

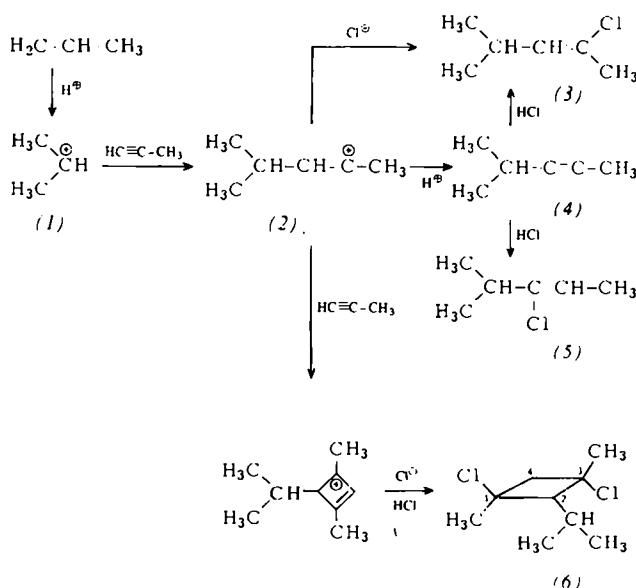
- [2] J. K. Ruff u. M. Lustig, Inorg. Chem. 3, 1422 (1964).
 [3] C. J. Schack, R. D. Wilson, J. S. Muirhead u. S. N. Cozz, J. Am. Chem. Soc. 91, 2907 (1969); D. E. Gould, L. R. Anderson, D. E. Young u. W. B. Fox, ibid. 91, 1310 (1969).
 [4] K. Seppelt, Angew. Chem. 84, 212 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 630 (1972); Z. Anorg. Allg. Chem. 399, 65 (1973).
 [5] K. Seppelt, Angew. Chem. 86, 103 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 91 (1974); Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 287 (1974).
 [6] K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 399, 87 (1973).
 [7] A. Engelbrecht u. F. Sladky, Monatsh. Chem. 69, 159 (1965).
 [8] K. Seppelt, noch unveröffentlicht.

Elektrophile Alkylierungs-Cycloaddition zwischen einem Olefin und einem Acetylen

Von Karl Griesbaum und Wolfgang Seiter^[*]

Zur Prüfung von synthetischen Möglichkeiten, die sich bei kationisch induzierten Reaktionen zwischen Olefinen und Acetylenen eröffnen, untersuchen wir die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf solche Gemische.

Bei der Reaktion von wasserfreiem Chlorwasserstoff mit Propen und Propin (Molverhältnis 2:1:1) in flüssiger Phase wurde neben Produkten, die bei den individuellen Reaktionen von HCl mit Propen oder Propin entstehen^[1], die Verbindungen (3)–(6) erhalten. Sie wurden durch präparative Gaschromatographie (5% Nitritsiliconöl auf Chromosorb G) als farblose Flüssigkeiten isoliert. Die bekannten Verbindungen (3), (4) und (5) wurden NMR- und IR-spektroskopisch identifiziert. Für die Struktur (6) sprechen Elementaranalyse, Massenspektrum (M^+ bei $m/e = 198, 196, 194$) und das 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum (CCl_4): $\delta = 0.93$ (d, Isopropyl-CH₃), 1.02 (d, Isopropyl-CH₃, $J = 6$ Hz), 1.75 (s, CH₃), 1.85 (s, CH₃), 2.38 (d, 2-H, $J = 10.5$ Hz), AB-Quartett bei $\delta_A = 2.62$, $\delta_B = 2.70$ (2-H, $J = 13.5$ Hz), $\delta = 2.07$ (m, Isopropyl-H).



Die Produkte (3)–(6) stammen offenbar aus einer Alkylierung des Propins mit dem Isopropyl-Kation (1) und können mit dem intermediären Auftreten des Vinyl-Kations (2) erklärt werden. Die Bildung des trialkylsubstituierten Dichlorcyclobutans (6) kann demnach als eine Alkylierungs-Cycloaddition

zwischen einem Molekül Propen, zwei Molekülen Propin und HCl aufgefaßt werden. Sie ist eine Variante von Cycloadditionen über Vinyl-Kationen als Zwischenstufen und eröffnet als Alternative zu den einfachen [2+2]-Cycloadditionen^[1, 2] neue Möglichkeiten für die Einschrittsynthese von substituierten Cyclobutanen.

