

Chem. Ber. 114, 3997–4004 (1981)

Radikalische Additionen, X¹⁾**Einfache Synthese einiger Spiro[2.4]heptan-4,4,7,7-tetracarbonitrile***Herbert M. Bartels^a, Peter Boldt^{*a} und Dietmar Schomburg^{1a)b}*Lehrstuhl B für Organische Chemie, Technische Universität Braunschweig^a,
Postfach 3329, D-3300 Braunschweig, undLehrstuhl B für Anorganische Chemie, Technische Universität Braunschweig^b,
Postfach 3329, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 20. März 1981

2-[1-(1-Bromalkyl)-1-propenyl]propandinitrile (**4**) und 2-(1-Alkyl-2-brompropyliden)propandinitrile (**5**) sind leicht zugänglich durch radikalische Addition von Brommalonitril (**2**) an Allene (**1**), einige Verbindungen **5** auch durch Bromierung von Alkylidenpropandinitrilen. **4a–c** und **5a, b** lieferten mit Triethylamin bei Raumtemperatur in 70–80% Ausbeute die Spiro[2.4]heptan-4,4,7,7-tetracarbonitrile **8–10**. Die Konstitution von **9** wurde durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. **9** weist im 9-Ring starke Verzerrungen auf mit Bindungswinkeln an einigen gesättigten C-Atomen von ca. 120° und Bindungslängen von 148.5 pm.

Free Radical Additions, X¹⁾**Simple Syntheses of Some Spiro[2.4]heptane-4,4,7,7-tetracarbonitriles**

2-[1-(1-Bromoalkyl)-1-propenyl]propanedinitriles (**4**) and 2-(1-alkyl-2-bromopropylidene)propanedinitriles (**5**) can be easily synthesized by free radical additions of bromomalonitrile (**2**) to allenes (**1**), some compounds **5** also by bromination of alkylidenepropanedinitriles. **4a–c** and **5a, b** are converted with triethylamine at room temperature (70–80%) to the spiro[2.4]heptane-4,4,7,7-tetracarbonitriles **8–10**. The structure of **9** was proved by X-ray analysis. The 9-ring of **9** is strongly twisted with bond angles for some saturated C-atoms of nearly 120° and bond lengths of 148.5 pm.

Alkylhalogenide lassen sich radikalisch an Allene (**1**) addieren. Brommalonitril (**2**) liefert dabei überwiegend die Produkte, die durch Angriff eines Dicyanmethyl-Radikals am sp-C-Atom entstehen (**4**)¹⁾. Die Verbindungen **4** lagern sich leicht in die Tautomeren **5** um.

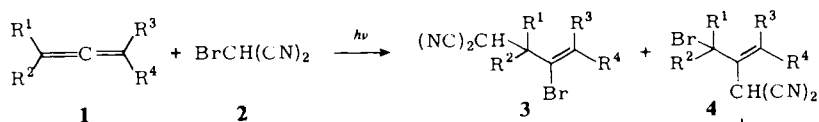
Da die Additionsprodukte des Brommalonitrils an Alkene (**6**) bereits mit schwachen Basen wie Triethylamin glatte 1,3-HBr-Eliminierung zu Cyclopropan-1,1-dicarbonitrilen (**7**) geben^{2,3)}, sollte die Umsetzung der Verbindungen **4** mit Basen untersucht werden.

4a lieferte mit Triethylamin ein farbloses kristallisiertes Produkt, das nach der Molekülmasse (MS) und aufgrund der Elementaranalyse die Summenformel C₁₆H₁₆N₄ besitzt und demnach aus zwei Molekülen **4a** unter Abspaltung von zwei Molekülen HBr

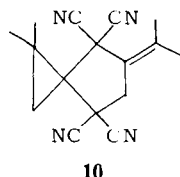
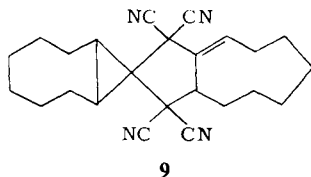
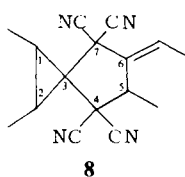
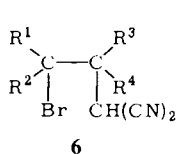
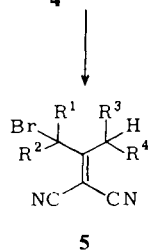
Chem. Ber. 114 (1981)

entstanden sein mußte. Daß es sich dabei um Verbindung **8** handelt, geht aus den Spektren hervor.

