

Reaktionen mit Silylaziden, 4¹⁾

Über Cyclopropylisocyanate

Hans R. Kricheldorf* und Walter Regel

Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg,
D-7800 Freiburg i. Br., Stefan-Meier-Straße 31

Eingegangen am 6. August 1973

Die Umsetzung von Cyclopropancarbonylchlorid mit Diphenyldiazidosilan (**1**) führt zu Cyclopropylisocyanat (**3**) und die Umsetzung von 1,2-Cyclopropanedicarbonsäure-anhydrid (**8**) mit Trimethylsilylazid (**10**) zu 2-Isocyanato-1-cyclopropanecarbonsäure-trimethylsylester (**11**). Auf analoge Weise, jedoch nur unter Katalyse von Pyridin, entsteht auch der *cis*-2-Isocyanato-1,2-dimethyl-1-cyclopropanecarbonsäure-trimethylsylester (**12**), der chemisch und thermisch wesentlich weniger stabil ist als **11**. So bewirkt Pyridin Decarboxylierung und Ring-erweiterung zum 3,5-Dimethyl-2-(trimethylsilyloxy)pyrrol (**15**), das seinerseits reversibel zu 3,5-Dimethyl-1-trimethylsilyl-3-pyrrolin-2-on (**16**) isomerisiert wird.

Reactions with Silyl Azides, 4¹⁾

Cyclopropyl Isocyanates

Cyclopropanecarbonyl chloride reacts with diphenyldiazidosilane (**1**) to yield cyclopropyl isocyanate (**3**), and 1,2-cyclopropanedicarboxylic anhydride (**8**) reacts with trimethylsilyl azide (**10**) to give trimethylsilyl 2-isocyanato-1-cyclopropanecarboxylate (**11**). In an analogous way, but with pyridine as catalyst, trimethylsilyl *cis*-2-isocyanato-1,2-dimethyl-1-cyclopropanecarboxylate (**12**) is formed. **12** is much less stable, in chemical and thermal sense, than compound **11**. Thus pyridine induces decarboxylation and ring expansion with formation of 3,5-dimethyl-2-(trimethylsilyloxy)pyrrole (**15**), which in turn is reversibly isomerized to 3,5-dimethyl-1-trimethylsilyl-3-pyrrolin-2-one (**16**).

1. Cyclopropylisocyanat

Die Umsetzung von Carbonsäurechloriden und -anhydriden mit Silylaziden führt schonend und in guten Ausbeuten zu Isocyanaten^{2–5)}. Daher versuchten wir auf diesem Wege auch die Synthese von Cyclopropylisocyanaten, einer bislang nur wenig untersuchten Verbindungsklasse.

Die Umsetzung von Diphenyldichlorsilan mit Natriumazid zum Diphenyldiazidosilan (**1**) und dessen Umsetzung mit Cyclopropancarbonylchlorid führt über das nicht isolierte Cyclopropancarbonylazid (**2**) im Eintopfverfahren zum Cyclopropylisocyanat (**3**), einer unzersetzt destillierenden Flüssigkeit. **3** reagiert wie andere Isocyanate leicht mit verschiedenen Nucleophilen, z. B. mit 1,1-Dimethylhydrazin zum Semicarbazid **4** oder mit Äthanol zum Urethan **5**. Demgegenüber ließ sich bei zwei-stündigem Kochen mit den 1-Methylphospholinoxiden **6** und **7** keine CO₂-Entwick-

¹⁾ 3. Mittell.: H. R. Kricheldorf, *Synthesis* **1972**, 695.

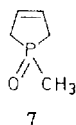
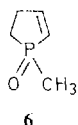
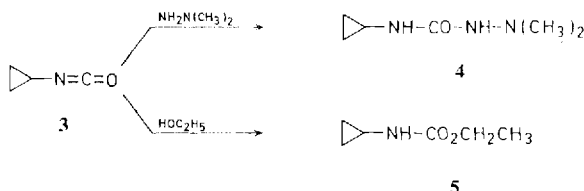
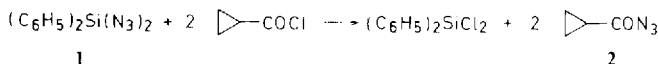
²⁾ H. R. Kricheldorf, *Synthesis* **1972**, 551.

