

[8] Der α -(4-Methyl-2,5-cyclohexadienyl)- sowie der α -(1-Methyl-2,5-cyclohexadienyl)-acrylsäuremethylester konnten unter den Umlagerungsprodukten nicht nachgewiesen werden, und unter der plausiblen Annahme, daß die Geschwindigkeitskonstante der Homodienyl-Wasserstoffverschiebung dieser Produkte derjenigen von (4) sowie (5) gleichkommt, dürfte eine Racemisierung hierüber auszuschließen sein.

[9] Herrn Professor Dr. G. Bergmann und Herrn Ing. R. Baese danke ich für die Hilfe beim Gebrauch eines Analogrechners.

[10] Tris[3-(heptafluor-1-hydroxybutylen)]-(+)-campherato]europium(III), Willow Brook Laboratories, Inc.: H. L. Goering, J. N. Eikenberry u. G. S. Koerner, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5913 (1971).

[11] Vorläufige Versuche zeigen, daß die entartete Umlagerung des 2,7-Dimethylnorcaradien-7-carbonitrils ebenfalls unter Inversion verläuft.

[12] M. J. S. Dewar, Tetrahedron Suppl. 8, 75 (1966); Angew. Chem. 83, 859 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 761 (1971).

[13] Für alternative Erklärungen vgl.: J. A. Berson u. L. Salem, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8917 (1972); W. Schoeller, unveröffentlicht.

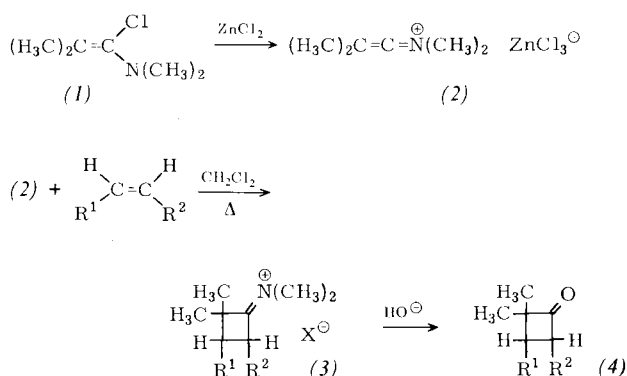
[14] W. v. E. Doering, Vortrag am 4. 9. 1972, Universität Bochum.

Bequeme Synthese von Cyclobutanonen^[**]

Von Abdul Sidani, Jacqueline Marchand-Brynaert und Léon Ghosez^[*]

Wir haben früher mitgeteilt^[1], daß *N,N*-Dimethyl-*N*-(2-methyl-1-propenyliden)ammonium-tetrafluoroborat („Tetramethylketenimmonium-tetrafluoroborat“) sich schnell und in hohen Ausbeuten an Olefine und acyclische Diene zu Cyclobutylidenammoniumsalzen cycloaddiert. Diese neue Methode zum Aufbau viergliedriger Ringe ist überaus attraktiv, weil 1. die „Ketenimmonium-Ionen“ nicht wie Ketene oder Ketenimine dimerisieren oder polymerisieren und deshalb in Lösung aufbewahrt werden können, und 2. α -Chlorenamine, die Vorstufen der „Ketenimmonium-Ionen“, sich leicht aus billigen und gut zugänglichen Ausgangsstoffen herstellen lassen^[2]. Ein schwerwiegender Nachteil war es jedoch, daß zur Erzeugung des Kations aus dem α -Chlorenamin das teure AgBF_4 benötigt wurde.

Wir haben jetzt eine einfache Methode entwickelt, bei der kein AgBF_4 benötigt wird: Durch Zugabe von *N,N*-Dimethyl-1-chlor-2-methyl-1-propenylamin (1) zu einer Aufschlammung von frisch getrocknetem ZnCl_2 in CH_2Cl_2 erhielten wir das Salz (2), welches mit Olefinen zu Cyclobutylidenammoniumsalzen (3) reagiert. Durch Hydrolyse der rohen Salze



in 1 *N* NaOH entstanden die Cyclobutanone (4) in hohen Ausbeuten (Tabelle 1).

[*] Dr. A. Sidani, Dr. J. Marchand-Brynaert und Prof. Dr. L. Ghosez
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse
Université de Louvain, Bâtiment Lavoisier, Place Louis Pasteur, 1
B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds de la Recherche Fondamentale Collective und vom Fonds National de la Recherche Scientifique (Stipendium für J. Marchand-Brynaert) unterstützt.

Tabelle 1. Dargestellte Salze (3) und Cyclobutanone (4).

	R ¹	R ²	(3) [a, b] Ausb. [%]	(4) [b] Ausb. [%]
a	H	H	68	89
b	—(CH ₂) ₄ —		88	91
c	—(CH ₂) ₆ —	[c]	86	97

[a] Als Perchlorat isoliert.

[b] Identisch mit authentischen Proben.

[c] *cis*-Cycloocten.

Es ist bemerkenswert, daß Äthylen, welches normalerweise keine unkatalysierten Cycloadditionen eingeht^[3] (z. B. reagiert es mit Acrylnitril erst bei 300°C und 1000 atm^[4]), sich mit dem Salz (2) bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck umsetzt.

