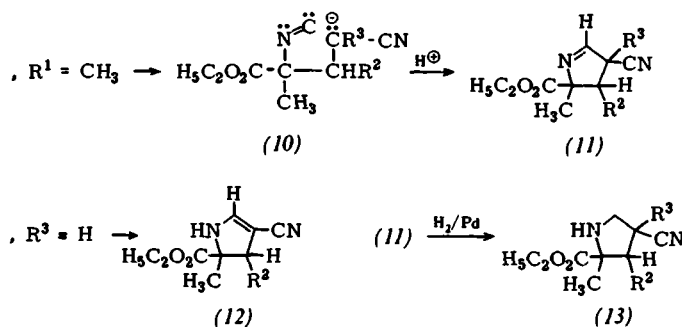


der Isocyangruppe zu  $\gamma$ -Cyan- $\alpha$ -aminosäureestern. Man erhält sie, indem man z.B. Isocyanessigsäure-äthylester (1) ( $R^1 = H$ ) oder Isocyanpropionsäure-äthylester (2) ( $R^1 = CH_3$ ) in Äthanol mit Natriumäthanolat als Katalysator bei  $\approx 30^\circ C$  cyanäthylt. Entscheidende Zwischenstufen sind die  $\alpha$ -metallierten Isocyanalkansäureester (3) bzw. (4), die sich an die Doppelbindung der Acrylnitrile (5) addieren. Durch Protonierung resultieren die Addukte (6).

Mit Isocyanessigsäureester (1) können sich Bisaddukte vom Typ (7) bilden, weil die Verbindungen (6) bei  $R^1 = H$  über ihre Anionen mit weiterem Acrylnitril (5) reagieren können. Soweit bisher untersucht, erhält man mit Acrylnitril (5) ( $R^2 = R^3 = H$ ) und Methacrylnitril (5) ( $R^2 = H, R^3 = CH_3$ ) nur die Bisaddukte – auch mit überschüssigem Isocyanessigsäureester –, während z.B. mit Crotonnitril und Zimtsäurenitril Monoaddukte vom Typ (6) zu isolieren sind.

Mit 2N Salzsäure in Äthanol sind die Verbindungen (6) bzw. (7) zu  $\gamma$ -Cyan- $N$ -formyl- $\alpha$ -aminosäureestern (8) bzw. (9) zu hydrolysieren; die Nitrilgruppe bleibt dabei intakt.

Führt man die Cyanäthylierung von Isocyanpropionsäure-äthylester (2) ( $R^1 = CH_3$ ) bei  $65^\circ C$  und mit äquimolaren Mengen Natriumäthanolat aus, so entstehen die 3-Cyan-pyrrolin-5-carbonsäureester (11) oder bei  $R^3 = H$  (12). Sie bilden sich über die Anionen (10).



Durch katalytische Hydrierung (in Äthanol mit Palladium/Aktivkohle) lassen sich die 1-Pyrroline (11) zu den 3-Cyan-pyrrolin-äthylestern (4 Cyan-pyrrolidin-2-carbonsäure-äthylestern) (13) hydrieren.

#### $\alpha$ -Isocyan- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -cyan-buttersäure-äthylester (6a):

Zur Lösung von 11.3 g (0.1 mol) Isocyanessigsäure-äthylester<sup>[2]</sup> in 30 ml trockenem Äthanol fügte man 1 ml einer Natriumäthanolat-Lösung (hergestellt aus 5g Natrium in 100 ml trockenem Äthanol). Dazu tropfte man die Lösung von 3.35 g (50 mmol) Crotonnitril in 15 ml trockenem Äthanol in ca. 30 min, wobei die Temperatur nicht über  $30^\circ C$  stieg. Man ließ 15 Std. bei Raumtemperatur stehen, neutralisierte mit Eisessig und zog das Solvens im Vakuum (Badtemperatur max.  $80^\circ C$ ) ab. Man löste den Rückstand in 50 ml Methylenchlorid, wusch dreimal mit je 20 ml Wasser, trocknete die organische Phase mit Natriumsulfat und erhielt aus dem Rückstand 4.5 g (50%) (6a) (1:1-Diastereomergemisch). IR-Spektrum (Film): 2250 ( $\nu_{CN}$ ), 2140 ( $\nu_{NC}$ ), 1750  $cm^{-1}$  ( $\nu_{CO}$ ); NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 5.46$  (d,  $J_{\alpha,\beta} \approx 4$  Hz); 5.60 (d,  $J_{\alpha,\beta} \approx 4$  Hz); 8.58 (d,  $J \approx 7$  Hz); 7.43 ppm (m). Im Destillationsrückstand befanden sich ca. 1.5 g des Bisadduktes (7c).

