

Reaktionen von 3,4,4-Trichlor-3-butenamiden mit Nucleophilen, I

Dimere und Alkoholaddukte von 1,1-Dichlorallencarboxamiden

Alfred Roedig* und Werner Ritschel

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 10. Februar 1982

Die Reaktion der Amide **1** mit einem mol Natriumethylat in Ethanol liefert bei Raumtemperatur die Allene **2**, welche bei etwa 100 °C zu den Cyclobutanen **3** dimerisieren. Bei der Behandlung von **2** mit Alkoholaten entstehen die konjugierten Alkoholaddukte **6**, während aus **1** mit einem Basenüberschuß unter sonst gleichen Bedingungen die stereoisomeren Verbindungen **7** hervorgehen. Über die Konfiguration von **6** (*Z*) und **7** (*E*) geben die ¹H-NMR-Spektren Auskunft. Beide Isomeren sind mit Schwefelsäure zu **9** hydrolysierbar. Die basenkatalysierte Umlagerung **6** → **7** ist irreversibel. Untersuchungen in Methan-[D]ol sprechen für die Beteiligung der nicht konjugierten Zwischenstufe **B** (**8** entsprechend).

Reactions of 3,4,4-Trichloro-3-butenamides with Nucleophiles, I Dimers and Alcohol Adducts of 1,1-Dichloroallenecarboxamides

Reaction of amides **1** with one mol of sodium ethoxide in ethanol yields at room temperature the allenes **2**, which dimerize at ≈ 100 °C to the cyclobutanes **3**. When **2** is further treated with alcohols the conjugated adducts **6** are formed, while from **1** with excess of base under otherwise equal conditions the stereoisomeric compounds **7** are produced. Both isomers are hydrolyzed with sulfuric acid to give **9**. Configuration of **6** (*Z*) and **7** (*E*) is concluded from ¹H NMR spectra. The base-catalyzed rearrangement **6** → **7** is irreversible. Investigations in methan-[D]ol support the participation of the non-conjugated intermediate **B** (corresponding to **8**).

In neuerer Zeit sind die Reaktionen von Allylverbindungen $\text{>C=CX-CH}_2\text{-Y}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$; $\text{Y} = \text{CO}_2\text{R, C}\equiv\text{N}$) mit Nucleophilen (*Z*) hauptsächlich in mechanistischer Hinsicht untersucht worden. Diese Reaktionen verlaufen nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus über Allenzwischenstufen zu den Verbindungstypen $\text{>C=CZ-CH}_2\text{-Y}$ und >CH-CZ=CH-Y . Prototrope Umlagerungen der nicht konjugierten Verbindungen in konjugierte (Ausgangs- und Endstoffe) sowie des intermediär auftretenden Allens zum Acetylen mit nachfolgender Addition zum konjugierten Produkt komplizieren den stark von der Basizität des Nucleophils abhängigen Reaktionsablauf¹⁾, so daß genauere Aussagen über ihn im Einzelfall kaum möglich sind. Die Allenzwischenstufe ist häufig nicht exakt nachweisbar. Nur ausnahmsweise ist sie isolierbar²⁾. Basenkatalysierte Additionen von Nucleophilen an Allene, die durch einen Substituenten mit $-\text{M}$ -Effekt aktiviert sind, waren schon vorher bekannt. Dabei können sowohl konjugierte als auch nicht konjugierte Systeme entstehen³⁾.

Nicht untersucht ist die Einwirkung von Nucleophilen auf Trichlorallylverbindungen $\text{Cl}_2\text{C=CCl-CH}_2\text{-Y}$ ($\text{Y} = \text{CO}_2\text{R, C}\equiv\text{N, CONHR}$). Wir beginnen unsere Veröffent-

lichungen mit den Amidinen **1**⁴⁾, weil die aus ihnen erzeugbaren Allene **2** im Gegensatz zu denen mit einer Ester- oder Nitrilfunktion basenresistent und somit isolierbar sind.

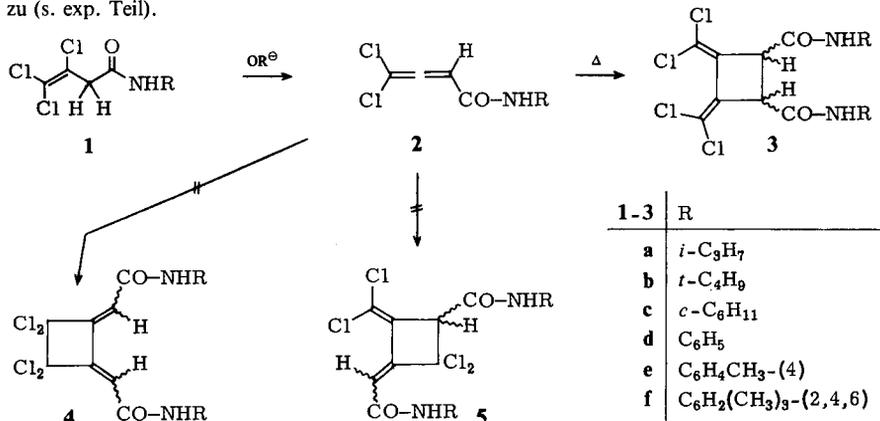
Darstellung und Dimerisierung der Allene **2**

Behandelt man die Amide **1a–f** bei Raumtemperatur mit einem mol Natriummethylat in Ethanol, so sind die kristallinen Allene **2a–f** in überraschend guter Ausbeute rein erhältlich. Was ihre Stabilität und Dimerisierungstendenz anbetrifft, so sind sie gut mit den früher dargestellten 1,1-Dichlor-3,3-diaryllallen⁵⁾ vergleichbar, nicht aber mit den leicht zersetzlichen 1,1-Dichlor-3,3-dialkylallen⁶⁾ und dem schon oberhalb -90°C dimerisierenden 1,1-Dichlor-3-cyan-3-methoxyallen⁷⁾.

