml	Form	Ausb. g	Summenformel (Mol.-Masse)	C	Analyse		
	g	mmol								H	N	S
2c ⁸⁾ 1.6	1.5	Phenyl-	1.83	10	35	6A , farbl. Quader	1.75	C ₁₅ H ₁₇ NO ₃ S (291.4)	Ber. 61.83 Gef. 61.86	5.89 5.98	4.81 5.00	11.00 11.12
2c ⁸⁾ 1.3	1.2	<i>p</i> -Chlorphenyl-	2.18	10	6	6B , farbl. Nadeln	1.33	C ₁₅ H ₁₆ ClNO ₃ S (325.8)	Ber. 55.29 Gef. 55.37	4.95 4.94	4.30 4.19	9.85 9.60
2c ⁸⁾ 1.6	1.5	<i>p</i> -Tolyl-	1.97	10	50	6C , große farbl. Kristalle	2.55	C ₁₆ H ₁₉ NO ₃ S (305.4)	Ber. 62.92 Gef. 62.82	6.27 6.20	4.58 4.74	
2d ³³⁾ 1.5	12.5	Phenyl-	1.83	10	20	6D , farbl. Quader	2.35	C ₁₆ H ₁₉ NO ₃ S (305.4)	Ber. 62.92 Gef. 63.08	6.27 6.26	4.58 4.65	10.50 10.63
2d ³³⁾ 0.985	5	<i>p</i> -Tolyl-	0.765	6.25	~	6E , große farbl. Kristalle	0.72	C ₁₇ H ₂₁ NO ₃ S (319.4)	Ber. 63.92 Gef. 63.53	6.63 6.66	4.39 4.41	10.03 10.01
2h ¹⁴⁾ 0.75	5	Phenyl- ^{a)}	1) 0.61 2) 0.31	3.3 1.7	—	6F	0.85 (roh)					
2i 0.75	5	<i>p</i> -Tolyl-	0.985	5	3	6G , große farbl. Kristalle	0.97	C ₁₉ H ₂₅ NO ₃ S (347.6)	Ber. 65.65 Gef. 65.46	7.25 7.26	4.04 3.85	9.22 9.51

a) Nach viertägigem Stehenlassen werden 80% der Menge i. Vak. abdestilliert, zum Rückstand wird die zweite Menge Phenylsulfonylisocyanat gegeben, nach mehrtägigem Stehenlassen bei 0°C werden die schmierigen Kristalle mit kaltem absol. Äther ausgewaschen und aus flüchtendem Petroläther umkristallisiert. Man erhält kein analysenreines Produkt, jedoch zeigt das NMR-Spektrum (Tab. 4) die Struktur **6F**.

Tab. 8. Tetracyanoclobutane **9** aus Enoläthern **8** und Tetracyanäthylen (TCÄ) (vgl. Tab. 3)

