

ADDITIONEN AN DIE DREIFACHBINDUNG—XXI¹

DAS KINETISCH KONTROLLIERTE ADDUKT AUS TERT.BUTYLISONITRIL UND ACETYLENDICARBONESTER

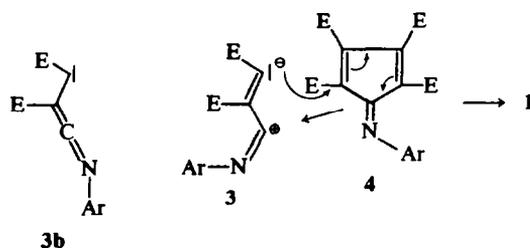
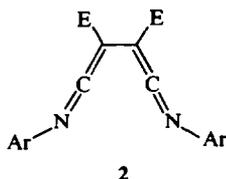
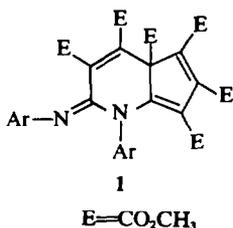
H. J. DILLINGER, G. FENGLER, D. SCHUMANN und E. WINTERFELDT*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover und Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

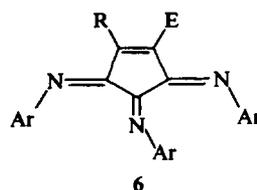
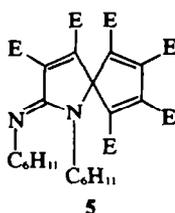
(Received in Germany 19 November 1973; Received in the UK for publication 18 February 1974)

Abstract—Preparation, structure elucidation and several chemical transformations of the kinetically controlled adduct of tert.butylisocyanide to acetylendicarboxylate are reported, proving this to be a highly substituted bicyclobutane bearing two keten-immine groups.

Die Nucleophilie der Isonitrile ist durch eine Reihe von Reaktionen gut belegt. Es hat daher auch nicht an Versuchen gefehlt, Isonitrile mit aktivierten acceptorsubstituierten Mehrfachbindungen umzusetzen.² Die Addition an elektronenarme Dreifachbindungen hat hier bereits zu einer Anzahl verschiedenartigster Produkte geführt. So berichteten Takizawa und Mitarbeiter³ über die Isolierung von **1** bzw. **2** bei der Umsetzung des Acetylendicarbonesters mit *o,o'*-Dimethyl-phenylisonitril bzw. der entsprechenden *p*-Bromverbindung.



Ketenimin-Grenzform **3b** geprägt, die dann unter α -Addition abreagiert.



Die Bildung von **1** wird als Abfang des aus dem Primärdipol **3** und Acetylendicarbonester sich bildenden Cyclopentadienderivates **4** durch **3** verstanden.

Während man hier eine 4,6-Cycloaddition beobachtet, liess sich die Bildung des von George und Gougutas⁴ aufgeklärten und durch Röntgenstrukturanalyse strukturell gesicherten stabilen Produktes aus Cyclohexylisonitril und Acetylendicarbonester **5** zwar auf sehr ähnliche Weise deuten, jedoch bietet sich hier als Abgangsschritt die 2,4-Cycloaddition an. Sehr viel wahrscheinlicher ist allerdings, dass **5** aus einem Primärprodukt mit unbekannter Bildungsweise über eine Gerüstumlagerung gebildet wird.

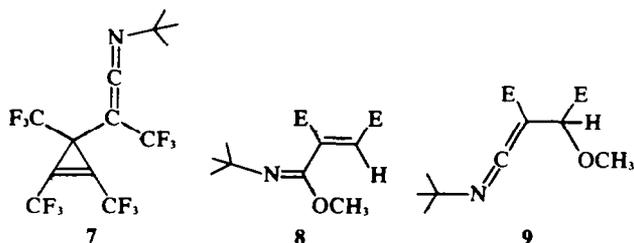
Bei **2** dagegen ist das Reaktionsverhalten des Primäraddukts offensichtlich durch die carbenoide

Unter Aufnahme eines dritten Mols Isonitril werden schliesslich auch Substanzen vom Typ **6** erreicht.

Ein strukturell völlig verschiedenes Produkt isolierte Oakes⁵ durch Isonitril-Addition an Hexafluorbutin.

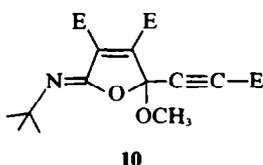
Interessante Informationen über den Mechanismus dieser Reaktion liefern Abfangversuche des Primäraddukts unter Zusatz von Alkoholen. Die Tatsache, dass mit Acetylendicarbonester und tert. Butylisonitril die Verbindungen **8** und **9** isoliert werden, lässt auch hier den Dualismus von Carben und Dipolzwischenstufe klar erkennen.⁶

Die Vielfalt der Produkte und die interessante mechanistische Problematik dieser Reaktion veranlasste uns, die Reaktion von Acetylendicarbonester und tert. Butylisonitril in einem inerten Solvens bei

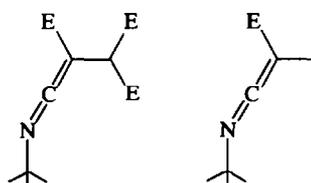


tiefer Temperatur zu untersuchen, um die Zahl der Produkte möglichst gering zu halten und nach Möglichkeit die kinetisch kontrollierten Additionsprodukte dieser Reaktion zu isolieren. Wir hatten nämlich bereits bei Raumtemperatur durch dünnschichtchromatographische Analyse festgestellt, dass einige der primären Reaktionsprodukte beim längeren Stehen des Ansatzes zu Gunsten neuer Substanzen langsam verschwinden.

