

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.

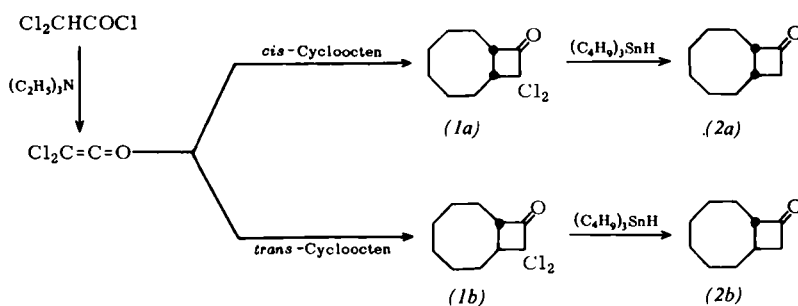
[4] T. C. Shields, B. A. Shoulders, J. F. Krause, C. L. Osborn u. P. D. Gardner, J. Amer. chem. Soc. 87, 3026 (1965).

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 %, Kp = 91 °C/0,4 Torr, $n_D^{25} = 1,5128$). Aus *trans*-Cycloocten entsteht ebenfalls glatt das *trans*-Isomer (*1b*) (Ausbeute ca. 100 %, Kp = 79,5 °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 %, Kp = 51–52 °C/0,2 Torr, $n_D^{25} = 1,4859$, $\nu_{\text{C=O}} = 1772 \text{ cm}^{-1}$) und (*2b*) (Ausbeute 77 %, Kp = 59–61 °C/0,3 Torr, $n_D^{25} = 1,4821$, $\nu_{\text{C=O}} = 1772 \text{ cm}^{-1}$).

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

	$\nu_{\text{CH}_2} (\text{cm}^{-1})$	
	<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 Ausgangs olefine 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 Enthalogenierung 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.

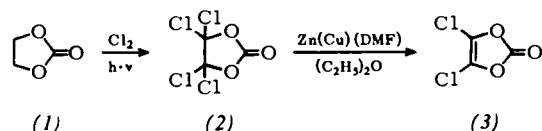
[4] Diphenyl- und Dimethylketen addieren sich stereospezifisch an Enoläther: R. Huisgen, L. Feiler u. G. Binsch, Angew. Chem. 76, 892 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 753 (1964); J. C. Martin, V. W. Goodlett u. R. D. Burpitt, J. org. Chemistry 30, 4309 (1965).

[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:

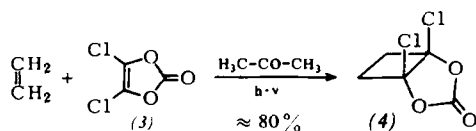


Erschöpfende Chlorierung des leicht zugänglichen Äthylen-carbonats (*1*) nach Ellingboe und Melby^[1] führt zum Tetrachloriderivat (*2*), das mit verkupferten Zink in Äther unter

Zugabe von katalytischen Mengen Dimethylformamid unter Chlorabspaltung zu (3) reagiert. Das Produkt ist eine farblose, zu Tränen reizende Flüssigkeit vom Kp = 39–40 °C/10 Torr, $n_D^{20} = 1,4602$, die unterhalb Raumtemperatur kristallin erstarrt. Die IR-Carbonylschwingung^[2] liegt bei 1890 cm⁻¹. Das massenspektrometrisch ermittelte Molgewicht von 154 entspricht der Zusammensetzung C₃O₃Cl₂ für das Chlorisotop 35.

