

[8] Der  $\alpha$ -(4-Methyl-2,5-cyclohexadienyl)- sowie der  $\alpha$ -(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-hydroxybutyriden]-(+)-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.

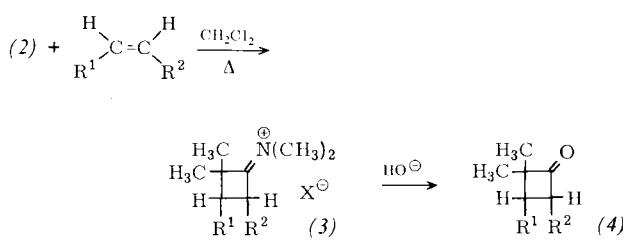
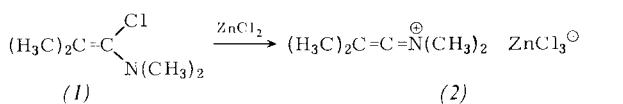
[14] W. v. E. Doering, Vortrag am 4. 9. 1972, Universität Bochum.

## Bequeme Synthese von Cyclobutanonen<sup>\*\*</sup>

Von Abdul Sidani, Jacqueline Marchand-Brynaert und Léon Ghosez<sup>\*</sup>

Wir haben früher mitgeteilt<sup>[1]</sup>, 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.  $\alpha$ -Chlorenamine, die Vorstufen der „Ketenimmonium-Ionen“, sich leicht aus billigen und gut zugänglichen Ausgangsstoffen herstellen lassen<sup>[2]</sup>. Ein schwerwiegender Nachteil war es jedoch, daß zur Erzeugung des Kations aus dem  $\alpha$ -Chlorenamin das teure  $\text{AgBF}_4$  benötigt wurde.

Wir haben jetzt eine einfache Methode entwickelt, bei der kein  $\text{AgBF}_4$  benötigt wird: Durch Zugabe von *N,N*-Dimethyl-1-chlor-2-methyl-1-propenylamin (1) zu einer Aufschämmung von frisch getrocknetem  $\text{ZnCl}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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).

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	(3) [a, b] Ausb. [%]	(4) [b] Ausb. [%]
a	H	68	89
b	$-(\text{CH}_2)_4-$	88	91
c	$-(\text{CH}_2)_6-$	[c]	86

[a] Als Perchlorat isoliert.

[b] Identisch mit authentischen Proben.

[c] *cis*-Cycloocten.

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

### 2,2-Dimethylcyclobutanon (4a)

Äthylen wurde zuerst in einer  $\text{CaSO}_4$ -gefüllten Säule getrocknet und dann langsam durch eine Aufschämmung von 2.7 g (0.02 mol) frisch getrocknetem  $\text{ZnCl}_2$  in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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<sup>\*\*</sup>

Von Michel De Poortere, Jacqueline Marchand-Brynaert und Léon Ghosez<sup>\*</sup>

Die außergewöhnliche Reaktivität von  $\alpha$ -Chlorenaminen (1) mit Nucleophilen<sup>[1]</sup> beruht wahrscheinlich auf einem sich schnell einstellenden vorgelagerten Gleichgewicht<sup>[2]</sup> zwischen (1) und dem Alkenyldenammoniumchlorid (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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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.

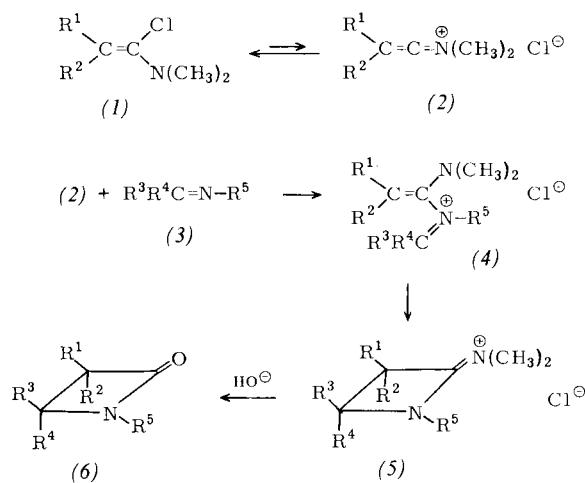


Tabelle 1. Dargestellte Salze (5) und 2-Azetidinone (6).

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

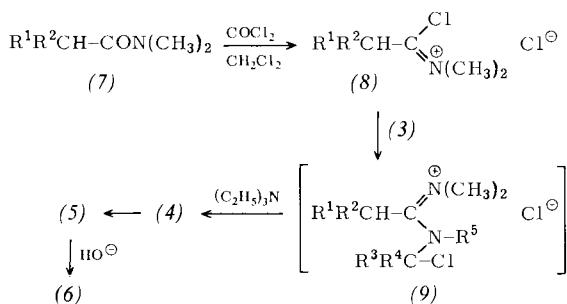
[a] Als leicht kristallisierende Perchlorate durch Behandlung der rohen Chloride mit gesättigter KClO<sub>4</sub>-Lösung gewonnen.

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

[c] Der Verbindung wurde aufgrund von J<sub>3,4</sub>=2 Hz die trans-Konfiguration zugeordnet.

[d] Bei der Hydrolyse (2 h unter Rückfluß) entstand das Ringöffnungsprodukt (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C—CH(CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)—CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)—NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> in 76 % Ausbeute.

Offensichtlich beginnt die Cycloaddition mit der Aminoalkenylierung<sup>[11]</sup> der Schiff'schen Base (3) zum Zwischenprodukt (4), das zu (5) cyclisiert. Da ein solches Zwischenprodukt (4) im Prinzip auch durch Reaktion von  $\alpha$ -Chloralkylidenammoniumchloriden (8)<sup>[13]</sup> mit Schiff'schen Basen (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<sup>[11]</sup>, 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, der Extrakt mit MgSO<sub>4</sub> 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 977 b]

[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).

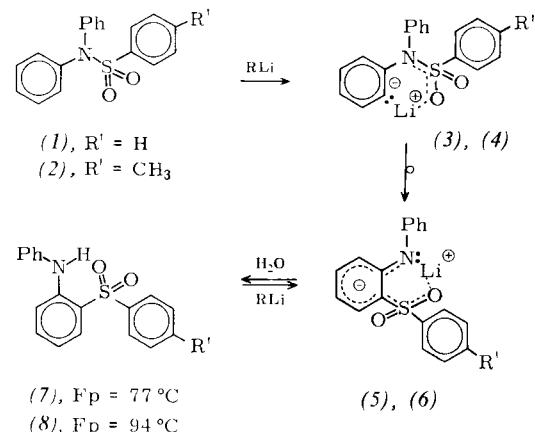
[2] M. Rens, A.-M. Frisque-Hesbain u. L. Ghosez, unveröffentlicht.

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

#### Sulfonamid-Aminosulfon-Umlagerung: Eine anionisch, kationisch und thermisch induzierbare Reaktion<sup>[\*\*]</sup>

Von Dieter Hellwinkel und Martin Supp<sup>[\*]</sup>

Bei Versuchen zur Darstellung von Triarylaminen mit Organo-lithium-Reagentien haben wir auch N,N-Diphenylbenzolsulfonamid (1) und das entsprechende p-Toluolsulfonamid (2) mit Phenyl-, Butyl- sowie Methylolithium umgesetzt. Jedoch erhielten wir nicht die erhofften Folgeprodukte einer nucleophilen Substitution der Benzolsulfonat-Gruppierung, sondern die Isomeren (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.