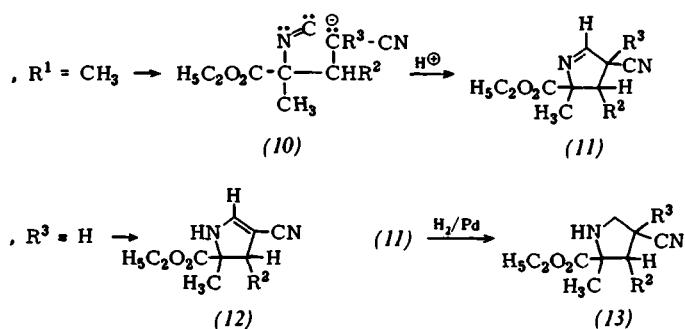


der Isocyanogruppe zu γ -Cyan- α -aminosäureestern. Man erhält sie, indem man z.B. Isocyanessigsäure-äthylester (1) ($R^1=H$) oder Isocyanopropionsäure-äthylester (2) ($R^1=CH_3$) in Äthanol mit Natriumäthanat als Katalysator bei $\approx 30^\circ C$ cyanäthyliert. Entscheidende Zwischenstufen sind die α -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 γ -Cyan-N-formyl- α -aminosäureestern (8) bzw. (9) zu hydrolysieren; die Nitrilgruppe bleibt dabei intakt.

Führt man die Cyanäthylierung von Isocyanopropionsäure-äthylester (2) ($R^1=CH_3$) bei $65^\circ C$ und mit äquimolaren Mengen Natriumäthanat 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-prolin-äthylestern (4 Cyan-pyrrolidin-2-carbonsäure-äthylestern) (13) hydrieren.

α -Isocyan- β -methyl- γ -cyan-buttersäure-äthylester (6a):

Zur Lösung von 11.3 g (0.1 mol) Isocyanessigsäure-äthylester^[2] in 30 ml trockenem Äthanol fügte man 1 ml einer Natriumäthanat-Lösung (hergestellt aus 5 g 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 Methylchlorid, 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-Diastereomerengemisch). IR-Spektrum (Film): 2250 (ν_{CN}), 2140 ($\nu_{N=C}$), 1750 cm^{-1} (ν_{CO}); NMR-Spektrum ($CDCl_3$): $\tau=5.46$ (d, $J_{\alpha,\beta}\approx 4\text{ Hz}$); 5.60 (d, $J_{\alpha,\beta}\approx 4\text{ Hz}$); 8.58 (d, $J\approx 7\text{ Hz}$); 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 Natriumäthanat-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 (ν_{CN}), 2140 (ν_{NC}), 1740 cm^{-1} (ν_{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 (ν_{NH}), 2250 (ν_{CN}), 1730 (ν_{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 Röhren und Kühlung (Wasserbad) die Lösung von 6.35 g (50 mmol) Isocyanopropionsäure-äthylester^[2] und 3.35 g (50 mmol) Crotonnitril in 15 ml trockenem Äthanol, erwärme unter Röhren 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 $K_p=106^\circ C/0.1\text{ Torr}$. IR-Spektrum (Film): 3370 (ν_{NH}), 3095 ($\nu_{H-C=C}$), 2190 (ν_{CN}), 1730 (ν_{CO}), 1600 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$); NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau=3.08$ (d, $J_{2,4}=3\text{ Hz}$), 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 α -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. Knupfer u. K. Offermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 472 (1965).

Eine licht-induzierte [2 + 4]-Cyclodimerisierung im Kristall-Zustand^[**]

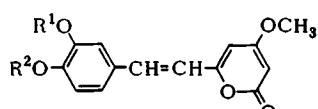
Von Hans Achenbach, Wolfgang Karl und Egmont Schaller^[*]
Bei Arbeiten über die Inhaltsstoffe des Rauschpfeffers^[1] synthetisierten wir auch das bereits beschriebene^[2] 5-Hydroxy-3-methoxy-7-(3-methoxy-4-methoxymethoxy-phenyl)-2,4,6-heptatriensäure- δ -lacton (1).

