

	$[(CH_3)_3Si]_4E(IV)$ E(IV)	Fp (°C) [a]	1H -NMR $\delta \pm 0,01$	$J(^1H^{13}C) \pm 0,5$ (Hz)	$J(^1H^{29}Si) \pm 0,1$ (Hz)	$J(^1H E(IV))$ (Hz)
(3a)	C	305–307 [2]	0,23 [b] 0,2 [2]	119,5	6,3	$^{13}C: (1,4 [c])$
(3b)	Si	319–321 [3]	0,21	120,0	6,5	$^{29}Si: 2,2 \pm 0,1$
(3c)	Ge	295	0,24	120,5	6,7	—
(3d)	Sn	235–236	0,29	120,7	6,7	$^{119}Sn: 22,2 \pm 0,2$ $^{117}Sn: 21,5 \pm 0,2$

[a] In abgeschmolzener Kapillare.

[b] 25-proz. Lösung in CCl_4 , TMS und Cyclohexan als innere Standards, Varian A 60.

[c] Grenze des Auflösungsvermögens.

Kugelkreisel-Moleküle (3c) und (3d) ungewöhnlich hohe Schmelzpunkte und eine hohe Flüchtigkeit. Von KOH werden sie zu $(GeH_2)_x$ bzw. Sn zersetzt. Alkohol und H_2O greifen langsamer als bei (3b) an.

Die 1H -NMR-Spektren zeigen einen stetigen Gang aller δ - und J-Werte und keine Unregelmäßigkeiten wie bei den Verbindungen (1) und (2). Die Schwingungen des $Si_4E(IV)$ -Skelettes befolgen die Auswahlregeln idealer Tetraeder. Die Grundschnwingungen ν_1 bis ν_4 liegen bei folgenden Frequenzen [$in\ cm^{-1} \pm 2\ cm^{-1}$]:

(3a)	$\nu_1 \rightarrow 382$	$\nu_2 = 151$	$\nu_3 = 673$	$\nu_4 = 176$
(3b)	328	90	457	101
(3c)	319	68	361	89
(3d)	311	58	330	73

Qualitativ bestätigt die Lage der Valenzschwingungen, daß trotz geringer Polarität die $(sp^3)Si-(sp^3)Sn$ - σ -Bindung in (3d) [$\bar{\nu} = 326\ cm^{-1}$] stärker als die $(sp^3)Si-(p^3)Sb$ -Bindung im $[(CH_3)_3Si]_3Sb$ [$\bar{\nu} = 319\ cm^{-1}$], die SiC-Bindung in (3a) dagegen wegen ihres geringeren s-Charakters, der geringeren Polarität und der fehlenden Verstärkung durch π -Anteile wesentlich schwächer als die SiN-Bindung im $[(CH_3)_3Si]_3N$ ist. Über die Kraftkonstanten von (3a)–(3d) werden wir im Zusammenhang mit der vollständigen Analyse der Schwingungsspektren berichten.

Eingegangen am 19. Dezember 1967 [Z 685]

[*] Doz. Dr. H. Bürger und Dipl.-Chem. U. Goetze
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule
33 Braunschweig, Pockelsstraße 4

[1] H. Bürger, Fortschr. chem. Forsch. 9, 1 (1967); H. Bürger, U. Goetze u. W. Sawodny, Spectrochim. Acta, im Druck.

[2] R. L. Merker u. M. J. Scott, J. organomet. Chem. 4, 98 (1965).

[3] H. Gilman u. C. L. Smith, J. Amer. chem. Soc. 86, 1454 (1964); J. organomet. Chem. 8, 245 (1967).

Synthese eines Alkeninylamins

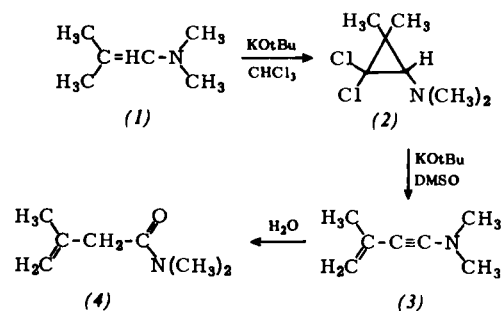
Von T. C. Shields, W. E. Billups und A. N. Kurtz [*]

Alkenylamine sind kürzlich dargestellt worden^[1] und haben großes Interesse gefunden. Uns gelang die Synthese eines Alkeninylamins durch Ausweitung eines für die Darstellung von Alkeninen bekannten Verfahrens^[2].