Unter diesen Bedingungen war es uns jedoch in jedem Falle gelungen,⁷ das recht unpolare, ölige Reaktionsprodukt **10** reproduzierbar zu isolieren, das wohl als Produkt der Cycloaddition des Primärdipols **3** bzw. des Carbens **3b** an eine Carbonylgruppe verstanden werden muss. Die Konstitution dieser Verbindung wurde durch spektroskopische Daten und chemische Abbaureaktionen gesichert, wobei u.a. das Carbonylketenimin **11** erhalten wurde, ein Produkt, das uns mit den spektroskopischen Daten und dem chemischen Verhalten von acceptor-substituierten Keteniminien vertraut machte.



10



11

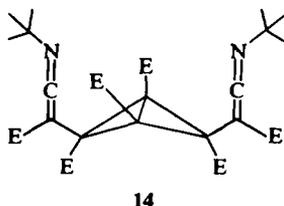
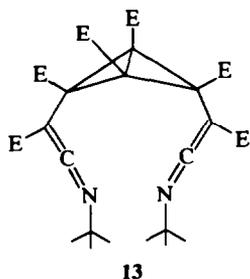
12

Absorptionen, die typisch sind für diese Gruppierung beobachtete man nun aber sehr ausgeprägt an dem Produkt, das bei Reaktionsführung um 0° als frühes Produkt der Addition durch dünnschichtchromatographische Analyse erkannt wurde. Noch während diese Verbindung sich bildet, wird sie jedoch bereits langsam in zwei Folgeprodukte umgewandelt. Führte man dagegen die Reaktion bei -20° durch, arbeitete dann vorsichtig auf, so konnte bei der anschließenden chromatographischen Trennung dieses kinetisch kontrollierte, thermodynamisch instabile Addukt kristallin isoliert werden. Nach der Isolierung war die Verbindung in reiner kristalliner Form längere Zeit bei Raumtemperatur haltbar und konnte näher untersucht werden.

Das Massenspektrum mit Hochauflösung des

Molekularions sowie die Elementaranalyse belegen die Summenformel $C_{22}H_{36}N_2O_{12}$, die erkennen lässt, dass es sich um ein 2:3 Addukt handelt, in das 3 Mol Acetylendicarbonester eingebaut sind. Das UV-Spektrum mit Absorption bei 244 m μ ($\epsilon = 26,000$) und typische IR-Banden bei 2060 cm^{-1} belegen die carbonylsubstituierte Ketenimin-Gruppierung **12**. Von grosser Bedeutung für die Strukturzuweisung ist nun die Tatsache, dass das Protonenresonanzspektrum Symmetrie für das Molekül erkennen lässt. So erscheinen die 18 Protonen der zwei *tert.*Butylgruppen in einem einzigen scharfen Signal und auch die Resonanzen der OCH₃-Gruppen des Methylesters erscheinen in drei Signalen zu jeweils 6 Protonen, d.h. die Gruppierung **12** liegt zweimal in identischer Umgebung im Molekül vor und von den verbleibenden 4 Estergruppen sind jeweils zwei identisch. Unter Zugrundelegung der Tatsache, dass ausser der UV-Absorption für zwei Ketenimin-Gruppen keine weitere Absorption zu erkennen ist, muss vermutet werden, dass diese 4 Estergruppen an sp_3 hybrid-

sierten Kohlenstoffatomen angeordnet sind. Somit ist für das kinetisch kontrollierte Produkt eine Struktur zu fordern, die zweimal die Gruppierung **12** in identischer Umgebung und 4 Estergruppen an 4 sp_3 hybridisierten Kohlenstoffatomen aufweist, von denen wiederum jeweils 2 in identischer Umgebung angeordnet sind. Die Summenformel des Moleküls lässt eindeutig zwei Doppelbindungsäquivalente erkennen. Wenn wir aber auf der anderen Seite die Estergruppen an sp_3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen antreffen, müssen zwei Ringe vorliegen, was bei den zur Verfügung stehenden 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, dass sie ein Bicyclobutan-Ringsystem bilden müssen. Fasst man die bisherigen Resultate unter Berücksichtigung der Konstitution der Edukte in einem Konstitutionsvorschlag zusammen, so wären



die beiden Bicyclobutanderivate 13 und 14 zu diskutieren.*

Die Notwendigkeit der *cis*-Anordnung ergibt sich zwingend aus der Identität der *tert.*-Butyl-Signale. Im *trans*-Fall wäre eine unterschiedliche chemische Verschiebung zu erwarten. Die spektroskopischen Daten lassen jedoch keine Unterscheidung zwischen 13 und 14 zu.