Die IR-Spektren (KBr) von **2** zeigen die typische $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Bande bei $1965\text{--}1970\text{ cm}^{-1}$ und eine weitere intensive für terminale Allene charakteristische⁸⁾ Absorption bei $860\text{--}870\text{ cm}^{-1}$. In den C-H , N-H und C=O -Frequenzen stimmen die IR-Spektren weitgehend mit denen der Amide **1**⁴⁾ überein. Das gleiche gilt für die Amidprotonen in den ¹H-NMR-Spektren. Das Allenproton erscheint in **2a–c** bei $\delta = 6.0$ und in **2d–f** bei $6.6\text{--}6.7$.

Auch in den UV-Spektren unterscheiden sich die farblosen *N*-alkylsubstituierten Allene **2a–c** deutlich von den gelben *N*-arylsubstituierten Verbindungen **2d** und **e**. Neben dem beiden Typen gemeinsamen Maximum bei $\approx 200\text{ nm}$ weisen **2a–c** sowie das ebenfalls farblose mesitylsubstituierte **2f** nur eine breite Schulter bei $\approx 250\text{ nm}$ auf, während die Absorptionskurve von **2d** und **e** nach einem weiteren starken Maximum bei $\approx 295\text{ nm}$ allmählich bis gegen 400 nm abfällt.

Allgemein zeigen die ¹³C-NMR-Spektren von Allenen mit Ausnahme des Tetrafluorallens⁹⁾ Resonanzen bei ≈ 200 (TMS = 0 ppm) für das zentrale C-Atom und substituentenabhängig bei $80\text{--}120\text{ ppm}$ für die terminalen C-Atome¹⁰⁾. Dies trifft auch für das ¹³C-NMR-Spektrum von **2b** zu (s. exp. Teil).



Während trichlorsubstituierte Allene in der Regel bereits bei Raumtemperatur oder weit darunter dimerisieren¹¹⁾, sind **2a–f** auch in Lösung lange Zeit haltbar. In siedendem Benzin ($90\text{--}110^{\circ}\text{C}$) beginnt die Abscheidung der schwerlöslichen Dimeren schon nach kurzer Zeit. Die Ausbeuten betragen $70\text{--}85\%$. Wie aus der Identität der IR- und ¹H-NMR-Spektren von Roh- und Reinprodukten hervorgeht, verläuft die Dimerisierung vollständig einheitlich.

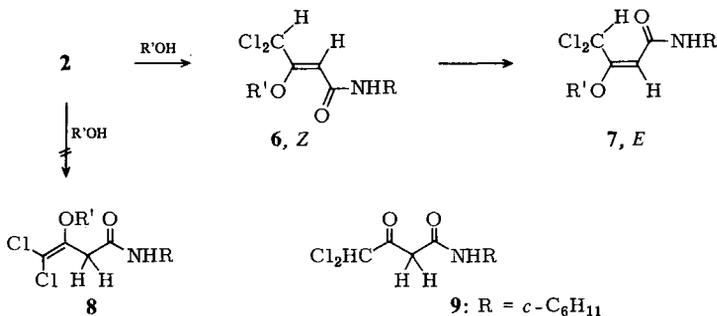
Für die Dimeren kommen die Strukturen der Cyclobutanderivate **3–5** in Betracht. Davon erschien **4** auf Grund der Erfahrungen über die Dimerisierungsrichtung von

Allenen mit konjugationsfähigen Substituenten¹²⁾ am wahrscheinlichsten. Ein Kopf-Schwanz-Addukt vom Typus **5** wurde aus Perchlor-3,4-pentadiensäure erhalten¹³⁾. In-
dessen lassen die ¹H-NMR-Spektren ([D₆]DMSO) eindeutig die Struktur **3** erkennen. **3a–f** zeigen nämlich neben den Signalen der Aminogruppe nur je *ein* Singulett im Be-
reich $\delta = 3.7–4.1$. Das olefinische Proton von **5** müßte nach Berechnung an Hand der *Pascual*schen Regel¹⁴⁾ bei etwa $\delta \approx 6.0$ erscheinen. Über die sterische Anordnung der
Carbonamidgruppen am Vierring von **3** ist keine sichere Aussage möglich. Modellbe-
trachtungen sprechen für deren *trans*-Konfiguration.

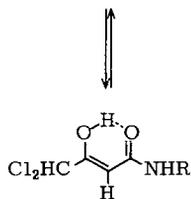
Die UV-Spektren (Acetonitril) von **3a–f** mit den Maxima bei ≈ 280 und ≈ 290 nm mit einer
Schulter bei ≈ 270 nm sind gut vergleichbar mit denen anderer 1,2-Bis(dichlormethylen)cyclo-
butane¹⁵⁾. Die *N*-arylsubstituierten Verbindungen **3d** und **e** (nicht aber **3f**) besitzen ein zusätzli-
ches starkes Maximum bei ≈ 245 nm.

Addition von Alkoholen

Die Reaktion **1** \rightarrow **2** verläuft nur dann glatt, wenn genau ein mol Base zugegen ist.
Bei einem Überschuß an Base wird rasch schon bei Raumtemperatur ein mol Alkohol
an das Allen addiert. Aus **2b** und **c** in Methanol und aus **2a** und **f** in Ethanol wurden so
in Gegenwart von 1/10 mol Alkoholat in sehr guter Ausbeute die kristallisierten
Addukte **6a–d** erhalten. Die Struktur **8** scheidet auf Grund der ¹H-NMR-Spektren,
die je ein Singulett für ein olefinisches Proton ($\delta \approx 5.5$) und für eine Dichlormethyl-
gruppe ($\delta \approx 6.1$) zeigen, mit Sicherheit aus.