Schema 1



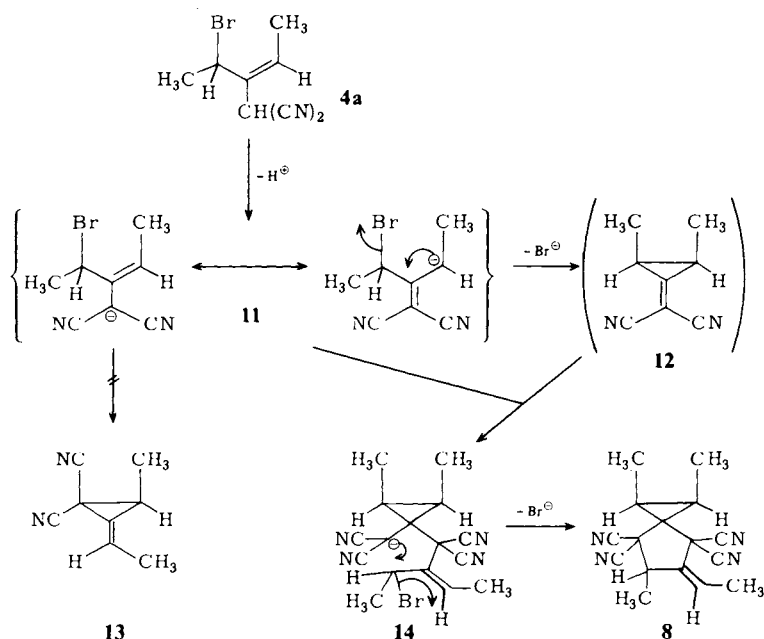
	a	b	c	d	e	f	g
R ¹	Me	H	H	H	Me	Me	Me
R ²	H	[CH ₂] ₆	H	H	H	H	Me
R ³	Me	[CH ₂] ₆	Me	H	H	Me	Me
R ⁴	H	H	Me	H	H	Me	H



Im ¹H-NMR-Spektrum lassen sich identifizieren ein Vinylproton (bei δ = 6.46), das mit einer geminal vinylständigen Methyl-Gruppe (δ = 1.93, J = 7.2 Hz) sowie mit einem allylischen Proton koppelt (an C-5, δ = 3.77, J = 1.5 Hz), das wiederum vicinale Kopplung mit einer Methylgruppe (δ = 1.51, J = 7.5 Hz) aufweist. Im ¹³C-NMR-Spektrum finden sich vier Signale, die sich unterschiedlichen, jedoch an gesättigte C-Atome gebundenen Nitrilgruppen zuordnen lassen. Von diesen besitzen zwei eine nahe-

zu gleiche und die beiden anderen eine etwas stärker differierende chemische Verschiebung. Weiterhin finden sich Signale für zwei Alken-C-Atome, eines davon mit Vinyl-H, für vier Methylgruppen, für drei unterschiedliche Methin-C-Atome und drei quartäre C-Atome. Im UV-Spektrum fehlt ein Absorptionsmaximum bei 250 nm, wie es für Alkyldenmalononitril-Doppelbindungen charakteristisch ist. Diese Befunde lassen sich u. E. nur mit der Konstitution **8** vereinbaren. Welches der vier möglichen geometrischen Isomeren von **8** vorliegt, läßt sich anhand der Spektren nicht entscheiden. Die Entstehung von **8** aus **4a** läßt sich mit der im Schema 2 angegebenen Reaktionsfolge erklären.

Schema 2



Deprotonierung führt zum mesomeren Anion **11**, das nicht – wie zunächst erwartet – Ringschluß zum Alkydencyclopropan **13**, sondern zu **12** gibt. In Analogie zu den Cyclopropanonen⁴⁾ sollte **12** außerordentlich leicht mit Nucleophilen wie **11** zu **14** reagieren. Intramolekulare $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion gibt schließlich **8**.

Wie sich zeigte, lieferten auch die Additionsprodukte von Brommalononitril an 1,2-Cyclononadien (**1b**) und 3-Methyl-1,2-butadien (**1c**), nämlich **4b** und **4c**, bei der Behandlung mit Triethylamin Verbindungen, deren analytische und spektroskopische Daten mit den Spiro[2.4]heptanen **9** und **10** im Einklang stehen. Die Struktur von **9** wurde außerdem durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Da auch bei der Deprotonierung von **5** die gleichen Anionen wie aus **4** entstehen, sollten sich die Spiroheptane **8** – **10** auch aus den Bromalkyldenmalononitrilen **5a** – **c** darstellen lassen. Tatsächlich lieferten **5a** und **b** mit Triethylamin ebenfalls in glatter Reak-

tion die Spiro[2.4]heptane **8** und **9**. Das eröffnet im Prinzip die Möglichkeit, Spiro[2.4]heptan-4,4,7,7-tetracarbonitrile aus Alkyldenmalononitrilen **5** (leicht zugänglich durch Knoevenagel-Kondensation von Ketonen mit Malononitril⁵⁾), anschließende radikalische Allylbromierung^{6,7)} und Umsetzung mit Triethylamin darzustellen.