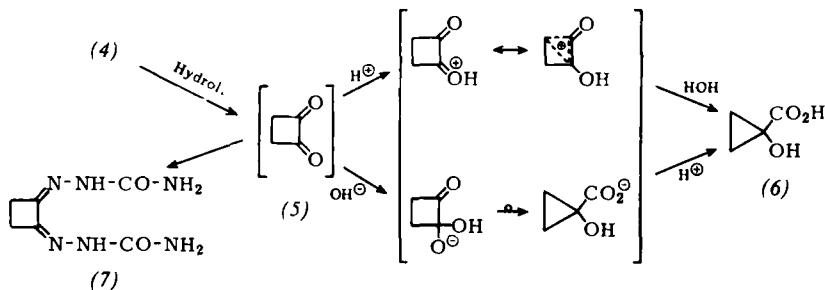
Photocycloaddition an Äthylen:

Bei Bestrahlung^[3] reagiert (3) mit Äthylen^[4] in Aceton bei Raumtemperatur glatt zum Cycloaddukt (4):



1,2-Dichlorocyclobutylencarbonat (4) bildet farblose Kristalle (Fp = 50 °C). Das zu erwartende AA'BB'-NMR-Spektrum der vier Protonen^[5] fällt zu einem Singulett bei $\tau = 7,05$ zusammen, da die Abschirmung der Protonenpaare oberhalb und unterhalb des Ringes offenbar vergleichbar ist. Bei der Dehnung der Signale läßt sich der Spin-Kopplungstyp^[6] erkennen. IR-Absorption^[2] (CCl₄): γ_{CO} bei 1885 cm⁻¹. Die C–H-Gerüstschwingungen entsprechen den von *Mery* und *McClellan*^[7] angegebenen Werten für den Cyclobutanring: C–H-Streckschwingung bei 3010 und 2960 cm⁻¹, Deformationsschwingung des H–C–H-Winkels bei 1420 cm⁻¹, Deformationsschwingung des Vierringes bei 1230 cm⁻¹.

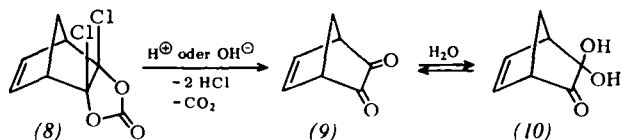
Beim Lösen von (4) in kalter verdünnter KOH mit anschließendem Ansäuern oder in HCl bildet sich α -Hydroxycyclopropancarbonsäure (6) als einziges Produkt.



Da diese Reaktion formal einer Favorski-Umlagerung entspricht, jedoch in beiden pH-Bereichen abläuft, ist in Erweiterung der von *Conia* und *Ripoll*^[8], sowie von *Rappe* und *Knutsson*^[9] am α -Bromcyclobutanon gemachten Beobachtungen anzunehmen, daß sich intermediär das Dion (5) bildet und sich in Säuren über ein Bicyclobutoniumion, in Alkali dagegen nach einem Benzilsäure-Mechanismus umlagert. Daß sich das Diketon (5) als Bissemicarbazon (7)^[10] abfangen läßt, steht mit diesen Annahmen in Einklang.

Die Verbindung (6) hat Fp = 106 °C. Ihre Struktur wurde durch Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums mit Angaben von *Wiberg* und *Nist*^[11] gesichert.

Diels-Alder-Reaktion mit Cyclopentadien:



Die thermische Dienreaktion von (3) mit Cyclopentadien in siedendem Dioxan ergibt das *endo*-Bicyclo[2.2.1]heptenderivat (8), das farblose Kristalle vom Fp = 147 °C bildet.

Die Struktur (8) folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum^[5]. Das Spektrum zeigt drei Triplets gleicher Flächen bei $\tau = 3,6$, 6,4 und 7,85, die den olefinischen, den tertiären und den Methylenprotonen zuzuordnen sind. Die Methylenprotonen geben hier wegen der offenbar vergleichbaren Abschirmung kein AB-System.

Behandlung von (8) mit Salzsäure oder Alkali ergibt das bisher unbekannte Bicyclo[2.2.1]hept-2,3-dion (9), das formal ein Homoorthochinon ist. (9) ist nach der Destillation ein gelbrotes Öl, das langsam kristallin erstarrt. Die gelben Kristalle schmelzen bei 35 °C^[12]. Das ¹H-NMR-Spektrum^[5] des Diketons zeigt für die beiden olefinischen Protonen ein Triplett bei $\tau = 3,55$, für die beiden tert.Protonen ein Quintuplett bei $\tau = 6,8$ und für die beiden Methylenprotonen ein AB-System mit den Abschirmungsparametern $\tau = 7,1$ und 7,5 und einer Geminalkopplung von 11 Hz. Der B-Teil des Systems ist durch eine 2-Hz-Kopplung mit den tert.Protonen aufgespalten.