6, 7	R	R'
a	<i>t</i> -C ₄ H ₉	CH ₃
b	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	CH ₃
c	<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₂ H ₅
d	C ₆ H ₂ (CH ₃) ₃ -(2,4,6)	C ₂ H ₅
e	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>i</i> -C ₃ H ₇



Bei längerer Reaktionszeit von **2** und höherer Basenkonzentration (2 mol) verschwin-
den die Signale bei $\delta \approx 6.1$ vollständig zu Gunsten neuer Singulettts bei $\delta \approx 8.1$, wäh-
rend das olefinische Proton auf $\delta \approx 4.9$ zurückgeht. Die gleichen Veränderungen der
Spektren beobachtet man bei den reinen Verbindungen **6** unter diesen Bedingungen.
Die aus **2** oder **6** wiederum in sehr guter Ausbeute isolierten Produkte **7** sind mit **6** iso-

mer und daraus durch basenkatalysierte *Z/E*-Umlagerung entstanden. Die ungewöhnlich hohe Resonanzlage des $\text{Cl}_2\text{C}-\text{H}$ -Protons von **7** bei $\delta \approx 8.1$ ist auf den Anisotropieeffekt der benachbarten Carbonylgruppe¹⁶ zurückzuführen. Die Verschiebung der Absorption des olefinischen Protons um ≈ 0.6 ppm nach höherem Feld beim Übergang vom *Z*- zum *E*-Isomeren ist zu erwarten¹⁷ und spricht für die höhere thermodynamische Stabilität des letzteren.

Auch in den UV-Spektren unterscheiden sich die *E*-Isomeren durch längerwellige Absorptionen und höhere Extinktionen von den *Z*-Isomeren. **7a** zeigt ein Maximum bei 233 nm ($\log \epsilon$ 4.36) gegenüber 222 (3.95) bei **6a** und **7b** 231 nm (4.30) im Vergleich zu **6b** 225 (4.01). Im Spektrum von **7d** tritt ein Maximum bei 236 nm (4.38) auf anstelle einer Schulter bei 230 (4.34) in dem von **6d**.

Erwartungsgemäß können die Alkoholaddukte auch sehr gut direkt aus den Amiden **1** mit 2 mol Alkoholat dargestellt werden. Man erhält so aber nur die *E*-Isomeren **7**. Die Addition von 2-Propanol an das Allen **2b** erfolgt sehr langsam zu **7e**. Der sterisch noch anspruchsvollere *tert*-Butylalkohol wird überhaupt nicht addiert. Isopropylat und noch stärker *tert*-Butylat rufen Zersetzungen hervor.

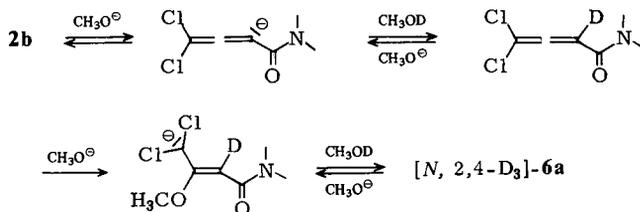
Zur Erhärtung der Struktur wurden **6b** und **7b** bei Raumtemperatur mit konz. Schwefelsäure behandelt, wobei wie erwartet aus beiden Isomeren das gleiche Reaktionsprodukt **9** hervorging. Ein **9** entsprechendes Dichloracetessigsäuremorpholid ist bekannt¹⁸.

Wie dieses, so liegt auch **9** dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zufolge in CDCl_3 als Keto-Enolgemisch vor, jedoch überwiegt die Ketoform mit 65%. Dies ergibt sich aus der Integration der Signale $\delta = 3.75$ (CH_2), 6.05 (CHCl_2) für diese und 5.30 ($=\text{C}-\text{H}$), 5.95 (CHCl_2) für die Enolform. In Ethanol beobachtet man mit FeCl_3 -Lösung eine intensive Violettfärbung.

Reaktionen mit Methan-[D]ol

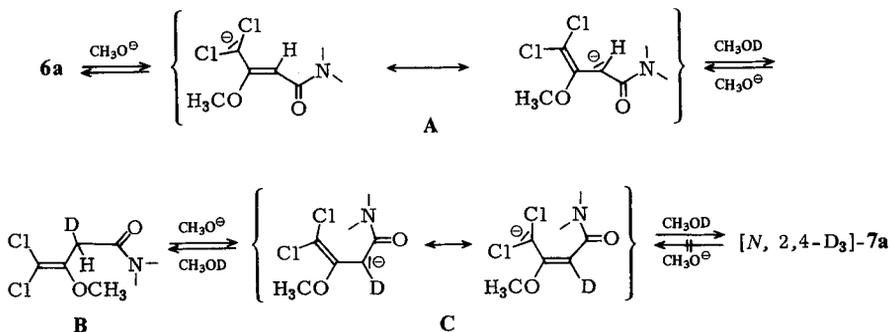
Die Addition von Methanol an das Allen **2b** verläuft, wie die spektroskopische Kontrolle der Reaktion mit CH_3OD unter Methylatkatalyse zeigt, bei Raumtemperatur rasch und stereoselektiv zum kinetisch kontrollierten *Z*-Addukt **6a**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3/TMS int.) sind die für **2b** charakteristischen Signale bei $\delta = 6.0$ ($=\text{CH}$) und 5.8 (NH) bereits nach 3 min verschwunden, während das für **6a** typische Signal 4.05 (OCH_2) schon deutlich hervortritt. Dessen Integration mit dem in zeitunabhängiger Intensität vorliegenden Signal 1.40 der *tert*-Butylgruppe ergibt jetzt schon einen Umsetzungsgrad von ca. 20% und beweist nach 30 min bei Konstanz des Spektrums die ausschließliche Bildung von **6a**. Da nach 3 min im IR-Spektrum noch Allenbanden bei 1965 und 860 cm^{-1} , wenn auch in geringer Intensität, sichtbar sind, **2b** aber $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht mehr nachweisbar ist, muß der $\text{H} \rightarrow \text{D}$ -Austausch im Allen noch rascher erfolgen als die Methanoladdition.