Eingegangen am 1. Dezember 1975 [Z. 351]

[1] Wichtigste Produkte der Reaktion von wasserfreiem Chlorwasserstoff mit Propin siehe K. Griesbaum u. M. El Abed, Chem. Ber. 106, 2001 (1973).

[2] J. H. Lukas, A. P. Kouwenhoven u. F. Baardman, Angew. Chem. 87, 740 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 709 (1975).

(3-Siloxy-3-but-en-1-inyl)amine

Von Gerhard Himbert^[*]

Inamine addieren sich an die CC- und an die CO-Doppelbindung von Ketenen unter Bildung von 3-Aminocyclobutenonen bzw. Allencarboxamiden^[1]. Letztere werden als Isomerisierungsprodukte primär gebildeter Oxet-Derivate gedeutet.

β -Silylierte Inamine (1)^[2] können einen anderen Reaktionsweg einschlagen, wie am Beispiel der Umsetzung mit Diphenylketen (2) gezeigt wird. Auf der Stufe des Zwitterions (3) weichen sie der Bildung des viergliedrigen Carbocyclus bzw. Heterocyclus aus und ergeben unter [1,3]Silylverschiebung zum Sauerstoffatom die neuartigen (3-Siloxy-3-but-en-1-inyl)amine (4) (siehe Tabelle 1)^[3], in denen die Inaminfunktion erhalten geblieben ist. Treibende Kraft dieser Umlagerung dürfte die große Si—O-Bindungsenergie sein^[4].

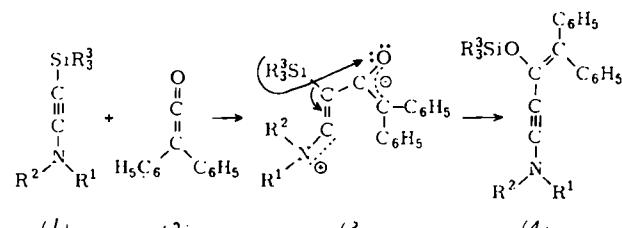


Tabelle 1. Dargestellte (3-Siloxy-3-but-en-1-inyl)amine (4).

| (4) | R ¹ | R ² | R ³ | Ausb. [%] | Fp [°C] | IR [a] |
|-----|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|---------|--------|
| a | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | 68 | [b] | 2216 |
| b | CH ₃ | C ₆ H ₅ | CH ₃ | 76 | 77 79 | 2218 |
| c | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | CH ₃ | 61 | 80-82 | 2218 |
| d | C ₂ H ₅ | C ₂ H ₅ | C ₆ H ₅ | 85 | 92 95 | 2210 |
| e | CH ₃ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 66 | 138 140 | 2216 |
| f | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | 64 | 159-160 | 2235 |

[a] IR (Film oder KBr), C≡C-Absorption.

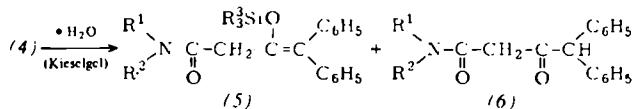
[b] Kp = 158–165 °C/0.4 Torr (Kugelrohrdestillation).

Das Auftreten der C≡C- und der C=C-Absorption im IR-Spektrum (Tabelle 1) sowie des Molekülions M^+ im Massenspektrum belegt die Konstitution der neuen Eninamine. Eine weitere Stütze liefern Hydrolyse- und Entsilyleerungsreaktionen zu den 3-Siloxy-3-butnamiden (5) sowie den Acetoacetamiden (6).