Diese etwas ungewöhnlichen Strukturen und darüber hinaus die im Folgenden zu besprechende unerwartete Stabilität gegenüber Säuren, die normalerweise bei Bicyclobutanderivaten eine rasche Bicyclobutan-Butadien-Umlagerung auslösen,⁸ veranlasste uns auch ein C_{13} -Kernresonanzspektrum des Adduktes aufzunehmen.† Abgesehen von den Kernen der Carbonyl- bzw. Ketenimin-Gruppen, die aufgrund ihrer starken Abschirmung bei tiefen Feld in Resonanz treten, werden keine weiteren Signale für sp_2 hybridisierte Zentren registriert. Speziell der von Stothers⁹ für α,β -ungesättigte Ester—und nur eine solche Gruppierung käme im Falle des Vorliegens einer Doppelbindung in Frage—angegebene Bereich zwischen 110 und 140 ppm ist völlig frei von Resonanzen.

Neben den spektroskopischen Daten legen nun auch Überlegungen zum Bildungsmechanismus eine Struktur vom Typ 13, 14 nahe.

In Analogie zu dem von Oakes beschriebenen Cyclopropenderivat 7 wäre 15 als Resultat des Carben-Abgangs zu erwarten.

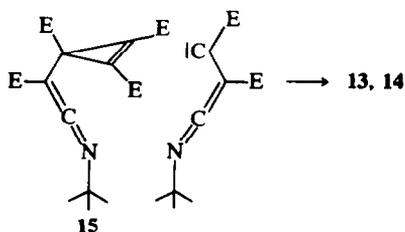
Nochmalige Cyclopropan-Carben-Addition könnte in bekannter Weise¹⁰ das Bicyclobutanderivat er-

zeugen, und es wäre dann möglicherweise der Endo-Konfiguration 13 wegen einer den Übergangszustand stabilisierenden π -Elektronenwechselwirkung zwischen den Ketenimin Gruppen der Vorzug zu geben.

Eine unerwartet rasche Klärung dieser strittigen Frage der Konfiguration lieferten Umsetzungen des Addukts mit Elektrophilen. In Anlehnung an Arbeiten von Gassman¹¹ und Paquette¹² zur Silberionen—katalysierten Umlagerung von Bicyclobutanen mit Silberperchlorat, setzten auch wir das Addukt in wasserfreiem Benzol mit Silberperchlorat um. Während mit käuflichem Silbersalz tatsächlich ein Produkt mit langwelliger UV-Absorption auftritt, das seine Bildung sicher der erwarteten Butadien-Umlagerung verdankt und in der folgenden Arbeit gesondert behandelt werden soll, führt frisch bereitetes, kristallines, extrem hygroskopisches Silberperchlorat nach Chromatographie des Reaktionsproduktes zu einer Substanz, die im UV-Spektrum nur Endabsorption zeigt.

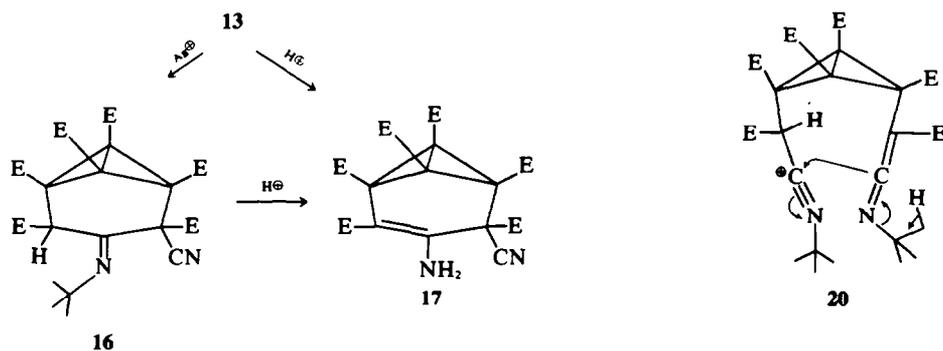
Die analytischen und massenspektroskopischen Daten belegen die Summenformel $C_{24}H_{28}N_2O_{12}$ und somit den Verlust von Isobutylen. 6 Methylestergruppen sind im Kernresonanzspektrum neben dem 9-Protonensignal der verbleibenden *tert.*-Butylgruppe (8, 7 τ) zu erkennen und das IR-Spektrum mit einer breiten Bande bei 1750 cm^{-1} belegt, dass diese an sp_3 hybridisierten C-Atomen stehen. Einen wichtigen Hinweis für die Abreaktion der Ketenimin-Gruppen liefert ebenfalls das IR-Spektrum, das mit einer Bande bei 2260 cm^{-1} eine Nitrilgruppe an einem sp_3 hybridisierten C-Atom anzeigt. Der Verlust von Isobutylen, verbunden mit dem Auftreten der Nitrilgruppe bei unveränderter Zahl der Doppelbindungsäquivalente, ist nur mit einer Cyclisierung vereinbar, und da die Endabsorption im UV-Spektrum sichert, dass der Bicyclobutanring nicht angegriffen worden ist, schlagen wir für diese Substanz die Struktur 16 vor. Diese Struktur beweist nun gleichzeitig die Konstitution und Konfiguration 13 für das Addukt, denn aus der Exo-Konfiguration 14 ist eine Cyclisierung nicht möglich.