Die Umlagerung des *Z*-Addukts **6a** in das thermodynamisch stabilere *E*-Addukt **7a** verläuft viel langsamer als die Bildung von **6a** aus dem Allen **2b**. Sie beginnt mit einer Deprotonierung der CHCl_2 -Gruppe. Der $\text{H} \rightarrow \text{D}$ -Austausch an C-2 tritt erst später ein.

Wird reines **6a** mit CH_3OD unter Methylatkatalyse behandelt, so ist das Signal 6.10 des CHCl_2 -Protons schon nach 1 min kaum noch wahrnehmbar, während das Signal 5.50 des Vinylprotons noch in der ursprünglichen Intensität erhalten und erst nach 30 min vollständig verschwunden ist. Zu diesem Zeitpunkt beträgt das Intensitätsverhältnis der OCH_3 -Signale von **6a** (4.05) und **7a** (3.70) $\approx 3.7:1$. Wenn das Spektrum sich nach 3 h nicht mehr verändert, ist nur letzteres und das Signal der *tert*-Butylgruppe (1.40) im Intensitätsverhältnis 1:3 vorhanden.



Vermutlich verläuft die *Z/E*-Isomerisierung **6a** \rightarrow **7a** über die spektroskopisch nicht nachweisbare Zwischenstufe **B**¹⁹⁾ (H statt D) mit den zugehörigen Carbanionen **A** und **C** (H statt D). Eine **B** entsprechende, nicht konjugierte Zwischenstufe, die rasch in ein *E*-Addukt übergeht, wurde bei der Addition von Ethanol an 2,3-Butadiensäure-ethylester nachgewiesen^{3b)}. Bei der stereoselektiven Addition von Alkoholen an die Allene **2** zu *Z*-Addukten dürfte ein solches nicht auftreten.

Die Reaktion **6a** \rightarrow **7a** ist irreversibel. Bei **7a** beobachtet man mit CH_3OD und CH_3O^- nur einen $\text{NH} \rightarrow \text{ND}$ -Austausch. In **7a** ist das Proton der CHCl_2 -Gruppe ganz im Gegensatz zu dem der CHCl_2 -Gruppe von **6a** durch die Carbonamidgruppe sterisch abgeschirmt, so daß kein Basenangriff möglich ist.

Dem *Fonds der Chemie* danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Aufnahme der Spektren: IR mit dem Perkin-Elmer-Gerät 157 G, ^1H -NMR mit dem Varian Gerät T 60, ^{13}C -NMR mit dem Bruker Gerät WH 90 und UV mit dem Beckman Gerät DBGT.

Allgemeine Angaben zur Darstellung der Allene 2: 10 mmol Amid **1**³⁾ in 75 ml absol. Ethanol werden mit 0.23 g (10 mmol) Natrium in 10 ml Ethanol 1 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert das Natriumchlorid ab und dampft die Lösung i. Vak. ein. Der feste Rückstand wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und in wenig Aceton bei Raumtemp. gelöst. Beim Abkühlen auf -78°C kristallisieren die Allene aus.

4,4-Dichlor-N-isopropyl-2,3-butadienamid (2a): Aus 2.30 g **1a**. Ausb. 1.30 g (67%) farblose Kristalle vom Schmp. $124 - 125^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 3260 (N–H), 1965 (C=C=C), 1630 (C=O),

860 cm^{-1} (C=C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS ext.}$): $\delta = 6.1$ (Bauch, 1 H, NH), 6.0 (s, 1 H, =CH), 3.9–4.4 (m, 1 H, NCH) 1.1 (d, $J = 6$ Hz, 6H, CH_3).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}$ (194.1) Ber. C 43.33 H 4.67 Cl 36.54 N 7.22
Gef. C 43.94 H 4.87 Cl 36.45 N 7.24

N-tert-Butyl-4,4-dichlor-2,3-butadienamid (2b): Aus 2.45 g **1b**. Ausb. 1.75 g (81%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 140°C. – IR (KBr): 3260 (N–H), 1965 (C=C=C), 1640 (C=O), 860 cm^{-1} (C=C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS ext.}$): $\delta = 6.0$ (s, 1 H, =CH), 5.8 (Bauch, 1 H, NH), 1.45 (s, 9H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS} = 0$ ppm): $\delta = 102.0$ (C-4), 203.6 (C-3), 101.3 (C-2), 160.0 (C-1), 52.5, 28.7 C(CH_3)₃. – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 196 (4.30), 250 nm Schulter (3.33).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}$ (208.1) Ber. C 46.18 H 5.33 Cl 34.08 N 6.73
Gef. C 46.15 H 5.52 Cl 34.14 N 6.65

4,4-Dichlor-N-cyclohexyl-2,3-butadienamid (2c): Aus 2.70 g **1c**. Ausb. 2.10 g (90%) farblose Kristalle vom Schmp. 138°C. – IR (KBr): 3250 (N–H), 1965 (C=C=C), 1635 (C=O), 860 cm^{-1} (C=C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS ext.}$): $\delta = 6.0$ (s, 1 H, =CH), 5.9 (Bauch, 1 H, NH), 3.7–4.3 (m, 1 H, NCH), 1.1–2.3 (m, 10H, CH_2). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 197 (4.31), 247 nm Schulter (3.43). – MS (70 eV, bez. auf ^{35}Cl): $m/e = 233$ (M^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}$ (234.1) Ber. C 51.30 H 5.60 N 5.98 Gef. C 51.11 H 5.69 N 6.02