Behandelt man Isobutenyl-dimethylamin (1) mit Chloroform und überschüssigem Kalium-tert.-butoxid in Pentan, so entsteht mit 32 % Ausbeute (2,2-Dichlor-3,3-dimethylcyclopropyl)dimethylamin (2)^[3]. Sein NMR-Spektrum besteht aus vier scharfen Singulettts bei $\tau = 7,73$ [6 H, $(CH_3)_2N$ -Gruppe], 8,38 (1 H, Cyclopropyl-Proton) sowie bei $\tau = 8,73$ und 8,77 [je 3 H, $C(CH_3)_2$ -Gruppe].

Dehydrochlorierung von (2) mit Kalium-tert.-butoxid bei 25–40°C (5 Std.) ergibt mit 20–30 % Ausbeute Dimethyl-(3-methylbut-3-en-1-ynyl)amin (3). Sein NMR-Spektrum enthält ein Multiplett bei $\tau = 5,24$ (2 H, $=CH_2$ -Gruppe), ein scharfes Singulett bei $\tau = 7,30$ [6 H, $(CH_3)_2N$ -Gruppe] und ein aus drei Linien bestehendes Signal zentriert bei $\tau = 8,23$

[3 H, $C(CH_3)$ -Gruppe]. Das Massenspektrum zeigt das Molekülion bei $m/e = 109$ sowie Fragmente bei $m/e = 94, 79$ und 53. Außerdem beweisen die Zusammensetzung der Verbindung, ihr UV-Spektrum in Cyclohexan ($\lambda_{max} = 257\ nm$, $\epsilon = 8100$) und ihr IR-Spektrum [$\lambda_{max} = 4,53\ \mu$, $-C\equiv C-N-(CH_3)_2$] die Struktur (3).



Wasser hydrolysiert (3) zum *N,N*-Dimethyl-3-methylbut-3-enamid (4), dessen NMR-Spektrum Multipletts bei $\tau = 5,19$ und 5,31 (je 1 H, $=CH_2$ -Gruppe), ein Singulett bei $\tau = 7,03$ [6 H, $(CH_3)_2N$ -Gruppe] sowie Multipletts bei $\tau = 7,14$ (2 H, $-CH_2$ -Gruppe) und 8,25 [3 H, $C(CH_3)$ -Gruppe] enthält.

Der Mechanismus der Bildung von (3) aus (2) ist unklar. Versuche, ein intermediäres Cyclopropen mit Nucleophilen abzufangen, blieben erfolglos^[4].

Synthese der Verbindung (2):

Zu einer Lösung von 121 g (1,22 mol) Isobutenyl-dimethylamin (1) in 500 ml *n*-Pentan gibt man 150,4 g (1,26 mol) Chloroform und kühlt auf 5°C ab. Unter Stickstoff werden bei ständigem Rühren langsam 179,5 g (1,6 mol) Kalium-tert.-butoxid zugesetzt. Durch Zugabe von *n*-Pentan (100 ml) setzt man die Viskosität herab. Nach weiterem Rühren (1,6 Std.) wird die Lösung in Eiswasser gegossen und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Das *n*-Pentan wird abdestilliert und der Rückstand rasch aus einer Kurzweg-Apparatur destilliert. Man erhält 71 g (32 %) der Verbindung (2), $K_p \approx 22^\circ C/0,7\ Torr$. Die Temperatur des Destillationsgefäßes muß unter 60°C bleiben, da der Inhalt beim Überhitzen explodieren kann. Eine Redestillation verläuft, abgesehen von leichter Zersetzung des Produktes, ohne Schwierigkeiten. Bei der gaschromatographischen Analyse zersetzt sich das Produkt gleichfalls. NMR-spektroskopisch ließ sich zeigen, daß es von hoher Reinheit ist.