#### 4-Isocyan-4-äthoxycarbonyl-3,5-dimethyl-heptandinitril (7c):

Zur Mischung aus 30 ml trockenem Äthanol und 2 ml Natriumäthanolat-Lösung (aus 5 g Natrium und 100 ml trockenem Äthanol) tropfte man eine Mischung von 13.4 g (0.2 mol) Crotonnitril und 11.3 g (0.1 mol) Isocyanessigsäure-äthylester in 30 ml trockenem Äthanol in ca. 30 min so zu, daß die Temperatur nicht über  $30^\circ C$  anstieg. Aufgearbeitet wurde wie oben beschrieben. Fraktionierende Destillation des Rohproduktes lieferte 3 g Monoaddukt (6a) und 10 g (41%) (7c). IR-Spektrum (Film): 2260 ( $\nu_{CN}$ ), 2140 ( $\nu_{NC}$ ), 1740  $cm^{-1}$  ( $\nu_{CO}$ ); NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 8.60$  (m), 7.52 (m), 5.64 (q), 8.73 ppm (m).

#### 4-Formylamino-4-äthoxycarbonyl-3,5-dimethyl-heptandinitril: (9), $R^2 = CH_3, R^3 = H$ :

Das Gemisch aus 3.5 g (7c), 1 ml konz. Salzsäure und 15 ml 96-proz. Äthanol wurde bei Raumtemperatur 2.5 Std. gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanid-Bande vorhanden war. Man neutralisierte mit 10-proz. Kalilauge und erhielt durch übliche Aufarbeitung 3 g (9),  $R^2 = CH_3, R^3 = H$ , als farbloses Öl. IR-Spektrum (Film): 3360 ( $\nu_{NH}$ ), 2250 ( $\nu_{CN}$ ), 1730 ( $\nu_{CO}$ ), 1680 ( $\nu_{Amid, I}$ ), 1520  $cm^{-1}$  ( $\nu_{Amid, II}$ ).

#### 3-Cyan-4,5-dimethyl-2-pyrrolin-5-carbonsäure-äthylester (12), $R^2 = CH_3$ :

Zur Lösung von 1.15 g (50 mmol) Natrium in 40 ml trockenem Äthanol fügte man unter Rühren und Kühlen (Wasserbad) die Lösung von 6.35 g (50 mmol) Isocyanpropionsäure-äthylester<sup>[2]</sup> und 3.35 g (50 mmol) Crotonnitril in 15 ml trockenem Äthanol, erwärmte unter Rühren solange auf  $65^\circ C$ , bis im IR-Spektrum keine Isocyanid-Bande mehr vorhanden war (ca. 1.5 – 2 Std.), und neutralisierte mit Eisessig. Durch die oben beschriebene Aufarbeitung erhielt man 5.2 g (54%) (12),  $R^2 = CH_3$ , vom Kp =  $106^\circ C/0.1$  Torr. IR-Spektrum (Film): 3370 ( $\nu_{NH}$ ), 3095 ( $\nu_{H-C=C}$ ), 2190 ( $\nu_{CN}$ ), 1730 ( $\nu_{CO}$ ), 1600  $cm^{-1}$  ( $\nu_{C=C}$ ); NMR-Spektrum ( $CCl_4$ ):  $\tau = 3.08$  (d,  $J_{2,4} = 3$  Hz), 4.47 (s), 5.82 (q), 6.9 (m), 8.7 ppm (m).