Bei der Addition von Brommalononitril an Allen (**1d**) findet außerdem ausschließlicher terminaler Angriff des Dicyanmethyl-Radikals unter Bildung von **3d** statt¹⁾, so daß man zur Synthese von **5d** auf den Weg über die Bromierung des Isopropylidenmalononitrils angewiesen war^{6,7)}. **5e** und ein Gemisch von **5f** und **g** ließen sich ebenfalls durch Allylbromierung des 2-Methyl-1-buten-1,1-dicarbonitrils bzw. des 2-Ethyl-3-methyl-1-buten-1,1-dicarbonitrils darstellen.

Wie sich zeigte, reagierte **5d** jedoch, auch in sehr verdünnter Lösung, heftig unter Schwarzfärbung mit Triethylamin oder Dicyclohexylethylamin. In Ethanol als Lösungsmittel war die Reaktion nicht so stark exotherm, ¹H-NMR-spektroskopisch konnten jedoch keine Hinweise auf die Bildung einer Spiroverbindung gefunden werden. **5e–g** reagierten bei Raumtemperatur mit einem geringen Überschuß Triethylamin nicht. Die Edukte wurden zurückgewonnen. Bei höherer Temperatur und mit einem größeren Überschuß Triethylamin gaben **5f** und **g** offenbar polymere Zersetzungsprodukte.

Die glatte Bildung der Spiro[2.4]heptan-4,4,7,7-tetracarbonitrile **8–10** aus Bromalkyldenmalononitrilen **5** scheint demnach an bestimmte strukturelle Voraussetzungen geknüpft. Wenn man die Beispiele der Verbindungen **5a–c** zugrundelegt, findet Spiroheptanbildung offenbar nur dann statt, wenn das Brom und das abzuspaltende Proton an einem sekundären C-Atom stehen oder das Brom an einem primären und das Proton an einem tertiären C-Atom.

Röntgenstrukturanalyse von **9**^{*)}

9 kristallisiert aus Toluol monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten $a = 1351.7(3)$, $b = 723.2(1)$, $c = 2559.4(6)$ pm, $\beta = 109.90(3)^\circ$, $Z = 4$, $D_c = 1.162 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer (Typ STADI

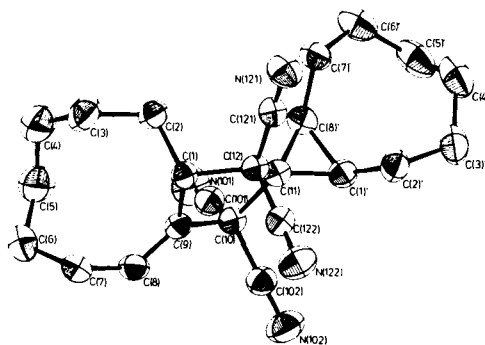


Abb.: Perspektivische Darstellung der Struktur von $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_4$ (**9**)

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50012, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 9