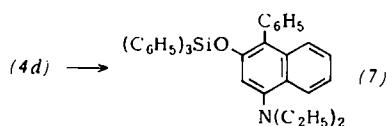
[*] Dr. G. Himbert

Fachbereich Chemie der Universität
675 Kaiserslautern, Postfach 3049

[*] Prof. Dr. K. Griesbaum und Dr. W. Seiter
Engler-Bunte-Institut der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12



N,N-Diethyl-[4,4-diphenyl-3-(triphenylsiloxy)-3-butene-1-yl]amin (4d) lagert sich in CDCl_3 innerhalb von drei bis vier Tagen unter Verlust der CC-Dreifachbindung quantitativ in eine isomere Verbindung um, deren spektroskopische und analytische Daten mit der Naphthalinstruktur (7) harmonieren [$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.82$ (t, NCCCH_3 , $J = 7$ Hz), 6.74 (s, 2-H) – MS (70 eV): $m/e = 549$ (100%, M^+), 534 (47%), 259 (73%)].



N-Methyl-N-phenyl-[4,4-diphenyl-3-(trimethylsiloxy)-3-butene-1-yl]amin (4b)

4.06 g (20 mmol) (1b)^[2a] in 50 ml Ether werden bei -30°C innerhalb von 10 min mit 3.88 g (20 mmol) Diphenylketen in 30 ml Ether versetzt^[5]. Man röhrt 2 h bei Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und nimmt in 50 ml Petrolether ($40\text{--}70^\circ\text{C}$) auf. Nach Kühlen auf -70°C und Anreiben kristallisiert fast farbloses (4b).

Eingegangen am 21. November 1975 [Z 343]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 33567-68-9 / (1b): 33567-67-8 / (1c): 33567-66-7 /
(1d): 57694-91-4 / (1e): 57694-92-5 / (1f): 57694-93-6 /
(2): 525-06-4 / (4a): 57694-69-6 / (4b): 57694-70-9 /
(4c): 57694-71-0 / (4d): 57694-72-1 / (4e): 57694-73-2 /
(4f): 57694-74-3 / (7): 57694-75-4.

[1] a) M. Delaunois u. L. Ghosez, *Angew. Chem.* 81, 33 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 72 (1969); b) J. Ficini u. J. Pouliquen, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1135; c) M. E. Kuehne u. P. J. Sheeran, *J. Org. Chem.* 33, 4406 (1968); d) H. E. Truce, R. H. Barry u. P. S. Bailey jr., *Tetrahedron Lett.* 1968, 5651; e) H.-J. Gais, H. Kafner u. M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* 52, 2641 (1969).

[2] Zur Darstellung dieser Inamine s. a) J. Ficini u. A. Duréault, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* 273, 289 (1971); b) L. L. Shchukorskaya, L. D. Budakova u. R. J. Pal'chik, *Zh. Obshch. Khim.* 43, 1989 (1973); *Chem. Abstr.* 80, 15001b (1974); c) G. Himbert, D. Frank u. M. Regitz, *Chem. Ber.*, im Druck.

[3] Auch Acylketene können aufgrund ihrer „Dienstruktur“ in einer Diels-Alder-Reaktion zu 4-Pyronen dieser Vierringbildung ausweichen; siehe [1b].

[4] W. Noll: *Chemie und Technologie der Silicone*. 2. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 265.

[5] Bei umgekehrter Addition wird bereits eine Verunreinigung mit dem 2:1-Addukt beobachtet; ein zweites Keten-Molekül addiert sich an das zuerst entstehende (4) hauptsächlich unter Bildung von Cyclobutenon-Derivaten.

1,3-Diarsacyclobutane

Von Hans-Jürgen Padberg und Günter Bergerhoff^[*]

Während Arylphosphordichloride mit Malonsäureestern unter HCl-Abspaltung zu 1,2-Diphosphacyclopentenen reagieren^[1], bilden Alkyl- und Arylarsendichloride mit Malonsäureestern 1,3-Dialkyl- bzw. 1,3-Diaryl-1,3-diarsacyclobutane (1) (Tabelle 1). Bisher wurde nur ein 1,2-Diarsacyclobutene kurz erwähnt^[2].