Behandelt man 16 mit Trifluoressigsäure, so wird auch die zweite *tert.*-Butylgruppe abgespalten und diese Verbindung liegt dann in der Enamin-Form eines vinyloguen Urethans mit einer typischen UV-

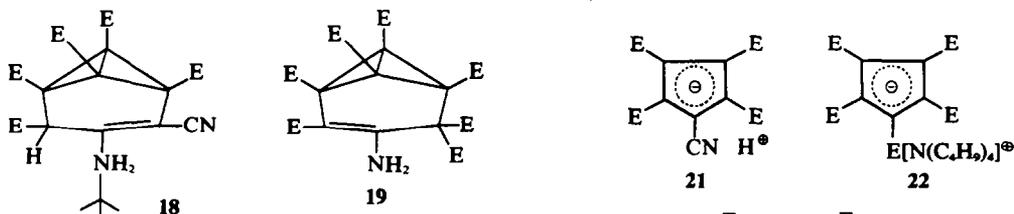


*Zur Diskussion der prinzipiell denkbaren Strukturvorschläge s. Dissertation G. Fengler, Techn. Universität Hannover, 1973.

†Herren Prof Dr H. Günther, Organisch-Chemisches Institut der Universität Köln, sind wir für diese Messung sehr zu Dank verpflichtet.



Absorption bei $296\text{ m}\mu$ vor. 17 kann auch direkt aus 13 durch Behandlung mit Trifluoressigsäure erhalten werden und dass 16 ein Zwischenprodukt bei dieser Reaktion ist, lehrt die Reaktionsführung bei -20° , bei der durch rasches Aufarbeiten ein Gemisch von 16 und 17 isoliert werden kann. Die Bevorzugung der Iminform in 16 führen wir auf den sterischen Anspruch der *tert.*Butylgruppe zurück, die die Planarisierung der Zentren verhindert. Damit im Einklang steht die Beobachtung, dass bei der β -Dicarbonylsplaltung von 16 mit Natriummethylat unter Verlust einer Carbomethoxygruppe das ungesättigte Nitril 18 gebildet wird, wie die IR-Bande bei 2190 und das UV-Spektrum mit einem Maximum bei $256\text{ m}\mu$ belegen. Nach Ablösung der sperrigen Carbomethoxygruppe ist offensichtlich die Enamin-Form wieder möglich.



Durch diese Resultate ermutigt, haben wir 13 auch direkt mit methanolischer Salzsäure umgesetzt und auf diese Weise unter Cyclisierung, Abspaltung der *tert.*Butylgruppe und Veresterung der Nitrilgruppe das all-Ester-Derivat 19 gewonnen. Die in allen Fällen auftretende Cyclisierung verstehen wir als einen nucleophilen Eingriff einer Ketenimin-Gruppe in das beim Angriff des Elektrophils sich ausbildende Kation (s. 20).

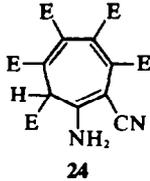
Der wichtigste Befund bei all diesen Reaktionen scheint uns zu sein, dass Umsetzungen mit 13 unter stark sauren Bedingungen möglich sind, die unter Erhalt des Bicyclobutansystems ablaufen, ein bemerkenswerter Befund, wengleich durchaus im Einklang mit R. Hoffmann's Forderung¹³ zur Stabilisierung von Cyclopropanen bzw. Bicyclobutanen und mit einer Beobachtung von Paquette,¹⁴ der ebenfalls eine höhere Stabilität eines acceptor-substituierten Bicyclobutans beschreibt.

Für die Verbindung 13 ist nun eine totale Substitution mit Acceptorgruppen charakteristisch und sie unterscheidet sich somit dramatisch von der Vielzahl anderer bisher untersuchter Bicyclobutane. Um dennoch auch die Ringöffnung zu erzwingen, haben wir die Einwirkung von Säuren auf das leicht zu gewinnende Enamin 17 untersucht, da hier durch die bereits vorliegende Enamingruppierung eine leichtere Ringöffnung zu erhoffen war.

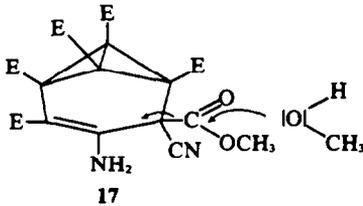
Zwei interessante Produkte wurden bereits durch Rühren mit Kiesegel in einem Methanol-Wasser-Gemisch erhalten. Der extrem polaren aciden Komponente kann sofort aufgrund des charakteristischen UV-Spektrums mit Maxima bei 300 und $262\text{ m}\mu$ die Struktur eines Cyclopentadienats zugeordnet werden. Das Spektrum zeigt im Kurvenverlauf Identität mit dem von 22¹⁵ und 23¹⁶ und die übrigen spektralen Daten (s. experimenteller Teil) sind nur mit der Konstitution 21 vereinbar.