C(2)	-C(1)	153.5(4)	C(9)	-C(1)	150.6(4)	C(9)	-C(1)	-C(2)	113.8(3)	C(12)	-C(1)	-C(2)	112.3(2)
C(12)	-C(1)	156.2(4)	C(3)	-C(2)	156.0(6)	C(12)	-C(1)	-C(9)	101.4(2)	C(3)	-C(2)	-C(1)	112.1(3)
C(4)	-C(3)	148.5(8)	C(5)	-C(4)	151.7(7)	C(4)	-C(3)	-C(2)	119.5(3)	C(5)	-C(4)	-C(3)	120.6(4)
C(6)	-C(5)	152.4(6)	C(7)	-C(6)	153.9(6)	C(6)	-C(5)	-C(4)	118.0(4)	C(7)	-C(6)	-C(5)	115.4(4)
C(8)	-C(7)	148.5(4)	C(9)	-C(8)	131.7(5)	C(8)	-C(7)	-C(6)	110.2(3)	C(9)	-C(8)	-C(7)	125.1(3)
C(10)	-C(9)	155.1(3)	C(11)	-C(10)	156.1(4)	C(8)	-C(9)	-C(1)	129.0(2)	C(10)	-C(9)	-C(1)	108.0(2)
C(10)	-C(10)	147.1(4)	C(102)	-C(10)	148.4(4)	C(10)	-C(9)	-C(8)	122.9(2)	C(11)	-C(10)	-C(9)	105.6(2)
C(12)	-C(11)	154.6(3)	C(11)	-C(11)	150.7(4)	C(10)	-C(10)	-C(9)	109.6(2)	C(10)	-C(10)	-C(11)	112.5(2)
C(8)*	-C(11)	153.1(4)	C(12)	-C(12)	148.2(4)	C(102)	-C(10)	-C(9)	110.5(2)	C(102)	-C(10)	-C(11)	110.6(3)
C(12)	-C(12)	148.9(4)	C(2)*	-C(1)*	149.6(6)	C(102)	-C(10)	-C(10)	108.1(2)	C(12)	-C(11)	-C(10)	103.7(2)
C(8)*	-C(1)*	151.1(4)	C(3)*	-C(2)*	152.3(5)	C(1)*	-C(11)	-C(10)	118.8(2)	C(1)*	-C(11)	-C(12)	125.1(3)
C(4)*	-C(3)*	153.2(6)	C(5)*	-C(4)*	152.5(7)	C(8)*	-C(11)	-C(10)	119.5(2)	C(8)*	-C(11)	-C(12)	126.1(2)
C(6)*	-C(5)*	153.1(6)	C(7)*	-C(6)*	153.4(5)	C(8)*	-C(11)	-C(1)*	59.6(2)	C(11)	-C(12)	-C(1)	104.2(2)
C(8)*	-C(7)*	150.6(5)	N(10)	-C(10)	114.5(4)	C(12)	-C(12)	-C(1)	111.3(2)	C(12)	-C(12)	-C(11)	117.8(2)
N(10)	-C(10)	113.5(4)	N(12)	-C(12)	113.8(4)	C(12)	-C(12)	-C(1)	108.9(2)	C(12)	-C(12)	-C(11)	108.2(2)
N(12)	-C(12)	114.4(4)	C(32)	-C(31)	139.8(26)	C(12)	-C(12)	-C(12)	106.2(2)	C(2)*	-C(1)*	-C(11)	122.9(2)
C(33)	-C(32)	138.1(30)	C(34)	-C(33)	156.2(36)	C(8)*	-C(1)*	-C(11)	61.0(2)	C(8)*	-C(1)*	-C(2)*	122.8(3)
C(33)	-C(31)*	157.7(46)				C(3)*	-C(2)*	-C(1)*	114.1(3)	C(4)*	-C(3)*	-C(2)*	116.3(3)
						C(5)*	-C(4)*	-C(3)*	117.1(4)	C(6)*	-C(5)*	-C(4)*	116.6(3)
						C(7)*	-C(6)*	-C(5)*	115.2(3)	C(8)*	-C(7)*	-C(6)*	109.6(3)
						C(1)*	-C(8)*	-C(11)	59.4(2)	C(7)*	-C(8)*	-C(11)	126.8(2)
						C(7)*	-C(8)*	-C(1)*	120.8(3)	N(10)	-C(10)	-C(10)	178.5(4)
						N(10)	-C(10)	-C(10)	178.8(4)	N(12)	-C(12)	-C(12)	175.2(3)
						N(12)	-C(12)	-C(12)	178.5(4)				

Tab. 2. Lageparameter der Atome von 9^a) und anisotrope Temperaturfaktoren für 9^a) in der Form: $\exp[-2\pi^2(U_1h^2a^{*2} + U_2k^2b^{*2} + U_3l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hlc^*a^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$