In D₂O sind die Signale in charakteristischer Weise verändert. Die olefinischen Protonen bilden jetzt ein AB-System, dessen Teile bei $\tau = 3,35$ und 3,73 zentriert sind. Die Vicinalkopplung der beiden Protonen beträgt 6 Hz. Jeder Teil ist nochmals durch eine 3-Hz-Kopplung aufgespalten, die man in den beiden, jetzt als getrennte Multipletts erscheinenden, tert.Protonen bei $\tau = 6,73$ und 6,86 wiederfindet. Die beiden Methylenprotonen erscheinen als Singulett bei $\tau = 7,6$, das durch eine ca. 1 Hz betragende „long range“-Kopplung mit den beiden tert.Protonen und dem A-Teil der olefinischen Protonen aufgespalten ist.

Bei Wasserzusatz entsteht ein Hydroxylprotonensignal bei $\tau = 5,15$. Daraus ist zu schließen, daß in wäßriger Lösung eine Carbonylgruppe des Diketons (9) zu (10) hydratisiert wird.

Wir erklären damit auch das reversible thermochrome Verhalten der verdünnten wäßrigen Lösungen von (9), die bei 0–5 °C farblos (10), bei 80 °C tief gelb (9) sind.

Das Dion (9) ist formal ein Diels-Alderaddukt aus Cyclopentadien mit dem bisher nur in Derivaten^[13] bekannten Dicarbondioxid O=C=C=O. Dieses unbekannte Kohlenoxid liegt im Dichlorvinylencarbonat (3) maskiert vor, so daß seine thermischen und photochemischen Cycloadditionen durch (3) simuliert werden können.

Eingegangen am 15. Dezember 1967 [Z 688]

[*] Dr. H.-D. Scharf, Dipl.-Chem. W. Droste und R. Liebig
Organisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für Unterstützung und Sachbeihilfen gedankt.

[1] E. K. Ellingboe u. L. R. Melby, US.-Pat. 2816287 (10. Dez. 1957), Chem. Abstr. 52P, 12899g (1958). Das Darstellungsverfahren Franz. Pat. 1363740 (12. Juni 1964), Chem. Abstr. 61P, 11896e (1964), der Chem. Werke Hüls erwies sich als weniger ergiebig.

[2] Gemessen in flüssiger Phase.

[3] Quecksilberbrenner HPK 125 W, Philips, Pyrexglas als Filter.

[4] H.-D. Scharf u. F. Korte, Chem. Ber. 98, 764 (1965).

[5] CCl₄ als Lösungsmittel.

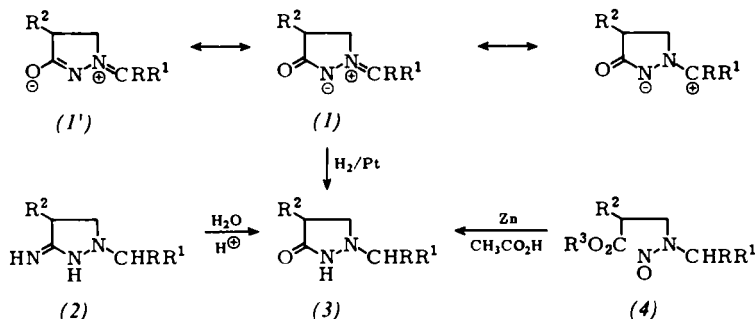
[6] Das Spektrum entspricht dem in K. B. Wiberg u. B. J. Nist: Interpretation of NMR-Spectra, Benjamin, New York 1962, auf Seite 363 angegebenen Spektrum Nr. 5-92.