2,2-Dimethylcyclobutanon (4a)

Äthylen wurde zuerst in einer CaSO_4 -gefüllten Säule getrocknet und dann langsam durch eine Aufschlammung von 2.7 g (0.02 mol) frisch getrocknetem ZnCl_2 in 20 ml CH_2Cl_2 geleitet. Nach Injektion von 2.25 g (0.0169 mol) (1) wurde die Mischung 3 h unter einem kontinuierlichen Äthylenstrom unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit 40 ml 1 *N* NaOH hydrolysiert. Durch Extraktion mit CH_2Cl_2 und Entfernung des Lösungsmittels wurden 1.57 g (4a) gewonnen, die noch 6% *N,N*-Dimethylisobutyramid enthielten, wie gaschromatographisch nachgewiesen wurde.

Eingegangen am 17. Dezember 1973 [Z 977a]

[1] J. Marchand-Brynaert u. L. Ghosez, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2870 (1972).

[2] L. Ghosez, B. Haveaux u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 81, 468 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 454 (1969); L. Ghosez, Angew. Chem. 84, 901 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 852 (1972); L. Ghosez, B. Haveaux, M. Rens, M. Delaunois-Job, M. L. Van der Straten-Ponthoz, E. Sonveaux u. A. Colens, unveröffentlicht.

[3] R. Huisgen, R. Grashey u. J. Sauer in S. Patai: The Chemistry of Alkenes. Interscience, New York 1964, S. 739; R. Huisgen u. L. Feiler, Chem. Ber. 102, 3391 (1969); P. D. Bartlett, G. M. Cohen, S. P. Elliott, K. Hummel, R. A. Minns, C. M. Sharts u. J. Y. Fukunaga, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2899 (1972); siehe aber auch L. G. Cannell, ibid. 94, 6867 (1972).

[4] H. K. Hall, Jr., C. D. Smith u. D. E. Plorde, J. Org. Chem. 38, 2084 (1973).

Allgemeine Methode zur Synthese von 2-Azetidinonen und 2-Azetidinylidenammoniumsalzen^[**]

Von Michel De Poortere, Jacqueline Marchand-Brynaert und Léon Ghosez^[*]

Die außergewöhnliche Reaktivität von α -Chlorenaminen (1) mit Nucleophilen^[1] beruht wahrscheinlich auf einem sich schnell einstellenden vorgelagerten Gleichgewicht^[2] zwischen (1) und dem Alkenylidenammoniumchlorid (2), das dann mit dem Nucleophil reagiert.

Wir fanden, daß bei Zugabe von *N,N*-Dimethyl-1-chlor-2-methyl-1-propenylamin (1), $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$, zu Lösungen der Schiffschen Basen (3) in wasserfreiem CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur (Methode A) 2-Azetidinylidenammoniumchloride (5) entstanden. Die Hydrolyse der rohen Salze in 0.5 *N* NaOH ergab die 2-Azetidinone (6), die in ihren Eigenschaften mit authentischen Proben übereinstimmten (Tabelle 1).

[*] Dr. M. De Poortere, Dr. J. Marchand-Brynaert und Prof. Dr. L. Ghosez
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse, Université de Louvain,
Bâtiment Lavoisier, Place Louis Pasteur, 1
B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde von der UCB, Pharmaceutical Division, unterstützt. M. De Poortere und J. Marchand-Brynaert danken dem Institut pour l'Encouragement de la Recherche scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture für Stipendien.

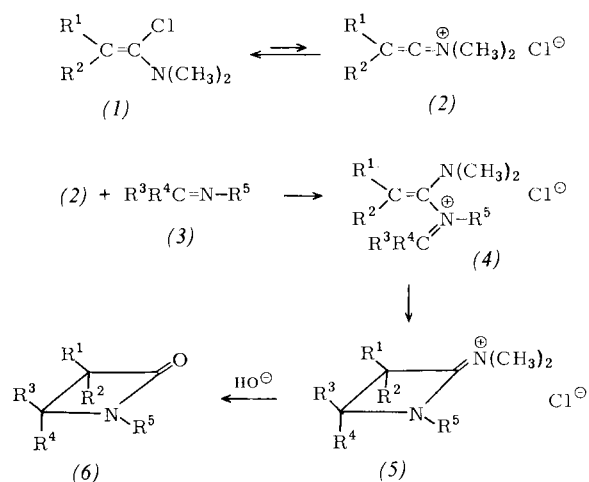


Tabelle 1. Dargestellte Salze (5) und 2-Azetidinone (6).