³⁾ H. R. Kricheldorf, *Chem. Ber.* **105**, 3958 (1972).

⁴⁾ S. S. Washburne und W. R. Peterson jr., *J. Org. Chem.* **37**, 1738 (1972).

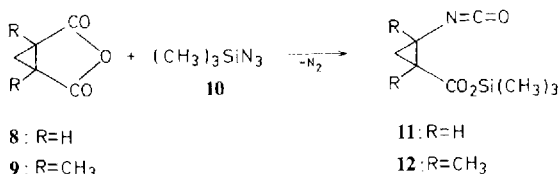
⁵⁾ S. S. Washburne und W. R. Peterson jr., *Synth. Commun.* **2**, 227 (1972).

lung beobachten und kein Dicyclopropylcarbodiimid isolieren, vielmehr wurde **3** unverändert zurückgewonnen.



2. *cis*-2-Isocyanato-1-cyclopropancarbonsäure-trimethylsilylester

Wird das 1,2-Cyclopropandicarbonsäure-anhydrid (**8**) mit Trimethylsilylazid (**10**) umgesetzt, so entsteht auch ohne Katalyse in guten Ausbeuten der *cis*-2-Isocyanato-1-cyclopropancarbonsäure-silylester **11**. **11** läßt sich unzersetzt im Vakuum destillieren und bleibt auch bei einstündigem Erhitzen auf 200°C unverändert.



Da die α -Isocyanatocarbonsäure-silylester^{6,7)}, aber auch einige β -Isocyanatocarbonsäure-silylester^{4,6,8)}, reversibel zu den isomeren *N*-Trimethylsilyl-*N*-carbonsäureanhydriden cyclisieren, wurde die Struktur von **11** und das eventuelle Vorliegen eines solchen Gleichgewichtes anhand von IR- und ¹H-NMR-Spektren nachgeprüft. Das IR-Spektrum zeigt neben der Isocyanatbande nur eine einzige Carbonylbande bei 5.82 μ (1720 cm⁻¹), und da das ¹H-NMR-Spektrum (s. Abb. 1 und Tab. 1) nur ein Trimethylsilylsingulett zeigt, läßt sich eine auch nur partielle Isomerisierung zum *N*-Trimethylsilyl-*N*-carbonsäureanhydrid nicht nachweisen. Die *cis*-Ständigkeit der beiden Substituenten ergibt sich aus dem ¹H-NMR-Spektrum, das vom ABCD-Typ ist und daher nur durch Iteration der Parameter analysiert werden kann. Das mit dem

⁶⁾ G. Greber und H. R. Kricheldorf, Angew. Chem. **80**, 1029 (1968); Angew. Chem.,¹Int. Ed. Engl. **7**, 942 (1968).

⁷⁾ H. R. Kricheldorf und G. Greber, Chem. Ber. **104**, 3131 (1971).

⁸⁾ H. R. Kricheldorf, Über Synthese und Polymerisation von β -Aminosäure-*N*-carbonsäureanhydriden, Makromol. Chem., im Druck.

Parametersatz aus Tab. 1 berechnete Spektrum zeigt die Abb. 1 ebenfalls. Der Unterschied zwischen den drei *cis*- und den beiden *trans*-Kopplungen erklärt sich einmal aus den verschiedenen (—) I-Effekten der Substituenten, zum anderen aus der Tatsache, daß die Geometrie eines idealen Cyclopropanringes gestört ist. Da bei **3** das Proton an C-1 eine chemische Verschiebung von $\tau = 7.24$ aufweist, wird die vergleichbare Resonanz bei **11** dem Proton an C-2 zugeordnet. Die Zuordnung der beiden Protonen an C-3 ergibt sich aus den Kopplungskonstanten.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **11** (CCl₄)

