

[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-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.

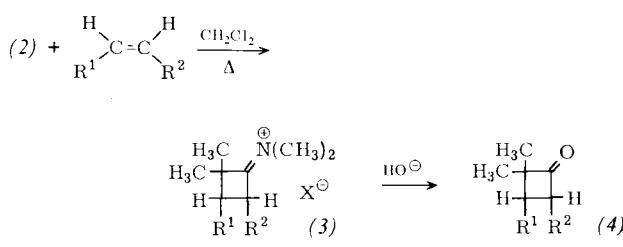
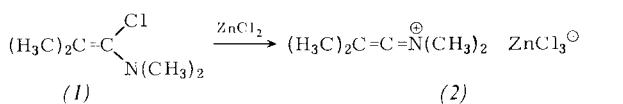
[14] W. v. E. Doering, Vortrag am 4. 9. 1972, Universität Bochum.

Bequeme Synthese von Cyclobutanonen^{**}

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 Aufschämmung 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	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^[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 Aufschämmung 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 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 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.