- [7] H. E. Mery u. J. R. McClellan, *Tetrahedron* 19, 749 (1963).
 [8] J. M. Conia u. J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. France* 1963, 755, 773.
 [9] C. Rappe u. L. Knutsson, *Acta chem. scand.* 21, 163 (1967).
 [10] Fp = 267–269 °C aus Äthanol, Vergleich mit Präparat nach [8], dort Seite 759.
 [11] K. B. Wiberg u. B. J. Nist, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2788 (1963).
 [12] Die Kristalle zerfließen nach kurzer Zeit unter Zersetzung.
 [13] Das Bis-diketal wurde von R. W. Hoffmann et al., *Chem. Ber.* 99, 1892 (1966), hergestellt und untersucht. Tetra(dimethylamino)äthylen nach H. Bredereck et al., *Angew. Chem.* 78, 984 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 972 (1966).

Synthesen mit 1-Alkyliden- und 1-Aralkyliden-3-pyrazolidon-*N,N*-betainen, einem neuen Typ stabiler Azomethinimine

Von H. Dorn und A. Otto^[*]

Azomethinimine wurden zwar als Zwischenstufen der Bildung von Hexahydro-1,2,4,5-tetrazinen aus 1,2-disubstituierten Hydrazinen und Aldehyden postuliert^[1], ihre Isolierung gelang aber nur in zwei Fällen, nämlich als tiefblaue „Anhydrobasen“ aus *N*-(Arylamino)pyridinium-jodiden^[2] und als orangerote Produkte aus Aryldiazocyaniden und Diazo-fluoren^[3]. Wir fanden, daß man aus 3-Pyrazolidon und Carbonylverbindungen mit 80–90 % Ausbeute sehr einfach stabile Azomethinimine erhält. Diese allgemein anwendbare Reaktion verläuft exotherm und kann ohne Lösungsmittel oder in Methanol durchgeführt werden. Die kristallinen Azomethinimine (1) werden nach dem Trocknen im Vakuum über P₄O₁₀ aus Alkoholen oder Dioxan umkristallisiert. Sie sind farblos, wenn man nicht in R¹ farbvertiefende Substituenten (NO₂, 4-Dialkylamino) einführt.



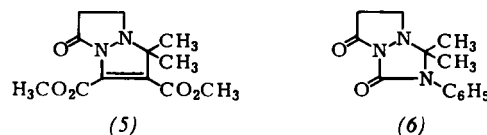
	R	R ¹	R ²	Fp (°C)	ν (CO) (cm ⁻¹)	ν (C=N) (cm ⁻¹)
(1a)	CH ₃	CH ₃	H	156–160	1600 [a]	1665 [a]
(1b)	Cyclohexyliden		H	155–160	1605 [a]	1660 [a]
(1c)	H	C ₆ H ₅	H	205–208	1600 [a]	1680/1655 [a]
(1d)	H	4-Cl–C ₆ H ₄	H	214–217	1600 [a]	1675/1660 [a]
(1e)	H	4-H ₃ CO–C ₆ H ₄	H	187–189	1610 [b]	1687/1667 [b]
					1613 [a]	1680/1662 [a]
(1f)	H	2-Furyl	H	213–216	1608 [b]	1680/1655 [b]
(1g)	H	5-Nitro-2-furyl	H	Zers. ab 230	1604 [a]	1678/1658 [a]
(1h)	H	C ₆ H ₅	CH ₃	139–141	1596 [a]	1668 [a]
(3a)	CH ₃	CH ₃	H	80–81	1700 [b]	
(3b)	H	C ₆ H ₁₁	H	90–91	1700 [b]	
					1685 [a]	
(3c)	H	C ₆ H ₅	H	86–87	1705 [b]	
(3d)	H	4-Cl–C ₆ H ₄	H	105–106	1695 [b]	
(3e)	H	4-H ₃ CO–C ₆ H ₄	H	57–58	1695 [b]	
(3f)	H	2-Furyl	H	59–60,5	1688 [b]	
					1696 [a]	
(3h)	H	C ₆ H ₅	CH ₃	72–72,5	1698 [b]	

[a] In KBr; [b] In CHCl₃.