[*] Prof. Dr. G. Bergerhoff und Dipl.-Chem. H.-J. Padberg
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Max-Planck-Straße 1

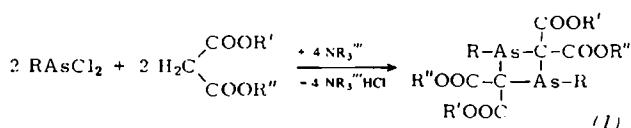


Tabelle 1. Dargestellte Diarsacyclobutane (1).

| (1) | R | R' = R'' | $^1\text{H-NMR}$ [a] | | Fp [$^\circ\text{C}$] | Ausb. [%] |
|-------|---------------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|----------------------------|--------------|
| | | | H in R | H in R' | | |
| a | C_6H_5 | CH_3 | 7.28–7.78 | 3.33 (s) | 168 | 55 |
| b | C_6H_5 | C_2H_5 | 7.20–7.75 | 0.85 (t), 3.73 (m) [b] | 145 | 40 |
| c | C_6H_5 | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | | | | [c] |
| d | CH_3 | CH_3 | 1.27 (s) | 3.72 (s) | 176 | 75 |
| e | CH_3 | C_2H_5 | 1.30 (s) | 1.27 (t), 4.26 (q) | 102 | 60 |
| f | CH_3 | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | 1.32 (s) | 1.46 (s) | 208 | 10 |
| g [d] | CH_3 | C_2H_5 | 1.30 (s) | 1.26 (t), 4.20 (m) | 162 | 35 |
| h | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | | | | [c] |

[a] δ -Werte, in CDCl_3 bei 37°C aufgenommen. TMS intern.

[b] Die Methylenprotonen ergeben ein Duodezett: $\delta_A = 3.59$, $\delta_B = 3.88$, $J_{AB} = 11$ Hz.

[c] Durch die größere Sperrigkeit der *tert*-Butylgruppen kommt es hier offensichtlich nur zu linearen Produkten, die noch untersucht werden.

[d] Bei (1g) ist $R' \neq R''$; $R' = \text{C}_2\text{H}_5$, $R'' = \text{C}(\text{CH}_3)_3$; $^1\text{H-NMR}$ (H in R''): $\delta = 1.44$ (s).

(1b) kristallisiert aus Benzol in farblosen, vielflächigen Blöckchen und zerstetzt sich erst oberhalb 200°C . Es ist ferner gut löslich in Dichlormethan, Chloroform und Tetrahydrofuran, weniger in Ethanol und Ether, in Wasser selbst in der Hitze nicht. An der Luft werden die Kristalle innerhalb einiger Wochen nur unwesentlich angegriffen. (1b) reagiert mit äquimolaren Mengen wasserfreiem H1 oder Halogen zu PhAsI_2 , bei Überschuß von H1 entsteht AsI_3 ^[3].

Die Struktur von (1b) ist gesichert durch quantitative Abspaltung von HCl bei seiner Synthese sowie die Ergebnisse der Elementaranalyse und der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung. Im Massenspektrum treten u.a. M^+ (620, 65%) und $(\text{M}/2)^+$ (310, 100%) auf. Das IR-Spektrum zeigt As–Ph-Absorptionen (z. B. bei 698 und 470 cm^{-1} ^[4]) und eine einzige C=O-Absorption bei 1710 cm^{-1} , was für die Gleichwertigkeit der vier Estergruppen spricht. In Analogie zu P-Verbindungen lassen sich die Absorptionen im Bereich $790\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ als As–C–As-Schwingungen deuten^[5], hingegen fehlen die für eine As–As-Bindung typischen Absorptionen^[6]. ($^1\text{H-NMR}$ -Spektrum siehe Tabelle 1.)

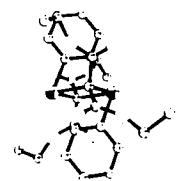
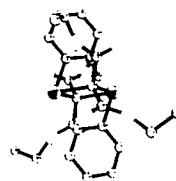


Abb. 1. Stereomodell von Tetraethyl-1,3-diphenyl-1,3-diarsa-2,2,4,4-cyclobutanetetracarboxylat (1h).

Wie das Modell in Abb. 1 zeigt, kommen die Benzolringe durch die ca. 90° betragenden Bindungswinkel am As so zu liegen, daß die freie Drehbarkeit der Estergruppen eingeschränkt ist. Das Molekül besitzt nur noch eine zweizählige Achse und wird chiral. Bei Ersatz der Phenyl- durch Methylgruppen wie in (1e) entfällt die sterische Hinderung, und man beobachtet die erwartete Quartettaufspaltung der CH_2 -Protonen.