4,4-Dichlor-N-phenyl-2,3-butadienamid (2d): Aus 2.65 g **1d**. Ausb. 1.65 g (72%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 133–135°C. – IR (KBr): 3275 (N–H), 1965 (C=C=C), 1640 (C=O), 860 cm^{-1} (C=C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{TMS ext.}$): $\delta = 10.6$ (s, 1 H, NH), 7.0–7.8 (m, 5 H, Aromat), 6.6 (s, 1 H, =CH). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 198 (4.45), 215 nm Schulter (4.13), 290 nm (3.70).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}$ (228.1) Ber. Cl 31.09 Gef. Cl 31.25

4,4-Dichlor-N-(4-methylphenyl)-2,3-butadienamid (2e): Aus 2.80 g **1e**. Ausb. 1.90 g (78%) hellgelbe Kristalle vom Zers.-P. 137°C. – IR (KBr): 3230 (N–H), 1970 (C=C=C), 1645 (C=O), 860 cm^{-1} (C=C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{TMS ext.}$): $\delta = 10.3$ (s, 1 H, NH), 7.0–7.7 (AB, 4H, Aromat), 6.6 (s, 1 H, =CH), 2.15 (s, 3H, CH_3). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ): 199 (4.55), 221 nm Schulter (4.18), 297 nm (3.77).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}$ (242.1) Ber. C 54.57 H 3.75 Cl 29.29 N 5.79
Gef. C 53.84 H 3.80 Cl 29.21 N 5.50

4,4-Dichlor-N-(2,4,6-trimethylphenyl)-2,3-butadienamid (2f): Aus 3.10 g **1f**. Ausb. 2.35 g (87%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 169°C. – IR (KBr): 3215 (N–H), 1970 (C=C=C), 1640 (C=O), 870 cm^{-1} (C=C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{TMS ext.}$): $\delta = 9.9$ (Bauch, 1 H, NH), 7.0 (s, 2H, Aromat), 6.70 (s, 1 H, =CH), 2.20 (s, 3 H, *p*- CH_3), 2.10 (s, 6 H, *o*- CH_3). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 202 (4.51), 260 nm Schulter (3.46).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{NO}$ (270.1) Ber. C 57.79 H 4.85 Cl 26.25 N 5.18
Gef. C 57.59 H 5.06 Cl 26.22 N 4.96

Allgemeine Angaben zur Dimerisierung der Allene 2: 10 mmol **2** werden in 150 ml Benzin (90–110°C) 6 h zum Sieden erhitzt. Dann wird das Produkt bei Raumtemp. abfiltriert, mit Benzin gewaschen und getrocknet.

3,4-Bis(dichlormethylen)-N,N'-diisopropyl-1,2-cyclobutandicarboxamid (3a): Aus 1.95 g **2a**. Ausb. 1.50 g (77%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 265°C (aus Chloroform). – IR (KBr): 3270 (N–H), 1633 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}/\text{TMS ext.}$): $\delta = 8.4$ (d, $J = 7$ Hz, 2H,

NH), 3.6–4.1 (m, 2H, NCH), 3.70 (s, 2H, C–CH), 1.10 (d, $J = 7$ Hz, 12H, CH₃). – UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 195 (4.30), 270 Schulter (4.13), 280 (4.26), 292 nm (4.18).

C₁₄H₁₈Cl₄N₂O₂ (388.1) Ber. C 43.33 H 4.67 Cl 36.54 N 7.22
Gef. C 43.17 H 4.78 Cl 36.75 N 7.15

N,N'-Di-*tert*-butyl-3,4-bis(dichlormethylen)-1,2-cyclobutandicarboxamid (**3b**): Aus 2.10 g **2b**. Ausb. 1.55 g (74%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 284 °C (aus Chloroform). – IR (KBr): 3330 (N–H), 1640 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/TMS ext.): $\delta = 8.05$ (Bauch, 2H, NH), 3.75 (s, 2H, CH), 1.25 (s, 18H, CH₃). – UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 195 (4.22), 268 Schulter (4.14), 278 (4.28), 291 nm (4.19). – MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): $m/e = 414$ (M⁺).

C₁₆H₂₂Cl₄N₂O₂ (416.2) Ber. C 46.18 H 5.33 Cl 34.08 N 6.73
Gef. C 45.53 H 5.27 Cl 34.70 N 6.46

N,N'-Dicyclohexyl-3,4-bis(dichlormethylen)-1,2-cyclobutandicarboxamid (**3c**): Aus 2.35 g **2c**. Ausb. 1.85 g (79%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 277 °C (aus Chloroform). – IR (KBr): 3270 (N–H), 1635 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/TMS ext.): $\delta = 3.70$ (s, 2H, C–CH), 3.5–4.0 (m, 2H, NCH), 1.0–2.1 (m, 20H, CH₂). – UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 196 (4.22), 245 (4.54), 268 Schulter (4.15), 278 (4.27), 290 nm (4.18).

C₂₀H₂₆Cl₄N₂O₂ (468.3) Ber. C 51.30 H 5.60 Cl 30.29 N 5.98
Gef. C 51.32 H 5.70 Cl 30.55 N 6.09

3,4-Bis(dichlormethylen)-*N,N'*-diphenyl-1,2-cyclobutandicarboxamid (**3d**): Aus 2.30 g **2d**. Ausb. 1.65 g (72%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 286 °C (aus DMSO). – IR (KBr): 3260 (N–H), 1650 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/TMS ext.): $\delta = 10.5$ (s, 2H, NH), 7.1–7.8 (m, 10H, Aromat), 4.05 (s, 2H, CH). – UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 196 (4.55), 206 (4.30), 245 (4.54), 267 Schulter (4.35), 278 (4.33), 292 nm (4.21). – MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): $m/e = 454$ (M⁺).