Die andere sehr viel unpolare und gelb gefärbte Substanz unterscheidet sich vom Startmaterial durch den Verlust einer Estergruppe (Hochauflösung des Molekularions), was sich auch im Kernresonanzspektrum zu erkennen gibt, das neben den Signalen für 5 Methyl estergruppen nur noch ein Singulett bei 6.44τ [1] erkennen lässt. Mehrere IR-Banden bei 3390 , 3325 und 3240 cm^{-1} deuten auf eine NH₂-Gruppe und neben Carbonylaborption tritt eine intensive Nitrilbande bei 2200 cm^{-1} auf, die nur mit einem α,β -ungesättigten Nitril vereinbar ist. Der stark ungesättigte Charakter geht aus dem UV-Spektrum mit Maxima bei

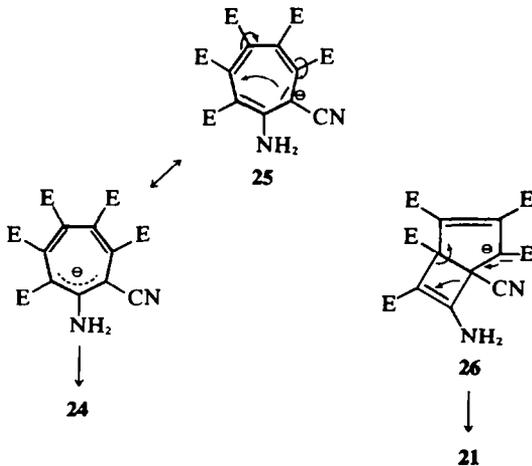
372, 307, 262 und 214 $m\mu$ hervor und in Anbetracht der sehr langwelligen Absorption die auf Donator-Acceptor-Substitution am chromophoren System deutet, wird somit diese Verbindung als das aus der Bicyclobutan-Butadien-Umlagerung hervorgehende Trien **24** formuliert.



21 und **24** sind sehr gut als Produkte dieser Umlagerungsreaktion zu verstehen, wenn man bedenkt, dass das primäre Ringöffnungsprodukt **25** sicher rasch einer β -Dicarbonylsplaltung, ausgelöst durch das Nucleophil Methanol, unterliegen sollte.

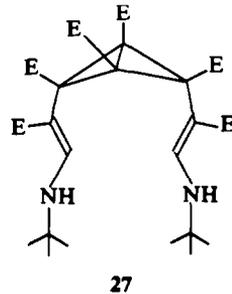


Das resultierende Anion kann entweder zu **24** protoniert werden oder aber in einer transannularen Michael-Reaktion *via* **26** das resonanzstabilisierte Cyclopentadienat erzeugen. Ein Prozess dieser Art wurde bereits an Cycloheptadien-Derivaten beobachtet.¹⁷



Nachdem sich so gezeigt hatte, dass die Bicyclobutangruppierung des Primäraddukts relativ stabil ist, und die Ketenimin-Gruppen unter Erhalt des Bicyclus zur Reaktion gebracht werden können,

fassten wir auch eine reduktive Abwandlung dieser Gruppen ins Auge. Wir verwendeten die von Djerrassi entwickelte Methode zur Reduktion stark polarisierter Doppelbindungen mit Natriumboratan in Eisessig, nachdem wir uns überzeugt hatten, dass das Addukt **13** über die Reaktionsdauer in Eisessig stabil ist. Das Hauptprodukt dieser Reaktion ist ein vinyloges Urethan, das keine Ketenimin-Gruppe mehr aufweist, wie die UV- und IR-Daten klar erkennen lassen (s. experimenteller Teil). Es sollte somit ein Tetrahydroderivat der Struktur **27** vorliegen, eine Vermutung, die durch Massenspektrum und die analytischen Daten gestützt wird.



Auch das IR-Spektrum mit Banden bei 3380, 3330 und 1630 cm^{-1} bestätigt diesen Verdacht. Eine wichtige Information liefert noch das Kernresonanzspektrum, in dem natürlich die drei Resonanzen für 6 OCH_3 -Gruppen und ein Signal für zwei *tert.* Butylgruppen auftreten, das jedoch auch die beiden olefinischen Protonen bei 2.67 τ (AB-Quartett) erkennen lässt, die eine 15 Hz Kopplung mit dem NH-Proton (3.85 τ) aufweisen. Die Konfigurationen der beiden Doppelbindungen können jedoch nicht angegeben werden.

Abschliessend sei noch erwähnt, dass **13** beim Stehenlassen in polaren wie unpolaren Solventien relativ rasch in zwei Folgeprodukte gleicher Summenformel übergeht, von denen dasjenige mit langwelliger UV-Absorption ebenfalls thermodynamisch instabil ist, so dass beim Erhitzen des Gemisches schliesslich nur ein 3:2 Addukt als das Produkt der thermodynamischen Kontrolle isolierbar ist. Diese beiden Umwandlungsprodukte sind nach Addition bei Raumtemperatur auch direkt isolierbar und werden in der folgenden Arbeit behandelt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Spektren wurden in Chloroform bzw. als KBr-Pressling mit dem Perkin-Elmer 457 und die UV-Spektren in Methanol mit dem Beckman DB-GT gemessen. Die Kernresonanzspektren wurden mit dem Varian H-A-100 aufgenommen, die elektronisch integrierten Protonenzahlen stehen in Klammern.