τ			Kopplungskonstanten (Hz)			
1-H:	8.20	3-H(<i>trans</i>): 8.63	$J_{1,2}$	= 7.6	$J_{2,3}(\textit{cis})$	= 7.4
2-H:	7.12	Si(CH ₃) ₃ : 9.70	$J_{1,3}(\textit{cis})$	= 8.7	$J_{2,3}(\textit{trans})$	= 5.5
3-H(<i>cis</i>):	8.76		$J_{1,3}(\textit{trans})$	= 6.6	$J_{3,3}$	= -5.7

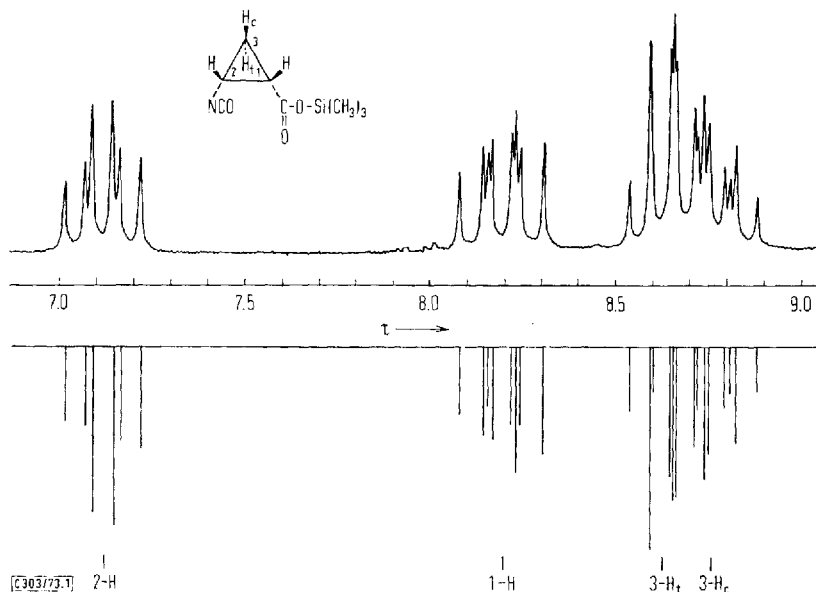
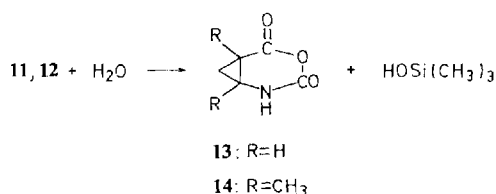


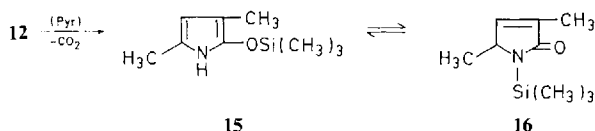
Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum (CCl₄) von *cis*-2-Isocyanato-1-cyclopropanecarbonsäure-trimethylsilylester (**11**)



Der Silylester **11** läßt sich ebenso wie andere alicyclische *cis*-2-Isocyanato-1-carbonsäure-silylester zum entsprechenden *N*-Carbonsäureanhydrid **13** hydrolysieren, das zu β -Polyamiden polymerisiert werden kann, dabei aber Umlagerung des Cyclopropanringes erleidet⁸⁾.

3. *cis*-2-Isocyanato-1,2-dimethyl-1-cyclopropan-carbonsäure-trimethylsilylester

Wird das *cis*-1,2-Dimethyl-1,2-cyclopropanedicarbonsäure-anhydrid (**9**) allein mit Trimethylsilylazid (**10**) in Dioxan oder Toluol erhitzt, so erfolgt im Gegensatz zu **8** keine nennenswerte Umsetzung. Nur unter Katalyse von Pyridin ist eine präparativ brauchbare Bildung des Cyclopropylisocyanats **12** zu erreichen. Wird durch Verlängerung der Reaktionszeit und (oder) durch Erhöhung des Pyridinanteils eine annähernd vollständige Umsetzung des Anhydrids **9** bewirkt, dann geht die Umsetzung über das Isocyanat **12** hinaus zu den isomeren Heterocyclen **15** und **16**.