g	mmol	Eingesetzt		Lösungsm. ml absol.	a)	Form (umkristallisiert aus)	Ausb. (g)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
		TCÄ g	mmol						C	H	N
8a	1.0	10	1.155	9	50	9a , farbl. Nadeln (Benzol/tiefs. Petroläther)	1.3	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O (228.3)	Ber. 63.14 Gef. 63.29	5.30 5.39	24.55 24.25
8b	0.65	6.5	0.77	6	30	9b , farbl. Blättchen (Benzol/tiefs. Petroläther 3:5)	0.74	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O (228.3)	Ber. 63.14 Gef. 63.39	5.30 5.27	24.55 24.48
8c	0.87	6.5	0.77	6	10	9c , farbl. Nadeln (Benzol)	0.83	C ₁₅ H ₁₀ N ₄ O (262.3)	Ber. 68.69 Gef. 68.71	3.84 3.88	21.36 21.57
8d	0.52	6	0.64	5	5	9d , farbl. Nadelchen (Benzol/Äther)	0.56	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O (214.2)	Ber. 61.66 Gef. 61.62	4.71 4.69	26.15 26.25
8e	0.6	6	0.64	5	5	9e , farbl. verfilzte Nadelchen (Äther)	0.75	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O (228.3)	Ber. 63.14 Gef. 62.95	5.30 5.28	24.55 24.63
8f	0.61	8.5	0.9	7	10	9f , silbrige Blättchen (Äther/Benzol 2:1)	0.83	C ₁₀ H ₈ N ₄ O (200.2)	Ber. 59.99 Gef. 60.05	4.03 4.08	27.99 27.91
8g	1.04	12	1.28	10	9	9g , farbl. Nadeln (Benzol)	1.1	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O (214.2)	Ber. 61.66 Gef. 61.43	4.70 4.73	26.15 26.00
8h	0.43	5	0.578	4.5	6	9h , verfilzte farbl. Nadeln (Benzol/tiefs. Petroläther)	0.25	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O (214.2)	Ber. 61.66 Gef. 60.85	4.70 4.74	26.15 25.75
8i	0.5	5	0.578	4.5	6	9i , farbl. Nadelchen (Äther)	0.49	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O (228.3)	Ber. 63.14 Gef. 63.21	5.30 5.42	24.55 24.58
8k	0.387	4.5	0.514	4	6	9h , farbl. Nadelchen (gewaschen mit 4 ml Äther)	0.61	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O (214.2)	Ber. 61.66 Gef. 61.88	4.70 4.71	26.15 26.17
8l	0.387	4.5	0.514	4	6	9l , lange farbl. Nadeln (gewaschen mit 4 ml Äther)	0.49	C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O (214.2)	Ber. 61.66 Gef. 61.70	4.70 4.80	26.15 25.91

a) 1: Vorsichtiges Abdampfen der Lösungsmittel i. Vak., Rückstand (meist leicht kristallisierbares Öl) mit Äther behandeln, gebildete Kristalle umkristallisieren.

2: Aus der Reaktionslösung fallen Kristalle aus, zur Vervollständigung gibt man tiefs. Petroläther zu, trocknet die Kristalle i. Vak. und kristallisiert um.

b) Umsetzung unter Eiskühlung.

c) Ausfällen mit n-Hexan.

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten: Der Verlauf der Reaktion wird an der zeitlichen Intensitätsabnahme des Tetracyanäthylen-Absorptionsmaximums bei 266 nm verfolgt. Als Lösungsmittel werden Methylenchlorid bzw. Acetonitril eingesetzt. Die Anfangskonzentration beträgt beim Tetracyanäthylen jeweils $c^{\circ} = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Nach Zusatz des Olefins wird das Reaktionsgemisch in der UV-Küvette auf 25°C thermostatisiert. Zwei verschiedene Verfahren wurden zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten benutzt:

1. äquimolarer Ansatz: $c_{\text{Olefin}}^{\circ} = c_{\text{Tetracyanäthylen}}^{\circ} = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l bei genügend reaktiven Verbindungen. Die Geschwindigkeitskonstante k_{II} der Reaktion 2. Ordnung ergibt sich aus der Geraden, die beim Auftragen von $\left(\frac{c_{\text{TCÄ}}^{\circ}}{c_{\text{TCÄ}}} - 1 \right)$ gegen t erhalten wird. Der Ausdruck $k_{II} \cdot c_{\text{TCÄ}}^{\circ}$ läßt sich sofort aus der Steigung entnehmen.

2. „pseudomonomolekulare Reaktion“ mit hohen Olefinüberschüssen $c_{\text{Olefin}}^{\circ} \gg c_{\text{TCÄ}}^{\circ}$, um Fehlerquellen bei wenig reaktiven Olefinen auszuschalten.

Die Geschwindigkeitskonstante k' der Reaktion pseudoerster Ordnung ergibt sich als Steigung der Geraden im $\ln \frac{c_{\text{TCÄ}}^{\circ}}{c_{\text{TCÄ}}}$ / t -Diagramm. Nach Bestimmung von k' für verschiedene Olefinüberschußkonzentrationen c_{Olefin} erhält man die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion k_{II} als Geradensteigung aus dem k'/c_{Olefin} -Diagramm.

[239/73]