Die Massenspektren wurden mit dem CH-5 der Firma Varian MAT bei 70 eV aufgenommen. Für die Chromatographie verwendete man Kieselgel der Akt.-St. II

(Korngrösse 0.15–0.3 mm), bei der Dünnschichtchromatographie diente das System Methylchlorid/5% Methanol als Laufmittel. Die Schmelzpunkte wurden mit der Kofler-Bank ermittelt. Die Analysen verdanken wir Frau Jirotkova im mikroanalytischen Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Technischen Universität Hannover.

Darstellung des Bicyclobutanbisketenimins (13)

Zu 6 ml *tert.*-Butylisonitril in 60 ml absol. Äther (über Lithiumaluminiumhydrid dest.), wurden im Laufe eines Tages bei Temp. von -20°C 19.5 ml Acetylendicarbon-säure-dimethylester, gelöst in 80 ml absol. Äther, unter Rühren zugegeben. Nach 14 Tagen Nachreaktion bei -20°C wurde der Äther *i.Vak.* abgezogen und der ölige Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Für die gemeinsame Aufarbeitung zweier Ansätze wurden 175 g Kieselgel benutzt, sowie 1.5 l PÄ/30% Äther; 1 l PÄ/50% Äther; 1 l PÄ/70% Äther; 1 l Äther (4 Fraktionen).

Dabei enthielten die zweite und dritte Fraktion die Hauptmenge an 13 Rohausb.: 2.5 g, Fp.: 123°C ; UV (Äther): 244 nm ($\epsilon = 26,000$); IR (KBr): 2060 ($-\text{N}=\text{C}=\text{C}-$), 1750, 1730 und 1700, 1390 und 1365 cm^{-1} (*tert.*-Butyl); NMR (CDCl_3): τ 6.21[6s], 6.27[6s], 6.32[6s], 8.63[18s]; MS (Hochauflösung): $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{12}$ (Ber.: 592.2268, Gef.: 592.2226); $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_{12}$ (Ber.: C, 56.75; H, 6.12; N 4.73. Gef.: C, 56.72; H, 6.19; N 4.79).

Darstellung des Ketimins (16)

Zu 622 mg wasserfreiem Silberperchlorat, gelöst in 20 ml wasserfreiem Benzol, wurden unter Rühren 1025 mg 13 hinzugegeben. Es trat sofortige Lösung unter schwacher Gelbfärbung ein. Nach 19 Tagen Stehen bei Raumtemp. wurde die Lösung an 60 g Kieselgel chromatographiert. Dabei wurde folgendermassen eluiert: 1 l PÄ/40% Äther; 1 l PÄ/60% Äther (4 Fraktionen). Aus der dritten und vierten Fraktion des PÄ/60% Ä-Gemisches kristallisierten insgesamt 256 mg 16 (28%) aus. Fp.: 201°C (Zers.); UV (Methanol): Endabsorption; IR (KBr): 2260 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1750 (Ester), 1680 ($\text{C}=\text{N}$), 1395 und 1370 cm^{-1} (*tert.*-Butyl); NMR (CD_3OD): τ 5.30[1s], 6.18[3s], 6.24 s, 6.25 s, 6.26 s, 6.29 s (Zus.[15]) 8.7[9s]; MS: $M^+ = 536\text{ ME}$ (2%), 521 (10%), 505 (6%), 479 (14%), 416 (100%), 59 (40%), 57 (84%); $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_{12}$ (Ber.: C, 53.73; H, 5.27; N, 5.23. Gef.: C, 53.44; H, 5.31; N, 5.29).

Darstellung des vinylogenen Urethans (17)

800 mg 13 wurden in 2 ml absol. Methylchlorid gelöst und die Lösung mit Eiswasser gekühlt. Dann wurden 15 ml eines Methylchlorid-Trifluoressigsäure-Gemisches (2:1) in zwei Portionen unter Rühren hinzugegeben. Nach zweistündigem Stehenlassen bei Eiskühlung wurde *i.Vak.* zur Trockne eingedampft, der Rückstand mehrfach mit Methylchlorid abgeraucht, und das zurückgebliebene Öl in Aceton aufgenommen. Aus dieser Lösung kristallisierten nach dem Anspritzen mit Äther 264 mg rein weisses 17 aus. Die Mutterlauge gab nach weiterer Ätherzugabe und Kühlung nochmals 124 mg. Ausb.: 388 mg (54%). Fp.: $188-189^{\circ}$ (Zers.); UV (Methanol): 242, 296 nm ($\epsilon = 5400, 8900$); IR (KBr): 3460, 3360 (NH), 1750, 1695 (Ester) und 1630 cm^{-1} (vinylogenes Urethan); NMR (CDCl_3): τ 6.14[3s], 6.21[6s], 6.24[3s], 6.26[3s], 6.32[3s], 3.66[2] breit, (Austausch mit D_2O); MS: $M^+ = 480\text{ ME}$ (0.3%), 479 (0.9%), 478 (3%), 447 (5%), 435 (14%), 420 (17%), 362 (32%), 59 (100%); $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{12}$ (Ber.: C, 50.01; H, 4.20; N, 5.83. Gef.: C, 49.84; H, 4.19; N, 5.75).