	X/A	Y/B	Z/C	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	0.1780(2)	0.4869(4)	0.2572(1)	35(1)	35(2)	39(2)	1(1)	15(1)	0(1)
C(2)	0.1908(2)	0.6955(4)	0.2504(1)	55(2)	39(2)	55(2)	7(1)	27(2)	7(1)
C(3)	0.1624(4)	0.7521(7)	0.1882(2)	90(3)	62(2)	81(3)	30(2)	49(2)	31(2)
C(4)	0.2482(4)	0.7937(6)	0.1660(2)	113(3)	61(3)	95(3)	15(2)	63(3)	7(3)
C(5)	0.3285(3)	0.6472(5)	0.1661(2)	82(3)	59(2)	87(3)	4(2)	49(2)	-6(2)
C(6)	0.2894(4)	0.4732(6)	0.1316(2)	85(3)	70(2)	54(2)	-1(2)	37(2)	-1(2)
C(7)	0.2344(3)	0.3310(5)	0.1571(1)	73(2)	44(2)	45(2)	-7(2)	23(2)	3(2)
C(8)	0.2959(3)	0.3029(4)	0.2168(1)	51(2)	35(2)	49(2)	-6(1)	20(1)	-1(1)
C(9)	0.2727(2)	0.3750(4)	0.2585(1)	40(2)	32(2)	40(2)	0(1)	15(1)	-2(1)
C(10)	0.3480(2)	0.3646(4)	0.3197(1)	32(1)	36(2)	43(2)	0(1)	15(1)	-1(1)
C(11)	0.2835(2)	0.4401(4)	0.3554(1)	32(1)	35(2)	39(1)	1(1)	11(1)	-1(1)
C(12)	0.1687(2)	0.4377(4)	0.3148(1)	31(1)	32(1)	42(2)	0(1)	14(1)	0(1)
C(1)*	0.3177(2)	0.3894(4)	0.4160(1)	41(2)	43(2)	41(2)	3(1)	12(1)	9(1)
C(2)*	0.2417(3)	0.3383(5)	0.4446(1)	54(2)	52(2)	46(2)	10(2)	19(2)	8(2)
C(3)*	0.2856(3)	0.3587(6)	0.5076(2)	67(2)	86(3)	46(2)	14(2)	26(2)	20(2)
C(4)*	0.2983(3)	0.5569(7)	0.5301(2)	63(2)	105(3)	42(2)	-7(2)	15(2)	16(2)
C(5)*	0.3828(3)	0.6758(6)	0.5196(2)	58(2)	100(3)	45(2)	-26(2)	3(2)	12(2)
C(6)*	0.3450(4)	0.8196(6)	0.4732(2)	66(2)	68(2)	62(2)	-24(2)	17(2)	-4(2)
C(7)*	0.2764(3)	0.7438(5)	0.4164(1)	52(2)	44(2)	47(2)	-7(2)	16(2)	1(2)
C(8)*	0.3325(2)	0.5859(4)	0.4000(1)	36(2)	42(2)	44(2)	-6(1)	12(1)	-4(1)
C(10)	0.4429(2)	0.4751(4)	0.3262(1)	40(2)	45(2)	48(2)	2(1)	17(1)	4(1)
N(10)	0.5165(2)	0.5603(4)	0.3301(1)	47(2)	71(2)	82(2)	0(2)	26(2)	-10(2)
C(102)	0.3812(2)	0.1708(5)	0.3351(1)	42(2)	44(2)	51(2)	1(1)	19(1)	6(1)
N(102)	0.4064(3)	0.0231(4)	0.3478(1)	75(2)	49(2)	84(2)	13(2)	29(2)	16(2)
C(12)	0.0915(2)	0.5586(4)	0.3276(1)	34(2)	44(2)	41(2)	0(1)	13(1)	-2(1)
N(12)	0.0268(2)	0.6450(4)	0.3347(1)	45(2)	65(2)	65(2)	-2(1)	24(1)	10(1)
C(122)	0.1277(2)	0.2456(5)	0.3125(1)	38(1)	43(2)	44(2)	3(1)	14(1)	0(1)
N(122)	0.0973(2)	0.0971(4)	0.3099(1)	63(2)	47(2)	78(2)	0(1)	22(2)	-12(1)
C(3)	-0.0127(7)	0.6224(25)	0.0371(4)	81(5)	426(26)	116(6)	-12(9)	3(4)	63(9)
C(32)	-0.0158(8)	0.4323(26)	0.0464(5)	87(6)	322(20)	304(18)	171(17)	-32(8)	18(9)
C(33)	-0.0026(9)	0.2844(31)	0.0153(11)	61(5)	379(23)	461(32)	-214(25)	-23(10)	13(9)
C(34)	0.0044(31)	0.0704(39)	0.0239(13)						

a) Toluolmolekül C(31), C(32), C(33), Methylkohlenstoff C(34).

4) im Θ -2 Θ -Betrieb unter Verwendung von monochromatischer Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 154.178$ pm) gemessen. Die Meßgeschwindigkeit betrug $3^{\circ}/\text{min}$ im Bereich $3^{\circ} \leq 2\Theta \leq 118^{\circ}$. Zur Messung wurde ein Kristall mit den Abmessungen $0.3 \times 0.5 \times 0.3$ mm verwendet.