Eingegangen am 23. Dezember 1971  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 605]

[1] Synthesen mit  $\alpha$ -metallierten Isocyanestern, 13. Mitteilung. – 12. Mitteilung: D. Hoppe u. U. Schöllkopf, Angew. Chem. 84, 435 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 5 (1972).

[2] I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knapfer u. K. Offermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 472 (1965).

### Eine licht-induzierte [2 + 4]-Cyclodimerisierung im Kristall-Zustand<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans Achenbach, Wolfgang Karl und Egmont Schaller<sup>[\*]</sup>

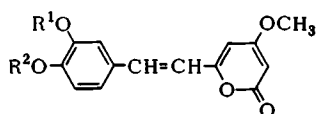
Bei Arbeiten über die Inhaltsstoffe des Rauschpfeffers<sup>[1]</sup> synthetisierten wir auch das bereits beschriebene<sup>[2]</sup> 5-Hydroxy-3-methoxy-7-(3-methoxy-4-methoxymethoxyphenyl)-2,4,6-heptatriensäure- $\delta$ -lacton (1).

[\*] Doz. Dr. H. Achenbach, Dipl.-Chem. W. Karl und cand. chem. E. Schaller  
Chemisches Laboratorium der Universität  
78 Freiburg, Albertstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Setzt man die gelben Nadeln von (1) (Fp=121–123°C aus Methanol;  $\lambda_{\max}$ =355 nm) bei Raumtemperatur dem Tageslicht aus, so bildet sich nach einigen Tagen farbloses, in Methanol sehr schwer lösliches (3).

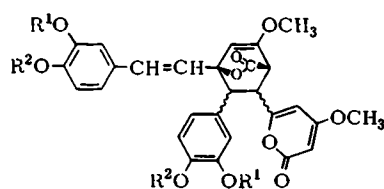
Im Gegensatz zu (1) ist das Isomere (2) photostabil.



(1),  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_2\text{OCH}_3$

(2),  $R^1 = \text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$

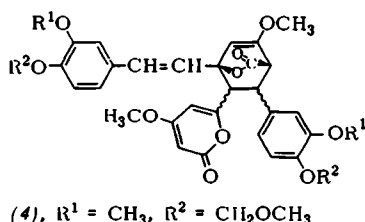
Der Strukturvorschlag für das Photoprodukt (3) [Fp=191–193°C;  $M^+ = 636.2197$  (Dimeres);  $\lambda_{\max}$ =260 nm;  $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1725, 1685 \text{ cm}^{-1}$ ] stützt sich im wesentlichen auf folgende Argumente:



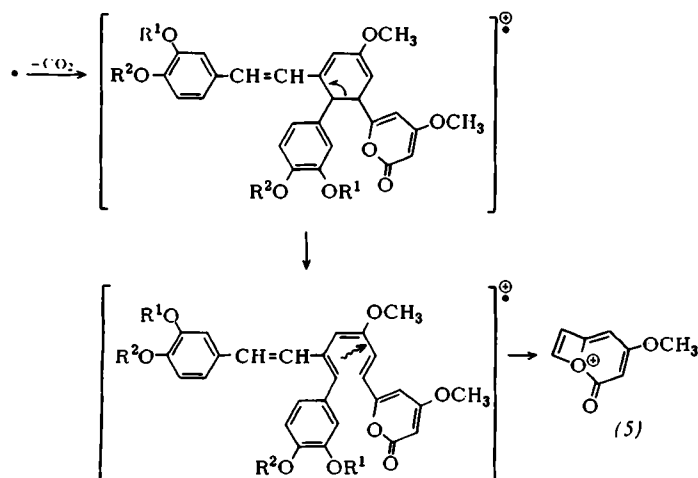
(3),  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_2\text{OCH}_3$

1. Beim Erhitzen in siedendem Xylol (6 Std.) zerfällt (3) nahezu quantitativ in (1), was gegen eine Cyclobutan-Anordnung spricht.

2. Das NMR-Spektrum zeigt nur zwei olefinische Protonen (AB-System,  $J=16 \text{ Hz}$ ), deren Signale nach katalytischer Hydrierung zur Dihydroverbindung verschwinden. An der Dimerisierung ist demnach nur eine Styryl-Doppelbindung beteiligt.