Bei keinem dieser Versuche konnte eines der Produkte direkt aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, da die Siedepunkte von **9**, **12**, **15** und **16** nahe beieinander liegen.

Erfolgt die Umsetzung von **9** und **10** mit katalytischen Mengen Pyridin nur während 4–5 Stunden in siedendem Dioxan, so bildet sich das Isocyanat **12** zwar nur zu 30–40%, die Umlagerung zu **15/16** kann jedoch vermieden werden. Ein solcher Ansatz liefert ein aus **9** und überwiegend **12** bestehendes Destillat, aus dem sich durch schonende Hydrolyse direkt das gut kristallisierende *N*-Carbonsäureanhydrid **14** isolieren läßt. **14** erleidet ähnlich wie **13** beim Erhitzen über 110°C Decarboxylierung und Umlagerung des Cyclopropanringes, doch entstehen im Gegensatz zu **13** keine Polyamide. Die Silylierung führt ohne Zersetzung zum Isocyanat **12**, das auf diesem (Um-)Weg rein dargestellt werden konnte.

12 ist wesentlich weniger thermostabil als **11** und zersetzt sich in indifferenten Lösungsmitteln langsam schon oberhalb 140°C, sehr schnell bei 180°C, wobei ein undefiniertes Produktgemisch entsteht. Die Umlagerung in Pyridin unterscheidet sich hiervon in zweierlei Hinsicht:

1. Sie erfolgt schon oberhalb 60°C mit meßbarer Geschwindigkeit.
2. Sie führt ausschließlich zu den Heterocyclen **15** und **16**.

Abb. 2 zeigt den in Pyridin bei 100°C ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelten Reaktionsverlauf. **12** durchläuft eine schnelle, (hinsichtlich **12**) monomolekulare Umlagerung zu **15**, während sich **16** erst langsam durch Isomerisierung von **15** bildet, bis nach ca. 30 Stunden ein Gleichgewicht beim Verhältnis 1:1.4 erreicht ist. Auch andere tertiäre Amine unterschiedlicher Basizität katalysieren eine rasche Umlagerung von **12**, doch zeigen IR- und ¹H-NMR-Spektren, daß hierbei stets andere Produktgemische entstehen als im Falle der Pyridinkatalyse. Der Reaktionsverlauf und die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches werden also von den Reaktionsbedin-

ungen und insbesondere von der Art des Katalysators entscheidend beeinflusst. Die chemische und thermische Instabilität von **12** ist dagegen strukturbedingt; sie beruht im Vergleich zu **11** auf der gegenseitigen Abstoßung der vicinalen Methylgruppen. Daß der Cyclopropanring von **12** deformiert sein muß, läßt sich aus der (wenn auch schwachen) Kopplung der 2-Methylgruppe mit dem *cis*-ständigen 3-Proton schließen, die bei der 1-Methylgruppe nicht zu beobachten ist. Zudem ist bekannt, daß *cis*-1,2-Dimethylcyclopropane immer dann eine raschere Umlagerung eingehen als der Grundkörper, wenn der Mechanismus eine disrotatorische Ringöffnung erlaubt, die im Übergangszustand die van der Waals-Abstoßung der vicinalen Methylgruppen beseitigt^{9,10}.