Nach der Datenreduktion resultierten 2783 unabhängige Reflexe. Die Strukturbestimmung erfolgte mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen. Die Elementarzelle enthält 4 Moleküle **9** und 2 Moleküle Toluol. Die Toluolmoleküle zeigen durch eine Fehlordnung kristallographische Pseudo- C_2 -Symmetrie. Die Methylgruppe wird mit einem Besetzungsfaktor von je 50% an C(33) und C(33)' gefunden. Auch die Atome des Ringes sind innerhalb der Ringebene nicht sehr gut definiert – erkennbar an hohen und stark anisotropen Temperaturfaktoren. Die Bindungsparameter innerhalb des Toluolmoleküls sind daher mit hoher Unsicherheit behaftet (vgl. z. B. C(31)–C(32) 140 (3) pm, C(33)–C(31)' 158 (5) pm).

Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate führte zu einem R -Faktor = 0.069. Die Positionsparameter der Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme der Protonen am fehlgeordneten Toluolmolekül in Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt und gemeinsam mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. Die anderen Atome bekommen mit Ausnahme von C(34) anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. Eine abschließende Differenz-Synthese ergab ein größtes Elektronendichtemaximum von 0.39 eA^{-3} in der Nähe des Toluolmoleküls.

Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1 mit der in der Abbildung verwendeten Numerierung wiedergegeben. Die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tab. 2 aufgelistet. Tabellen der Wasserstoffkoordinaten sowie der beobachteten und berechneten Strukturfaktoren können bei einem der Autoren (D.S.) angefordert werden.

Beschreibung der Molekülstruktur

Wie aus der Abbildung ersichtlich, sind die 5-, 8- und 9-gliedrigen Ringe nicht eben. Während die endocyclischen Bindungswinkel in dem fünfgliedrigen (und insbesondere natürlich im dreigliedrigen) Ring aus geometrischen Gründen kleiner als der Tetraederwinkel sind, wurden in den beiden größeren Ringen alle endocyclischen Winkel gegenüber 109.5° bzw. 120° an der Doppelbindung vergrößert. Diese Winkelverzerrung macht sich besonders an C(3), C(4) und C(5) bemerkbar, wo die C–C–C-Bindungswinkel (118.0 – 120.6°) denen eines sp^2 -hybridisierten C-Atoms vergleichbar sind. Diese besondere Bindungssituation führt zu besonders kurzen Bindungslängen von C(4) zu seinen Nachbaratomen. Sie sind gegenüber dem Standardwert von 154 pm auf 151.7 bzw. 148.5 pm verkürzt. Die in bezug auf den neungliedrigen Ring endocyclischen Winkel an der Doppelbindung (C(7)–C(8)–C(9) und C(8)–C(9)–C(1)) wurden auf 125.1 bzw. 129.0° verzerrt, während der Winkel im Fünfring (C(1)–C(9)–C(10)) auf 108.0° verkleinert wurde. Auch zwischen C(7) und C(8) und zwischen C(9) und C(1) werden – vermutlich durch den höheren s-Charakter der Bindungen – deutlich kürzere C–C-Bindungen als normalerweise gefunden (C(7)–C(8) 148.5 pm, C(9)–C(1) 150.6 pm). Die dem Cyclopropanring direkt benachbarten C–C-Einfachbindungen C(1)'–C(2)' und C(8)'–C(7)' sind ebenfalls deutlich kürzer als normale C–C-Einfachbindungen (149.6 und 150.6 pm).

Die Atomabstände im dreigliedrigen Ring (Mittelwert 151.6 pm) und die Bindungsparameter der Cyangruppe (C–N Mittelwert 114.1 pm) liegen in dem normalerweise gefundenen Bereich^{8,9)}. Abweichungen von der Linearität in der R–C \equiv N-Bindungsanordnung sind schon mehrfach beobachtet worden⁹⁾. Diese Abweichung ist in **9** am größten an C(121) (4.8°).

Spezifische Wechselwirkungen zwischen **9** und dem Lösungsmittelmolekül (kürzester intermolekularer Abstand C(32) ··· H(72) 298 pm) sind nicht erkennbar.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, des *Fonds der Chemischen Industrie* und des *Landes Niedersachsen* gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Saenger, Leiter der Röntgenstrukturanalyse, Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin, Göttingen, für die freundliche Überlassung des Röntgendiffraktometers. Frau K. Kadhin danken wir für experimentelle Mitarbeit.