(4),  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_2\text{OCH}_3$



3. Im Massenspektrum spaltet das relativ schwache Molekulation von (3) bevorzugt  $\text{CO}_2$  ab ( $m/e = 592$ ; Basis-Massenlinie). Dieses Fragmentierungsverhalten ist nur verständlich, wenn das Doppelbindungssystem in einem der  $\delta$ -Lactonringe verändert wurde. Die Stellung des unveränderten Lactonringes kann ebenfalls aus dem massenspektrometrischen Zerfall abgeleitet werden: Die Bildung des beobachteten Fragmentes (5) bei  $m/e = 151.0393$  läßt sich mit der alternativen Struktur (4) nicht plausibel erklären.

Eine Dimerisierung von (1) zu (3) unter den Bedingungen der Diels-Alder-Reaktion (Xylol, 80 und 100°C, bis zu 18 Std.) gelang nicht. Auch bei Bestrahlung von (1) mit UV-Licht (Hg-Lampe; Pyrex-Filter) in Chloroform-Lösung konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

Während licht-induzierte [2+2]-Cyclodimerisierungen im Kristall-Zustand bekannt sind<sup>[3]</sup>, hat man licht-induzierte [2+4]-Cyclodimerisierungen bisher nur vereinzelt neben anderen Dimerisierungsreaktionen und ausschließlich in flüssiger Phase beobachtet<sup>[4]</sup>.

Eingegangen am 31. Januar 1972 [Z 608]

[1] H. Achenbach, W. Karl u. W. Regel, Chem. Ber., im Druck.

[2] R. Hänsel, H. Sauer u. H. Rimpler, Arch. Pharmaz. 299, 507 (1966).

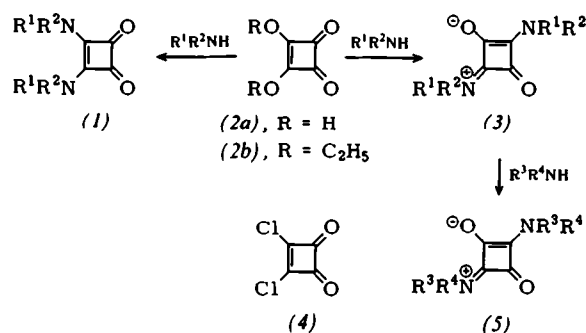
[3] M. D. Cohen u. G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc. 1964, 1996; B. S. Green, M. Lahav u. G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc. B 1970, 1552.

[4] Siehe z. B. G. O. Schenck, S.-P. Mannsfeld, G. Schomburg u. C. H. Krauch, Z. Naturforsch. 19b, 18 (1964); D. V. Valentine, N. J. Turro u. G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5202 (1964).

## Neue Wege zu Quadratsäure-1,3-diamiden<sup>[\*\*]</sup>

Von Siegfried Hünig und Hermann Pütter<sup>[\*]</sup>

Quadratsäure (2a) setzt sich beim Erhitzen mit Aminen in Alkoholen oder DMF zu 1,3-Diamiden (3)<sup>[1]</sup> um, aus Quadratsäureestern, z. B. (2b), entstehen dagegen 1,2-Diamide (1)<sup>[2]</sup>. Diese Regel wird von schwach reaktiven Aminen durchbrochen.



Aus *o*-Nitrilanil und (2b) (4.5 Std., 180°C) ist nur das 1,3-Diamid (3)<sup>[1]</sup>,  $R^1 = \text{o-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = \text{H}$ , zu isolieren (65%)<sup>[3]</sup>. – Das Isomere vom Typ (1) resultiert dagegen aus *o*-Nitrilanil und dem Dichlorid (4) (40 min, 150°C, 54%). Die isomeren Amide unterscheiden sich charakteristisch im IR-Spektrum<sup>[1,2]</sup>.

[\*] Prof. Dr. S. Hünig und Dipl.-Chem. H. Pütter  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Landwehr

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der DECHEMA und der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG unterstützt sowie von den Chemischen Werken Hüls durch Überlassung von Quadratsäure-Derivaten.