Reaktionsführung wie oben, jedoch bei -20°C und Aufarbeitung nach 15 min, lieferte ein Produkt, das nach NMR-Analyse ein Gemisch der Substanzen 16 und 17 ($\approx 2:1$) darstellt.

Überführung von 16 in das vinyloge Urethan (17)

43 mg Ketimin 16 wurden in 2 ml Aceton gelöst. Bei Eis-Kochsalz-Kühlung gab man unter Rühren zu dieser Lösung 5 ml Methylchlorid-Trifluoressigsäure-Gemisch (2:1) hinzu. Nach einer Dreiviertelstunde konnte *i. Vak.* zur Trockne eingedampft werden. Der ölige Rückstand wurde in Aceton aufgenommen und mit Äther angespritzt. Die ausgefallenen Kristalle waren nach DC, IR- und UV-Spektrum identisch mit denen von 17.

Darstellung des vinylogenen Cyanamids (18)

60 mg 16 wurden in 5 ml Methanol gelöst und die Lösung anschliessend mit einem Überschuss an Natrium-methylat versetzt. Es trat sofort Gelbfärbung auf. Die Reaktionsmischung wurde dann mit 2n-HCl angesäuert und mehrfach mit Methylchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das zurückgebliebene Öl chromatographierte man an 10 g Kieselgel unter Verwendung von jeweils 50 ml PÄ/Äther-Gemisch steigender Polarität. Mit 60% Ä/PÄ bzw. 70% Ä/PÄ wurde nur 18 eluiert, mit 90% Ä/PÄ bzw. reinem Äther konnten noch geringe Mengen einer gelben Substanz erhalten werden ($< 4\text{ mg}$), die

allerdings noch verunreinigt waren; insgesamt wurden 17 mg 18 gewonnen. Fp. $147-149^{\circ}$; UV (Methanol): 230, 256 nm ($\epsilon = 12,500, 14,800$); IR (KBr): 3360(NH), 2190 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1760, 1740, 1720 (Ester), 1645 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) NMR (CDCl_3): τ 4.07 [1]breit, 5.14[1s], 6.22 s, 6.23 s, 6.24 s, 6.25 s, (Zus.[12]), 6.35[3s], 8.64[9s]; MS: $M^+ = 478\text{ ME}$ (17%), 477 (64%), 462 (19%), 421 (71%), 418 (41%), 363 (67%), 331 (46%), 325 (56%), 59 (40%), 57 (100%); $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{10}$ (Ber.: C, 55.23; H, 5.48; N, 5.86. Gef.: C, 54.97; H, 5.54; N, 5.87).

Darstellung der All-Ester-Verbindung (19)

600 mg 13 wurden in 10 ml methanol. HCl gelöst. Nach dreistündigem Stehen wurde filtriert und die Lösung *i. Vak.* eingedampft. Nach Aufnahme des Rückstandes in wenig Methanol und anschliessender, reichlicher Ätherzugabe kristallisierte (Eisfach) insgesamt 240 mg 19. Fp.: $162-164^{\circ}\text{C}$ (Zers.); UV (Methanol): 251, 299 nm ($\epsilon = 3100, 7900$); IR (KBr): 3480, 3440, 3380, 3310 (NH), 1780, 1760, 1745, 1735, 1690, 1675 (Ester); NMR (CD_3COCD_3): τ 6.30[12s], 6.35[3s], 6.39[3s], 6.42[3s]; MS: $M^+ = 513\text{ ME}$ (3%), 512 (14%), 511 (52%), 480 (25%), 453 (100%), 394 (41%), 387 (19%), 58 (22%); $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ (Ber.: C, 49.03; H, 4.52; N, 2.73. Gef.: C, 49.19; H, 4.68; N 2.92).

Reaktion von 17 mit Kieselgel

465 mg 17 wurden mit 5 g Kieselgel und 20 ml Methanol/Wasser (15/5) insgesamt 2 Monate gerührt. Anschliessend wurde die Hauptmenge des Kieselgels abentrifugiert, die Lösung eingedampft, und der Rückstand in Methanol aufgenommen. PSC lieferte als polare Komponente das Cyclopentadienat 21. UV: 262, 300 nm ($\epsilon = 43,000, 11,000$); IR (KBr): 2210 ($\text{C}\equiv\text{N}$) 1700 breit, 1470 breit, 1400, 1375 cm^{-1} ; $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ Analyse ergibt $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (aus Acetonitril-Methylchlorid umkristallisiert Ber.: C, 44.14; H, 3.71; N, 3.43. Gef.: C, 44.58; H, 3.79; N, 3.91). Aus den unpolaren Anteilen wird das Cycloheptatrien 24 erhalten: Fp.: $208-210^{\circ}\text{C}$; UV (Metha-