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Meth.	Verb.	(5) [a] Ausb. [%]	(6) [b] Ausb. [%]
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	A	a	74	82
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	A	b	47	68
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ S	H	(CH ₃) ₃ C	A	c	60	42
CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	B	d	65	70
H	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	B	e	80 [c]	0 [d]

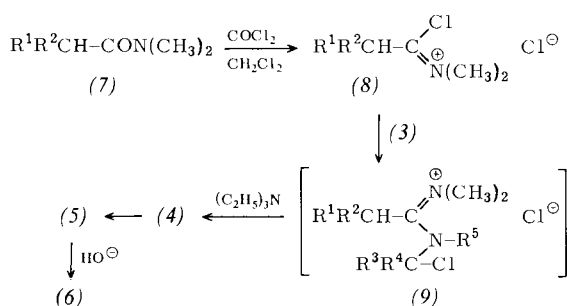
[a] Als leicht kristallisierende Perchlorate durch Behandlung der rohen Chloride mit gesättigter KClO₄-Lösung gewonnen.

[b] Durch direkte Hydrolyse der rohen Salze (5) erhalten; Ausbeute nicht optimiert.

[c] Der Verbindung wurde aufgrund von J_{3,4} = 2 Hz die *trans*-Konfiguration zugeordnet.

[d] Bei der Hydrolyse (2 h unter Rückfluß) entstand das Ringöffnungsprodukt (CH₃)₃C-CH(CON(CH₃)₂)-CH(C₆H₅)-NHC₆H₅ in 76 % Ausbeute.

Offensichtlich beginnt die Cycloaddition mit der Aminoalkenylierung^[1] der Schiffsbasis (3) zum Zwischenprodukt (4), das zu (5) cyclisiert. Da ein solches Zwischenprodukt (4) im Prinzip auch durch Reaktion von α -Chloralkylenammoniumchloriden (8)^[3] mit Schiffsbasen (3) und anschließende HCl-Abspaltung entstehen könnte, schien es möglich, (1) zu umgehen und die direkte Vorstufe zu verwenden. So wurde rohes (8d) und (8e), das durch Reaktion der



tertiären Amide (7d) bzw. (7e) mit Phosgen erhalten worden war^[1], mit (3) umgesetzt und anschließend mit Triäthylamin in guten Ausbeuten in (5d) bzw. (5e) überführt (Methode B). (5d) läßt sich leicht zu (6d) hydrolysieren; bei der viel schwierigeren Hydrolyse von (5e) öffnet sich der Ring (s. Tabelle 1).

3,3-Dimethyl-1,4,4-triphenyl-2-azetidinon (6d)

7 ml Phosgen wurden bei 0°C zu einer Lösung von 1.15 g (10 mmol) *N,N*-Dimethylisobutyramid (7a) in 10 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ gegeben. Nach zwei Tagen bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit einer Lösung von 2.56 g (10 mmol) *N*-Diphenyl-

methylen-anilin in 10 ml CH₂Cl₂ umgesetzt. Nach 3 h wurde die Mischung mit 1.01 g Triäthylamin versetzt, 2 h bei Raumtemperatur stehengelassen, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit 20 ml 0.5 N NaOH hydrolysiert. Die Lösung wurde dreimal mit je 20 ml CH₂Cl₂ extrahiert, der Extrakt mit MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Reines (6d) schmilzt bei 122°C.

Eingegangen am 17. Dezember 1973 [Z 977b]

[1] L. Ghosez, B. Haveaux u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 81, 468 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 454 (1969); M. Rens u. L. Ghosez, Tetrahedron Lett. 1970, 3765; J. Marchand-Brynaert u. L. Ghosez, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2869, 2870 (1972).

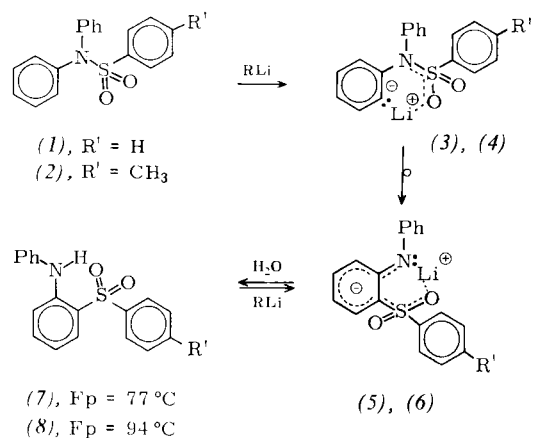
[2] M. Rens, A.-M. Frisque-Hesbain u. L. Ghosez, unveröffentlicht.

[3] H. Eilingsfeld, M. Seefelder u. H. Weidinger, Angew. Chem. 72, 836 (1960).

Sulfonamid-Aminosulfon-Umlagerung: Eine anionisch, kationisch und thermisch induzierbare Reaktion^[**]

Von Dieter Hellwinkel und Martin Supp^[*]

Bei Versuchen zur Darstellung von Triarylaminen mit Organolithium-Reagentien haben wir auch *N,N*-Diphenylbenzolsulfonamid (1) und das entsprechende *p*-Toluolsulfonamid (2) mit Phenyl-, Butyl- sowie Methyllithium umgesetzt. Jedoch erhielten wir nicht die erhofften Folgeprodukte einer nucleophilen Substitution der Benzolsulfonat-Gruppierung, sondern die Isomere (7) bzw. (8) der Ausgangsverbindungen, die im IR-Spektrum intensive NH-Valenzschwingungen bei



[*] Prof. Dr. D. Hellwinkel und Dipl.-Chem. M. Supp
Organisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.