[*] 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.

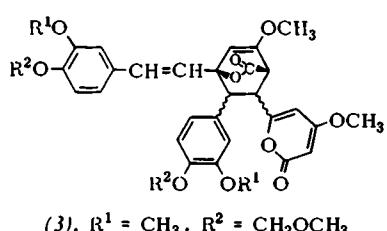
Setzt man die gelben Nadeln von (1) ($F_p = 121\text{--}123^\circ\text{C}$ aus Methanol; $\lambda_{\max} = 355\text{ nm}$) bei Raumtemperatur dem Tageslicht aus, so bildet sich nach einigen Tagen farbloses, in Methanol sehr schwer lösliches (3).

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



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

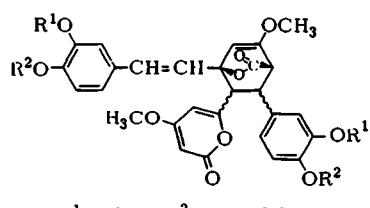
Der Strukturvorschlag für das Photoproduct (3) [$F_p = 191\text{--}193^\circ\text{C}$; $M^+ = 636.2197$ (Dimeres); $\lambda_{\max} = 260\text{ nm}$; $v_{c=0} = 1725, 1685\text{ cm}^{-1}$] stützt sich im wesentlichen auf folgende Argumente:



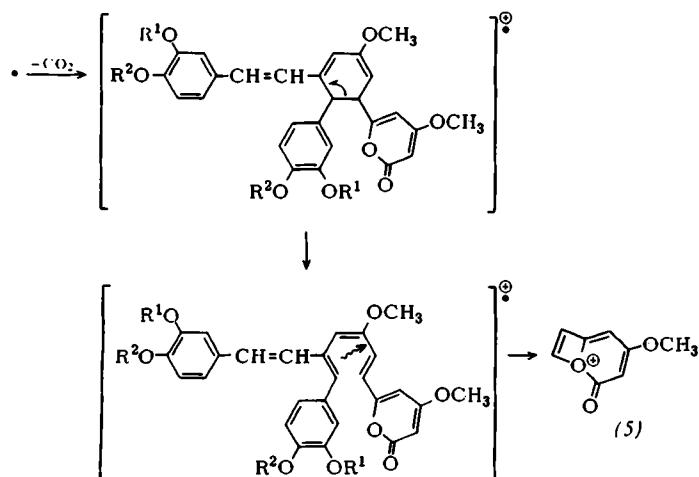
(3), $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{CH}_2\text{OCH}_3$

1. Beim Erhitzen in siedendem Xylo (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 Molekülion von (3) bevorzugt CO_2 ab ($m/e = 592$; Basis-Massenlinie). Dieses Fragmentierungsverhalten ist nur verständlich, wenn das Doppelbindungssystem in einem der δ-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 (Xylo, 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^[3], hat man licht-induzierte [2+4]-Cyclodimerisierungen bisher nur vereinzelt neben anderen Dimerisierungsreaktionen und ausschließlich in flüssiger Phase beobachtet^[4].

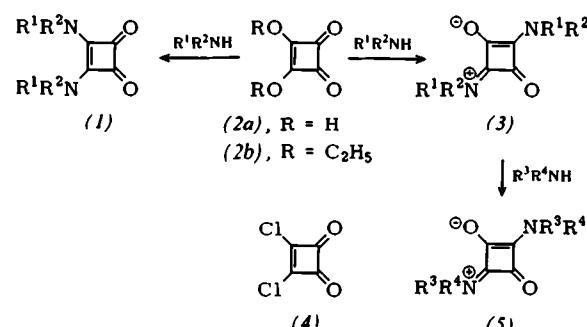
Ein eingegangen am 31. Januar 1972 [Z 608]

- [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^[**]

Von Siegfried Hünig und Hermann Pütter^[*]

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



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

[*] 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- & Soda-fabrik AG unterstützt sowie von den Chemischen Werken Hüls durch Überlassung von Quadratsäure-Derivaten.