Synthese der Verbindung (3):

Zu einer Lösung von 44,9 g (0,4 mol) Kalium-tert.-butoxid in 300 ml Dimethylsulfoxid gibt man unter Stickstoff und bei ständigem Rühren langsam 18,2 g (0,1 mol) der Verbindung (2). Die Temperatur wird dabei unter 40°C gehalten (exotherme Reaktion). Nach insgesamt 5 Std. gießt man das Gemisch in Eiswasser und extrahiert mit *n*-Pentan. Der Extrakt wird über Na_2SO_4 getrocknet, vom *n*-Pentan befreit und durch eine 8'-Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhält

[*] Dr. T. C. Shields, W. E. Billups und Dr. A. N. Kurtz
Research and Development Department, Union Carbide Corporation, Chemicals and Plastics,
P.O. Box 8361, South Charleston, West Virginia 25303 (USA)

etwa 3,5 g Produkt (20–30 % Ausbeute), das durch präparative Gaschromatographie (2,4 m lange Säule, 10 % Silicon SE-30 auf Gummi) gereinigt wird.

Eingegangen am 27. Juli und 23. November 1967 [Z 659]

[1] H. G. Viehe, Angew. Chem. 79, 744 (1967) und dort zitierte Literatur; Angew. Chem. internat. Edit. 6, 767 (1967).

[2] T. C. Shields, B. A. Loving u. P. D. Gardner, Chem. Commun. 1967, 556.

[3] M. Ohno, Tetrahedron Letters 1963, 1753, beschrieb gleichfalls die Addition von Dichlorcarben an Alkenylamine.

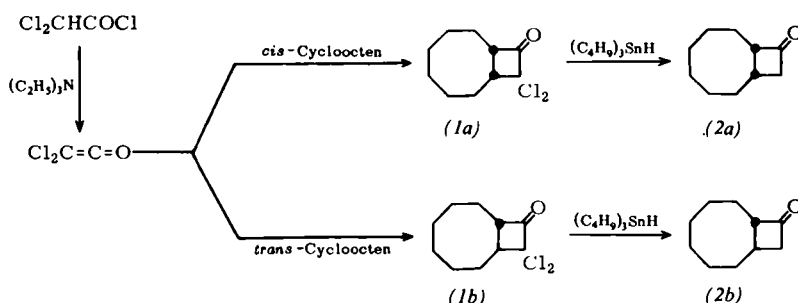
[4] T. C. Shields, B. A. Shoulders, J. F. Krause, C. L. Osborn u. P. D. Gardner, J. Amer. chem. Soc. 87, 3026 (1965).

Stereospezifische *cis*-Addition von Dichlorketen an *cis*- und *trans*-Cycloocten

Von R. Montaigne und L. Ghosez^[*]

Dichlorketen reagiert mit Olefinen und Dienen glatt zu 1:1-Cycloaddukten^[1]. Diese dipolare Addition verläuft entweder synchron oder in zwei Stufen. Wir untersuchten die Stereochemie der Reaktion.

Dichlorketen wurde *in situ* aus Dichloracetylchlorid und Triäthylamin bei Raumtemperatur gebildet. Es reagiert mit *cis*-Cycloocten glatt zum *cis*-10,10-Dichlorbicyclo[6.2.0]decan-9-on (*1a*) (Ausbeute 50 %, $K_p = 91^\circ\text{C}/0,4$ Torr, $n_D^{25} = 1,5128$). Aus *trans*-Cycloocten entsteht ebenfalls glatt das *trans*-Isomer (*1b*) (Ausbeute ca. 100 %, $K_p = 79,5^\circ\text{C}/0,2$ Torr, $n_D^{25} = 1,5077$). Gaschromatographisch ließ sich nachweisen, daß jedes der beiden Isomere zu weniger als 4 % mit dem anderen Isomer verunreinigt ist^[2].



Beide Addukte zeigen eine starke Absorptionsbande bei 1805 cm^{-1} , die für ein α,α -Dichlorcyclobutanon spricht. Gestützt werden die angegebenen Strukturen durch die ^1H -NMR-Spektren (60 MHz; CCl_4 ; Tetramethylsilan als innerer Standard):

(*1a*): $\tau = 6,4$ (1H); 7,07 (1H); 7,75–8,25 (4H); 8,25–8,82 (8H)

(*1b*): $\tau = 6,63$ (1H); 7,39 (1H); 7,62–9,1 (12 H).