mol): 214, 262, 307, 372 nm ($\epsilon = 9000, 9350, 4600, 5900$);* IR (KBr): 3390, 3325, 3240 (NH), 2200 (C \equiv N) 1740, 1720, 1705, 1660, 1635, 1505 cm^{-1} ; NMR (CD_2COCD_2): τ 6.22[3]s, 6.29[6]s, 6.39[3]s, 6.44[1]s, 6.48[3]s; MS: $M^+ = 422$ ME (5%), 421 (20%), 389 (55%), 362 (100%), 334 (50%), 303 (75%); $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_{10}$ Hochoflösung (Ber: 422.0961, Gef: 422.0965).

Reduktion von 13

Zu 1475 mg 13 in 20 ml Eisessig gelöst, wurden unter Kühlung mehrere Spatelspitzen Natriumborhydrid hinzugegeben bis das UV-Spektrum des Ausgangsmaterials völlig verschwunden war. Anschliessend wurde mit Sodalösung neutralisiert und mit Methylenechlorid extrahiert. Den Extrakt wusch man mit Wasser, trocknete mit Natriumsulfat und dampfte ein, das zurückgebliebene braune Öl wurde mit Äther aufgenommen. PSC (Äther/4% Methylenechlorid) lieferte neben einem Isomeren das Dienamin 27. Fp.: 110°C; (UV) (Methanol): 286 nm ($\epsilon = 28,400$); IR (CHCl_3): 3380, 3330 (NH), 1735, 1715, 1675, 1630 cm^{-1} ; NMR (CDCl_3): τ 2.67[2]d ($J = 15$ Hz), 3.85[2]d ($J = 15$ Hz) 6.15 s, 6.40 s, 6.47 s (insgesamt[18]), 8.75[18]s; MS: $M^+ + 1 = 597$ (3%), $M^+ = 596$ ME (9%), 538 (3%), 537 (8%), 449 (7%), 422 (4%), 418 (4%), 302 (28%), 241 (100%); Hochoflösung Molekularion (Ber: 596.2580, Gef: 596.2578); $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_{12}$ (Ber: C, 56.41; H, 6.76; N, 4.70. Gef: C, 56.44; H, 7.01; N, 4.21).

Danksagung—Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die grosszügige Unterstützung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung des Vorhabens. Herrn Prof Dr K. Ley von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, sei für die freundliche Überlassung des *tert*-Butylysonitrils herzlich gedankt.

*Die ϵ -Werte sind vermutlich zu klein.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹XX. Mitteil. S. Bleichert, R. Gericke und E. Winterfeldt, *Chem. Ber.* **106**, 368 (1973)
- ^{2a}H. J. Kabbe in I. Ugi *Isonitrile Chemistry*, Academic Press, New York-London (1971); ^bB. Zeeh, *Synthesis* **65** (1969)
- ³Y. Suzuki N. Obata und T. Takizawa, *Tetrahedron Letters* 2667 (1970)
- ⁴J. Z. Gougutas und W. Saenger, *J. Org. Chem.* **36**, 3632 (1971)
- ⁵T. R. Oakes, H. G. David und F. J. Nagel, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 4761 (1969)
- ⁶T. R. Oakes und D. J. Donovan, *J. Org. Chem.* **38**, 1319 (1973)
- ⁷E. Winterfeldt, D. Schumann und H. J. Dillinger, *Chem. Ber.* **102**, 1656 (1969)
- ⁸K. B. Wiberg und G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 571 (1970)
- ⁹J. B. Stothers, *Carbon-C₁₃-NMR-Spectroscopy*, Academic Press, New York-London (1972)
- ^{10a}R. Breslow, R. Winter und M. Battiste, *J. Org. Chem.* **24**, 415 (1959); ^bW. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4600 (1962)
- ¹¹D. G. Gassman und F. J. Williams, *Ibid.* **94**, 7733, 7741, 7748, 7757 (1972)
- ¹²L. A. Paquette, S. E. Wilson, R. P. Henzel und G. R. Aller, Jr., *Ibid.* **94**, 7761, 7771, 7780 (1972); Zusammenfassung: s. B. L. A. Paquette, *Accounts* **4**, 280 (1971)
- ^{13a}R. Hoffmann, *Tetrahedron Letters* 2907 (1970); ^bR. Hoffmann und W. D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6941 (1971)
- ¹⁴H. Zon und L. A. Paquette *Ibid.* **95**, 4456 (1973)
- ¹⁵P. Bamfield, R. C. Cookson, A. Crabtree, J. Henstock, J. Hudec, A. W. Johnson und B. D. R. Whitear, *Chem. and Ind.* 1313 (1964)
- ¹⁶R. C. Cookson, J. B. Henstock, J. Hudec und B. R. D. Whitear, *J. Chem. Soc. (C)* 1986 (1967)
- ¹⁷R. Bamfield, A. Crabtree und A. W. Johnson, *Ibid.* 4355 (1965)