C₂₀H₁₄Cl₄N₂O₂ (456.2) Ber. C 52.66 H 3.09 Cl 31.09 N 6.14
Gef. C 52.34 H 3.11 Cl 31.25 N 5.99

3,4-Bis(dichlormethylen)-*N,N'*-bis(4-methylphenyl)-1,2-cyclobutandicarboxamid (**3e**): Aus 2.40 g **2e**. Ausb. 1.85 g (76%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 277 °C (aus Aceton). – IR (KBr): 3270 (N–H), 1645 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/TMS ext.): $\delta = 10.0$ (Bauch, 2H, NH), 6.9–7.5 (m, 8H, Aromat), 4.10 (s, 2H, CH), 2.15 (s, 6H, CH₃). – UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 196 (4.60), 208 (4.40), 248 (4.56), 270 Schulter (4.38), 278 (4.37), 291 nm (4.19). – MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): $m/e = 482$ (M⁺).

C₂₂H₁₈Cl₄N₂O₂ (484.2) Ber. C 54.57 H 3.75 Cl 29.29 N 5.79
Gef. C 54.02 H 3.81 Cl 29.52 N 5.81

3,4-Bis(dichlormethylen)-*N,N'*-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,2-cyclobutandicarboxamid (**3f**): Aus 2.70 g **2f**. Ausb. 2.30 g (85%) farblose Kristalle vom Zers.-P. > 350 °C (aus DMSO/Ethanol). – IR (KBr): 3240 (N–H), 1640 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO/TMS ext.): $\delta = 9.75$ (Bauch, 2H, NH), 6.90 (s, 4H, Aromat), 4.0 (s, 2H, CH), 1.25 (s, 6H, *p*-CH₃), 1.15 (s, 12H, *o*-CH₃). – UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 195 (4.25), 272 Schulter (4.38), 278 (4.37), 291 nm (4.20). – MS (70 eV, bez. auf ³⁵Cl): $m/e = 538$ (M⁺).

C₂₆H₂₆Cl₄N₂O₂ (540.3) Ber. C 57.79 H 4.85 Cl 26.25 N 5.18
Gef. C 57.28 H 4.68 Cl 26.35 N 5.40

Allgemeine Angaben zur Darstellung der Z-Addukte 6: 10 mmol Allen **2** in 50 ml absol. Alkohol werden mit 1 mmol Natrium (23 mg) in 5 ml Alkohol 1 h bei Raumtemp. gerührt. Beim langsamen Verdünnen mit Wasser scheiden sich die Produkte kristallin oder ölig ab. Die Öle werden

in Ether aufgenommen, die Lösungen mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet, worauf sie beim Eindampfen i. Vak. kristallin anfallen.

(*Z*)-*N*-*tert*-Butyl-4,4-dichlor-3-methoxy-2-butenamid (**6a**): Aus 2.10 g **2b** mit Methanol. Ausb. 2.00 g (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 129–130 °C (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): 3370 (N–H), 1665 (C=O), 1630 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$): δ = 6.40 (Bauch, 1 H, NH), 6.10 (s, 1 H, CHCl_2), 5.50 (s, 1 H, =CH), 4.05 (s, 3 H, OCH_3), 1.40 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ): 222 nm (3.95).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (240.2) Ber. C 45.02 H 6.30 N 5.83 Gef. C 45.01 H 6.23 N 5.52

(*Z*)-4,4-Dichlor-*N*-cyclohexyl-3-methoxy-2-butenamid (**6b**): Aus 2.35 g **2c** mit Methanol. Ausb. 2.35 g (88%) farblose Kristalle vom Schmp. 158 °C [aus Benzin (90–110 °C)]. – IR (KBr): 3250 (N–H), 1655, 1640 (C=O), 1600 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$): δ = 6.45 (Bauch, 1 H, NH), 6.05 (s, 1 H, CHCl_2), 5.50 (s, 1 H, =CH), 4.00 (s, 3 H, OCH_3), 3.65–4.0 (m, 1 H, NCH), 1.0–2.0 (m, 10H, CH_2). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 225 nm (4.01).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (266.2) Ber. C 49.64 H 6.44 Cl 26.64 N 5.26
Gef. C 49.24 H 6.24 Cl 26.63 N 5.33

(*Z*)-4,4-Dichlor-3-ethoxy-*N*-isopropyl-2-butenamid (**6c**): Aus **2a** mit Ethanol. Ausb. 1.80 g (75%) farblose Kristalle vom Schmp. 116–117 °C [aus Benzin (90–110 °C)]. – IR (KBr): 3270 (N–H), 1655 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$): δ = 6.70 (Bauch, 1 H, NH), 6.12 (s, 1 H, CHCl_2), 5.55 (s, 1 H, =CH), 3.7–4.5 (m, 3 H, OCH_2 , NCH), 1.0–1.6 (m, 9H, CH_3). – MS (70 eV, bez. auf ^{35}Cl): m/e = 239 (M^+).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (240.1) Ber. C 45.02 H 6.30 Cl 29.53 N 5.83
Gef. C 45.03 H 6.25 Cl 29.70 N 5.91

(*Z*)-4,4-Dichlor-3-ethoxy-*N*-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-butenamid (**6d**): Aus **2f** mit Ethanol. Ausb. 2.90 g (90%) farblose Kristalle vom Schmp. 156 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3220 (N–H), 1650 (C=O), 1620, 1600 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{TMS ext.}$): δ = 8.3 (Bauch, 1 H, NH), 6.47 (s, 2H, Aromat), 6.25 (s, 1 H, CHCl_2), 5.50 (s, 1 H, =CH), 3.95 (q, 2H, OCH_2), 1.73 (s, 3H, *p*- CH_3), 1.68 (s, 6H, *o*- CH_3), 0.83 (t, 3H, Ethoxy- CH_3). – MS (70 eV, bez. auf ^{35}Cl): m/e = 315 (M^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (316.2) Ber. C 56.97 H 6.06 Cl 22.42 N 4.43
Gef. C 56.61 H 5.87 Cl 22.46 N 4.31