Die Entchlorierung von (*1a*) und (*1b*) mit Tributylzinnhydrid in siedendem Cyclohexan mit Azobisisobutyronitril als Katalysator liefert die entsprechenden Ketone (*2a*) (Ausbeute 56 %, $K_p = 51\text{--}52^\circ\text{C}/0,2$ Torr, $n_D^{25} = 1,4859$, $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1772\text{ cm}^{-1}$) und (*2b*) (Ausbeute 77 %, $K_p = 59\text{--}61^\circ\text{C}/0,3$ Torr, $n_D^{25} = 1,4821$, $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1772\text{ cm}^{-1}$).

Die Konfigurationen der Verbindungen (*1a*), (*1b*), (*2a*) und (*2b*) ergeben sich aus einem Vergleich ihrer IR-Spektren

	ν_{CH_2} (cm^{-1})	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>
Cycloocten	1469, 1444	1452
9,9-Dichlorbicyclo[6.1.0]nonan	1470, 1450	1445
Bicyclo[6.1.0]nonan	1472, 1445	1458
10,10-Dichlorbicyclo[6.2.0]decan-9-on	1465, 1448	1450
Bicyclo[6.2.0]decan-9-on	1463, 1447	1452

zwischen 1400 und 1500 cm^{-1} mit denen des *cis*- und *trans*-Cyclooctens und ihrer Carben-Addukte. Die *cis*-Verbindungen zeigen in diesem Bereich zwei Hauptbanden, während die *trans*-Verbindungen nur eine haben^[3].

Die Reaktion von Dichlorketen mit Olefinen ist also eine *cis*-stereospezifische Cycloaddition^[4]. Da wir in Pentan und Acetonitril die gleichen Resultate erzielten, muß die Stereochemie der Reaktion von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels unabhängig sein.

Aus unseren Ergebnissen folgt:

1. Die Reaktion bietet die Möglichkeit, in zwei Stufen Cyclobutanone zu erzeugen, die die gleiche Konfiguration wie die Ausgangssolefine haben.

2. Sofern kein frei drehbares Zwischenprodukt auftritt, muß die Reaktion in einem Schritt verlaufen. Das zeigt, daß die Auswahlregeln für synchrone Cycloadditionen^[5] nicht ohne weiteres auf Cycloadditionen von Ketenen angewendet werden können.

Eingegangen am 5. Dezember 1967 [Z 695]

[*] R. Montaigne und Prof. Dr. L. Ghosez
Laboratoire de Chimie Organique Biologique
Université de Louvain
96, Naamsestraat, Louvain (Belgien)

[1] H. C. Stevens, D. A. Reich, D. R. Brandt, K. R. Fountain u. E. J. Gaughan, J. Amer. chem. Soc. 87, 5257 (1965); L. Ghosez, R. Montaigne u. P. Mollet, Tetrahedron Letters 1966, 135; R. Montaigne, Dissertation, Universität Löwen 1968.

[2] Die geringe Isomerisierung tritt bei der Aufarbeitung ein. Bei der direkten Enthlogenierung des rohen Reaktionsgemisches mit $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnH}$ entstehen (*2a*) oder (*2b*) mit einer gegenseitigen Verunreinigung von weniger als 1 %.

[3] P. Laroche, Dissertation, Universität Löwen, 1965.

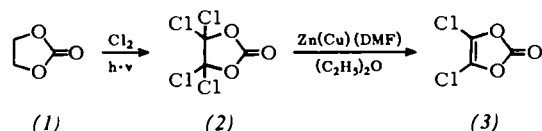
[4] Diphenyl- und Dimethylketen addieren sich stereospezifisch an Enoläther: R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964); J. C. Martin, V. W. Goodlett u. R. D. Burpitt, J. org. Chemistry 30, 4309 (1965).

[5] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 87, 2046 (1965).

Synthesen mit Dichlorvinylencarbonat als Dieno- und Photocyclophil

Von H.-D. Scharf, W. Droste und R. Liebig^[*]

Das bisher unbekannte Dichlorvinylencarbonat (*3*) konnten wir mit guten Ausbeuten auf folgendem Wege darstellen:



Erschöpfende Chlorierung des leicht zugänglichen Äthylen-carbonats (*1*) nach Ellingboe und Melby^[1] führt zum Tetrachloriderivat (*2*), das mit verkupferten Zink in Äther unter