Auf Grund ihres Molekulargewichts und ihres chemischen Verhaltens können die Produkte (1) weder Hexahydro-1,2,4,5-tetrazine noch β-Lactame sein. Ihre säurekatalysierte Hydrolyse liefert quantitativ die Ausgangsstoffe zurück. Die katalytische Hydrierung (Methanol, Adams-Pt, Normaldruck) führt mit quantitativer Ausbeute zu 1-substituierten 3-Pyrazolidonen (3). Da neuerdings 3-Pyrazolidon^[4] und dessen C-Alkyl-Derivate^[5] leicht zugänglich sind, bedeutet diese Reaktion eine sehr einfache Synthese 1-substituierter 3-Pyrazolidone^[6].

Die Stellung von CRR¹ in (1) und (3) folgt aus der Synthese von (3a) und (3b) über die *N*-Nitroso-β-aminopropionsäure-ester (4) und von (3c) durch saure Hydrolyse des durch Cyclisieren von 1-Benzyl-1-(β-cyanäthyl)hydrazin^[7] gewonnenen 1-Benzyl-3-iminopyrazolidins (2c).

In Übereinstimmung mit der Azomethinimin-Struktur zeigen die IR-Spektren von (1) intensive Banden um 1670 und 1600 cm⁻¹, von denen die letzteren, intensiveren der Carbonylschwingung zuzuordnen sind. Ihre Verschiebung nach niederen Frequenzen im Vergleich zu den entsprechenden Pyrazolidonen weist auf die Beteiligung der Grenzstruktur (1') hin. Die NMR-Spektren von (1a), (1c), (1e) und der aus 2,2,6,6-Tetradeuteriocyclohexanon synthetisierten, zu (1b) analogen Verbindung entsprechen der Azomethinimin-Struktur (1); (1a) (in CDCl₃) zeigt für die beiden Methylgruppen zwei Singulets bei τ = 7,62 und 7,73.



Mit Dipolarophilen liefern die Azomethinimine (1) in sehr guten Ausbeuten Azapyrrolizidine, u.a. Dimethyl(5,5-dimethyl-1-oxo-Δ⁶-pyrazolidino[1,2-*a*]pyrazolin-6,7-dicarboxy-

lat) (5) [Fp = 138–139 °C] und 5,5-Dimethyl-6-phenyl-pyrazolidino[1,2-*a*]triazolidin-1,7-dion (6) [Fp = 135–137 °C].

Eingegangen am 18. Dezember 1967 [Z 687]

[*] Dr. H. Dorn und Dipl.-Chem. A. Otto
 Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie
 der Wissenschaften zu Berlin
 DDR 1199 Berlin-Adlershof, An der Rudower Chaussee

[1] E. Schmitz, *Chem. Ber.* 91, 1495 (1958); R. Grashey, R. Huisgen u. K. K. Sun, *J. org. Chemistry* 30, 74 (1965); G. Zinner, W. Kliegel, W. Ritter u. H. Böhlke, *Chem. Ber.* 99, 1678 (1966).

[2] W. Schneider u. F. Seebach, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 54, 2285 (1921); K. Dimroth, G. Arnoldy, S. v. Eicken u. G. Schiffer, *Liebigs Ann. Chem.* 604, 221 (1957).

[3] R. Huisgen, R. Fleischmann u. A. Eckell, *Tetrahedron Letters* 1960, 1.

[4] H. Dorn u. A. Zubek, *Z. Chem.* 7, 150 (1967).

[5] Th. Lieser u. K. Kemmer, *Chem. Ber.* 84, 10 (1951); H. Stetter u. K. Findeisen, *ibid.* 98, 3231 (1965).

[6] Patente angemeldet.

[7] H. Dorn u. K. Walter, *Z. Chem.* 7, 151 (1967).