Experimenteller Teil

6-Ethyliden-1,2,5-trimethylspiro[2.4]heptan-4,4,7,7-tetracarbonitril (**8**)

Aus 4a: Man versetzte 4.2 g Roh-Reaktionsgemisch aus **2** und **1a**¹⁾ (ca. 90% (20 mmol) **4a** enthaltend) in 50 ml Methylenchlorid mit ca. 1.2 ml Triethylamin, rührte 30 min bei Raumtemp., wusch mit 2 N HCl, NaHCO₃-Lösung und Wasser und dampfte i. Vak. zur Trockene. Den Rückstand chromatographierte man aus Tetrachlorkohlenstoff/Essigester (4: 1) an neutralem Kieselgel. Das Eluat der ersten, farblosen Zone lieferte nach Einengen 1.7 g (70%, bezogen auf **4a**) **8** vom Schmp. 120–121 °C.

Aus 5a: 8.5 g (40 mmol) **5a** lieferten wie aus **4a** 3.8 g (72%) **8** vom Schmp. 120–121 °C. – IR (KBr): 2230 cm⁻¹ (CN). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.4–2.2 (m; 8H, Cyclopropyl-H und -CH₃), 1.51 (d, J = 7.5 Hz; 3H, CHCH₃), 1.93 (d, J = 7.2 Hz; 3H, =CHCH₃), 3.77 (d, q, J_d = 1.5 Hz, J_q = 7.5 Hz; 1H, CHCH₃), 6.46 (d, q, J_d = 1.5 Hz, J_q = 7.2 Hz; 1H, =CHCH₃). – ¹³C-NMR¹⁰⁾ (CDCl₃): δ = 133.8 (s; C-6), 132.5 (d; =CHCH₃), 113.9, 113.6, 113.4, 112.2 (alle s; CN), 46.7, 40.6, 36.8 (alle s; C-3, C-4, C-7), 47.5, 27.8, 22.1 (alle d; C-1, C-2, C-5), 16.5, 14.8, 8.1, 7.8 (alle q; 4CH₃). – MS (70 eV): m/e = 264 (65%, M⁺).

C₁₆H₁₆N₄ (264.3) Ber. C 72.70 H 6.10 N 21.20 Gef. C 72.84 H 6.06 N 21.07

Spiro[bicyclo[7.3.0]dodec-1-en-11,9'-bicyclo[6.1.0]nonan]-10,10,12,12-tetracarbonitril (9**):** 14.4 g (40 mmol) **4b** oder **5b** lieferten wie für **8** beschrieben 6.2 g (83%) **9** als Rohprodukt. Nach Chromatographie aus Essigester an 200 g Kieselgel (Firma Merck, Li Chroprep Si, 25–40 µm, 15 bar) und Umkristallisieren aus Toluol Schmp. 191 °C. – IR (KBr): 2230 cm⁻¹ (CN). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.6–2.2 (m; 24H), 2.3–2.5 (m; 2H, =CHCH₂), 3.68 (d, d, d, J = 1.5, 4.0 und 11.0 Hz; 1H, 9-H), 6.47 (d, d, d, J = 1.5, 7.6 und 10.4 Hz; 1H, =CH–). – MS (70 eV): m/e = 372 (15%, M⁺).

C₂₄H₂₈N₄ (372.5) Ber. C 77.38 H 7.58 N 15.04 Gef. C 77.30 H 7.56 N 15.03

5-Isopropyliden-1,1-dimethylspiro[2.4]heptan-4,4,7,7-tetracarbonitril (10**):** Aus 2.85 g (13.4 mmol) **4c** erhielt man wie für **8** beschrieben 1.46 g (82%) **10** vom Schmp. 123 °C. – IR (KBr): 2245 cm⁻¹ (CN). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.50 (s; 2H, 2-H), 1.62, 1.65 (2s; 6H, 1-CH₃), 1.91 (d, d, J = 2.0 und 0.5 Hz; 3H, =CCH₃), 2.15 (d, d, J = 1.5 und 3.0 Hz; 3H, =CCH₃), 3.18 (m; 1H, 6-H), 3.60 (m; 1H, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃)¹⁰⁾: δ = 113.8, 113.2, 112.8 (alle s; C≡N), 141.9, 121.0 (2s; C=C), 42.9 (t; CH₂), 41.8, 40.2, 38.6 (alle s; C-3, C-4, C-7). – MS (70 eV): m/e = 264 (36%, M⁺).