Allgemeine Angaben zur Darstellung der *E*-Addukte 7

a) Aus den Allenen **2**: 10 mmol **2** in 50 ml absol. Alkohol werden mit 0.50 g (22 mmol) Natrium in 10 ml Alkohol 3 h bei Raumtemp. gerührt.

b) Aus den *Z*-Addukten **6**: 5.0 mmol **6** in 30 ml absol. Alkohol werden mit 0.23 g (10 mmol) Natrium in 10 ml Alkohol 3 h bei Raumtemp. gerührt.

c) Aus den Amidien **1**: 10 mmol **1** in 50 ml absol. Alkohol werden mit 0.50 g (22 mmol) Natrium in 15 ml Alkohol 3 h bei Raumtemp. gerührt. Die Produkte werden jeweils durch langsame Zugabe von Wasser ausgeschieden und dann getrocknet.

(*E*)-*N*-*tert*-Butyl-4,4-dichlor-3-methoxy-2-butenamid (**7a**): Aus 2.10 g **2b** mit Methanol. Ausb. 2.20 g (92%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 173 °C (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): 3310 (N–H), 1658, 1640 (C=O), 1610 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS int.}$): δ = 8.10 (s, 1 H, CHCl_2), 5.55 (Bauch, 1 H, NH), 4.90 (s, 1 H, =CH), 3.70 (s, 3 H, OCH_3), 1.40 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$]. – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ϵ) = 233 nm (4.36).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (240.1) Ber. C 45.02 H 6.30 N 5.83 Gef. C 44.99 H 6.20 N 5.61

(E)-4,4-Dichlor-*N*-cyclohexyl-3-methoxy-2-butenamid (**7b**)

a) Aus 2.34 g **2c** mit Methanol. Ausb. 2.35 g (88%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 176 °C (aus Tetrachlormethan). – IR (KBr): 3250 (N–H), 1655, 1640 (C=O), 1600 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): δ = 8.20 (s, 1 H, CHCl₂), 5.50 (Bauch, 1 H, NH), 4.90 (s, 1 H, =CH), 3.85 (s, 3 H, OCH₃), 3.6–4.0 (m, 1 H, NCH), 1.0–2.2 (m, 10H, CH₂). – UV (*n*-Heptan): λ_{max} (lg ε) = 231 nm (4.30).

C₁₁H₁₇Cl₂NO₂ (266.2) Ber. C 49.64 H 6.44 Cl 26.64 N 5.26
Gef. C 49.07 H 6.32 Cl 26.43 N 5.13

b) Aus 1.35 g **6b**. Ausb. 1.45 g (90%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 176 °C.

c) Aus 2.70 g **1c** mit Methanol. Ausb. 2.60 g (89%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 176 °C. Weitere Identifizierungen durch IR-Spektrenvergleiche.

(E)-4,4-Dichlor-3-ethoxy-*N*-isopropyl-2-butenamid (**7c**)

a) Aus 1.94 g **2a** mit Ethanol. Ausb. 2.15 g (89%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 171 °C [aus Benzin (90–110 °C)]. – IR (KBr): 3265 (N–H), 1658, 1645 (C=O), 1603 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS int.): δ = 8.20 (s, 1 H, CHCl₂), 5.70 (Bauch, 1 H, NH), 4.90 (s, 1 H, =CH), 3.7–4.3 (m, 3 H, OCH₂, NCH), 1.0–1.6 (m, 9H, CH₃).

C₉H₁₅Cl₂NO₂ (240.1) Ber. C 45.02 H 6.30 Cl 29.53 N 5.83
Gef. C 44.58 H 5.87 Cl 29.49 N 5.70

b) Aus 1.20 g **6c**. Ausb. 1.10 g (92%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 171 °C.

c) Aus 2.30 g **1a** mit Ethanol. Ausb. 2.85 g (89%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 171 °C. Weitere Identifizierungen durch IR-Spektrenvergleiche.

(E)-4,4-Dichlor-3-ethoxy-*N*-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-butenamid (**7d**)

a) Aus 2.70 g **2f** mit Ethanol. Ausb. 2.35 g (74%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 197–198 °C (aus Tetrachlormethan). – IR (KBr): 3250 (N–H), 1640 (C=O), 1605 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton/TMS ext.): δ = 8.0 (Bauch, 1 H, NH), 7.90 (s, 1 H, CHCl₂), 6.35 (s, 2H, Aromat), 5.10 (s, 1 H, =CH), 3.50 (q, 2H, OCH₂), 1.72 (s, 3 H, *p*-CH₃), 1.65 (s, 6H, *o*-CH₃), 0.86 (t, 3H, Ethoxy-CH₃).

C₁₅H₁₉Cl₂NO₂ (316.2) Ber. C 56.97 H 6.06 Cl 22.42 N 4.43
Gef. C 56.61 H 6.05 Cl 22.37 N 4.33

b) Aus 1.60 g **6d**. Ausb. 1.43 g (90%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 197 °C.

c) Aus 3.10 g **1f** mit Ethanol. Ausb. 2.85 g (89%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 197 °C. Weitere Identifizierungen durch IR-Spektrenvergleiche.

(E)-*N*-*tert*-Butyl-4,4-dichlor-3-isopropoxy-2-butenamid (**7e**): 210 mg (1.0 mmol) **2b** in 15 ml trockenem 2-Propanol werden mit 10 mg (0.40 mmol) Natrium in 5 ml 2-Propanol 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Wasserzugabe kristallisieren 155 mg (58%) Rohprodukt aus. Farblose Kristalle vom Schmp. 160–161 °C [aus Benzin (90–100 °C)]. – IR (KBr): 3310 (N–H), 1655 (C=O), 1637, 1605 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS ext.): δ = 8.10 (s, 1 H, CHCl₂), 5.4 (Bauch, 1 H, NH), 4.81 (s, 1 H, =CH), 4.2–4.6 (m, 1 H, *CHMe*₂), 1.3–1.5 (m, 15H, CH₃).

C₁₁H₁₉Cl₂NO₂ (268.2) Ber. C 49.27 H 7.14 Cl 26.44 N 5.22
Gef. C 48.79 H 7.12 Cl 26.37 N 5.10

4,4-Dichlor-*N*-cyclohexyl-3-oxobutanamid (**9**): 1.35 g (5.0 mmol) **6b** oder **7b** werden in 30 ml konz. Schwefelsäure 2 h bei Raumtemp. gerührt. Man gießt auf Eis, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn. Rohausb. 0.95 g (75%) aus **6b** bzw. 1.10 g (87%) aus **7b**.

Farblose Kristalle vom Schmp. 101–102 °C (aus Aceton/Wasser). – IR (KBr): 3415, 3300 (N–H), 1615 (C=O), 1555 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS ext.): δ = 6.05 (s, CHCl₂, Ketoform), 5.95 (s, CHCl₂, Enolform), 5.30 (s, =CH), 3.75 (s, CH₂), 3.6–3.9 (m, NCH), 1.0–2.0 (m, CH₂).

C₁₀H₁₅Cl₂NO₂ (252.1) Ber. C 47.64 H 6.00 Cl 28.12 N 5.56
Gef. C 47.33 H 5.85 Cl 27.92 N 5.38

Allgemeine Angaben zu den Umsetzungen mit Methan-[D]ol

a) 150 mg **2b** bzw. **6a** in 2 ml Methan-[D]ol werden bei Raumtemp. mit 1.0 mg Natrium in 1 ml Methan-[D]ol versetzt. Zu den gerührten Lösungen wird nach der im allg. Teil angegebenen Zeit so lange D₂O getropft, bis kein Niederschlag mehr auftritt. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, über P₂O₅ getrocknet und anschließend ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

b) 150 mg **7a** in 2 ml Methan-[D]ol werden bei Raumtemp. 20 h mit 10 mg Natrium in 1 ml CH₃OD behandelt, analog aufgearbeitet und untersucht.

- ¹) G. Sturtz, Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 1345; Y. Mialhe und R. Vessière, ebenda **1968**, 4181; F. Théron, ebenda **1969**, 285; J. C. Chalchat, F. Théron und R. Vessière, ebenda **1970**, 4486; J. C. Chalchat und F. Théron, ebenda **1974**, 1543; J. Tendil, M. VERNY und R. Vessière, ebenda **1977**, 565.
- ²) C. J. M. Stirling, J. Chem. Soc. **1964**, 5875.
- ³) ^{3a}) P. Kurtz, H. Gold und H. Disselkötter, Liebigs Ann. Chem. **624**, 1 (1959). – ^{3b}) F. Théron und R. Vessière, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 2994. – ^{3c}) M. C. Caserio in B. S. Thyagarajan, Sel. Org. Transform. **1**, 272 (1970).
- ⁴) A. Roedig, W. Ritschel, D. Scheutzow und H. J. Hecht, Chem. Ber. **115**, 2652 (1982).
- ⁵) A. Roedig und H. Nidenbrück, Chem. Ber. **90**, 673 (1957).
- ⁶) P. M. Greaves, M. Kalli, P. D. Landor und R. S. Landor, J. Chem. Soc. C **1971**, 667.
- ⁷) A. Roedig und F. Hagedorn, Liebigs Ann. Chem. **683**, 30 (1965).
- ⁸) J. H. Wotiz und D. E. Mancuso, J. Org. Chem. **22**, 207 (1957).
- ⁹) A. P. Zens, P. D. Ellis und R. Ditchfield, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1309 (1974).
- ¹⁰) J. Firl und W. Runge, Z. Naturforsch., Teil B **29**, 393 (1974); W. Runge und J. Firl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **1975**, 913.
- ¹¹) N. Detzer und A. Roedig, Tetrahedron **27**, 5697 (1971), dort ältere Literatur.
- ¹²) R. Vessière und M. VERNY, C. R. Acad. Sci. **261**, 1868 (1965); A. Roedig und N. Detzer, Liebigs Ann. Chem. **749**, 153 (1971).
- ¹³) A. Roedig, N. Detzer, W. Mann und W. Ritschel, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1267.
- ¹⁴) C. Pascual, J. Meier und W. Simon, Helv. Chim. Acta **49**, 164 (1966).
- ¹⁵) A. Roedig, F. Bischof, B. Heinrich und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **670**, 8 (1963); A. Roedig, N. Detzer und G. Bonse, ebenda **752**, 60 (1971).
- ¹⁶) J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. A **239**, 550 (1957).
- ¹⁷) D. E. Jones, R. O. Morris, C. A. Vernon und R. F. M. White, J. Chem. Soc. **1960**, 2349; J. S. Pizey und W. E. Truce, ebenda **1964**, 865; G. Le Guillantou und M. Cariou, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1977**, 997.
- ¹⁸) A. Roedig, M. Fouré und M. Försch, Chem. Ber. **110**, 322 (1977).
- ¹⁹) Da mit CD₃OD und OCD₃[⊖] kein Austausch der Methoxygruppe beobachtet wird, ist ein Additions-Eliminierungsmechanismus ausgeschlossen.

[39/82]