C₁₆H₁₆N₄ (264.3) Ber. C 72.70 H 6.10 N 21.20 Gef. C 72.68 H 6.17 N 21.22

3-Brom-2-methyl-1-buten-1,1-dicarbonitril (5e**):** Eine Lösung von 40.0 g (0.33 mol) 2-Methyl-1-buten-1,1-dicarbonitril und 64.0 g (0.40 mol) Brom in 420 ml Benzol versetzte man mit 90 mg 2,2'-Azobis(isobutyronitril) und erwärmte unter schwachem Durchleiten von Stickstoff und allmählicher Zugabe von weiteren 10 × 6.4 g (insgesamt 0.40 mol) Brom 3 d auf 80 °C. Umsatz nach ¹H-NMR-Spektrum 50%. Nach Waschen, Trocknen und fraktionierender Destillation über eine

10-cm-Vigreux-Kolonnen erhielt man 10.9 g (17%) **5e** vom Sdp. 75–77°C/0.07 bar. Die niedrige Ausbeute an reinem **5e** lag an der schlechten Abtrennbarkeit vom Edukt. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.83 (d, *J* = 6.6 Hz; 3H, CH₃CHBr–), 2.39 (s; 3H, CH₃), 5.25 (q, *J* = 6.6 Hz; 1H, CH₃CHBr–). C₇H₇BrN₂ (199.1) Ber. C 42.21 H 3.55 Br 40.15 N 14.04
Gef. C 42.44 H 3.62 Br 39.81 N 14.13

Gemisch von 3-Brom-2-isopropyl-1-buten-1,1-dicarbonitril (5f) und 3-Brom-2-ethyl-3-methyl-1-buten-1,1-dicarbonitril (5g): Aus 101 g (0.63 mol) 2-Ethyl-3-methyl-1-buten-1,1-dicarbonitril, insgesamt 2 × 112 g (0.70 mol) Brom und 180 mg 2,2'-Azobis(isobutyronitril) in 800 ml Benzol wie für **5e** beschrieben. Nach 7 d enthielt das Reaktionsgemisch (¹H-NMR-Spektrum) 57% Edukt, 27% **5f** und 16% **5g**. Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen lieferte 42.2 g edukt-freies Gemisch von 55% **5f** und 45% **5g** vom Sdp. 75–92°C/0.01 mbar.

5f: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.4 (d, d¹¹), *J* = 7 Hz; 6H, CH(CH₃)₂), 1.88 (d, *J* = 7 Hz; 3H, CHBrCH₃), 3.1 (m; 1H, CH(CH₃)₂), 5.17 (q, *J* = 7 Hz; 1H, CHBrCH₃).

5g: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 (t, *J* = 7 Hz; 3H, CH₂CH₃), 2.21 (s; 6H, CBr(CH₃)₂), 2.81 (q, *J* = 7 Hz; 2H, CH₂CH₂).

C₉H₁₁BrN₂ (227.1) Ber. C 47.59 H 4.88 Br 35.19 N 12.34
Gef. C 47.79 H 4.90 Br 35.26 N 12.34

¹) IX. Mitteil.: H. M. Bartels und P. Boldt, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 40.

^{1a}) Durchführung der Röntgenstrukturanalyse.

²) P. Boldt, L. Schulz und J. Etzemüller, Chem. Ber. **100**, 1281 (1967).

³) BASF AG (Erf. K. R. Eicken und M. Fischer), D.O.S. 2104376 (17. 8. 1972) [Chem. Abstr. **77**, 139465p (1972)].

⁴) H. H. Wasserman, G. M. Clark und P. C. Turley, Top. Curr. Chem. **47**, 73 (1974).

⁵) A. J. Fatiadi, Synthesis **1978**, 165.

⁶) C.-Y. Yang, Dissertation, Univ. Göttingen 1972.

⁷) M. H. Treder, H. Kratzin, H. Lübbecke, C.-Y. Yang und P. Boldt, J. Chem. Res. (M) **1977**, 2019; (S) **1977**, 165.

⁸) Vgl. z. B.: M. E. Jason und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6012 (1977); R. E. Long, H. Maddox und K. N. Trueblood, Acta Crystallogr., Ser. B **25**, 2083 (1969).

⁹) Vgl. z. B.: B. Greenberg und B. Post, Acta Crystallogr., Ser. B **24**, 918 (1968); A. Hartmann und F. L. Hirshfeld, Acta Crystallogr. **20**, 80 (1966).

¹⁰) 22.63 MHz Meßfrequenz, TMS innerer Standard. Die angegebenen Multiplizitäten wurden durch off resonance decoupling ermittelt.

¹¹) Aufspaltung offenbar aufgrund behinderter Rotation der Isopropylgruppe.