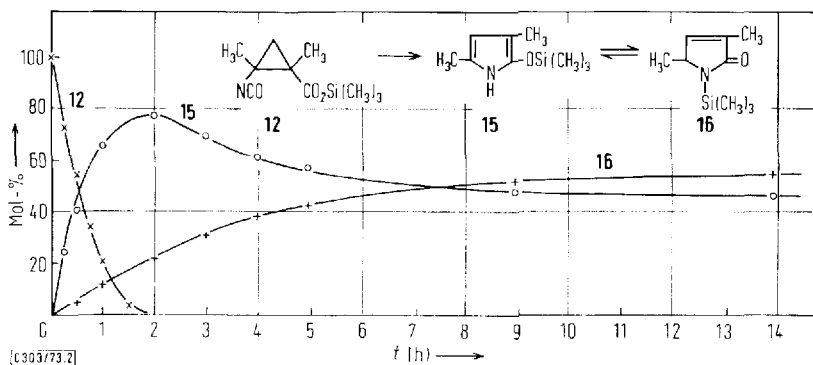


Abb. 2. Reaktionsverlauf der Umlagerung von **12** in **15** und **16** bei 100°C in Pyridin. Nebenprodukte, die ebenfalls in geringen Mengen entstehen (s. Abb. 3), wurden nicht berücksichtigt

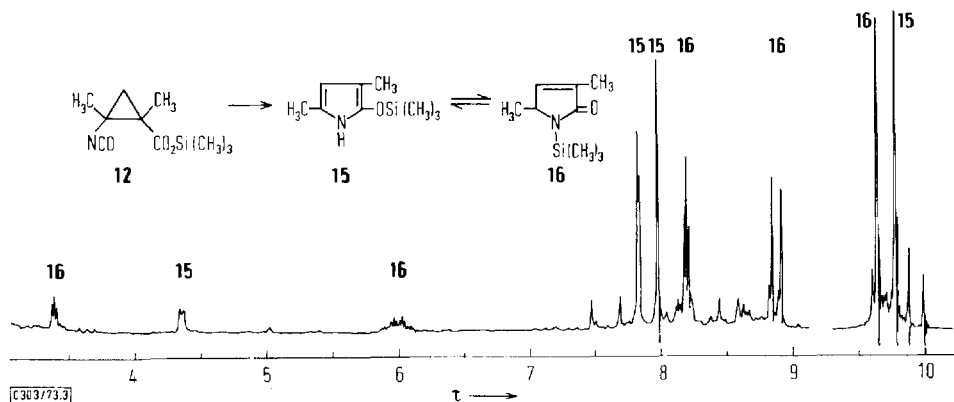


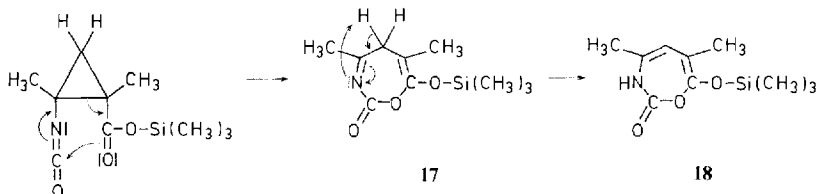
Abb. 3. ¹H-NMR-Spektrum (Pyridin) des Reaktionsgemisches **15/16** (1:1.1), wie es bei der Umlagerung von **12** bei 100°C in Pyridin nach 14 Stunden erhalten wurde

Von den zahlreichen bekannten Umlagerungen und Ringerweiterungsreaktionen substituierter Cyclopropane scheinen uns die Reaktionen des *cis*-1,2-Divinylcyclopropane und des *cis*-2-Vinylcyclopropylisocyanats am ehesten als Beispiel für das

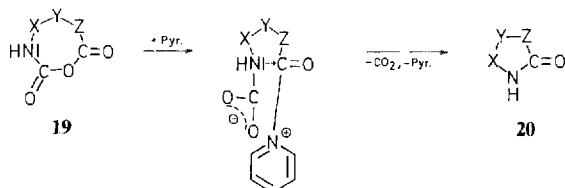
⁹⁾ P. Wendisch in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 1. Aufl., Bd. IV/3, S. 616–620, G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1971.

¹⁰⁾ I. c. ⁹⁾, S. 604–613.

Verhalten von **12** dienen zu können¹⁰⁻¹²). Das heißt, **12** dürfte sich in einer Art Cope-Umlagerung über **17** in das cyclische Anhydrid **18** umlagern, das dann unter Pyridinkatalyse zum Fünfring **15** decarboxyliert.



Die Isomerisierung von **17** zu **18** ist plausibel, weil ein Ringsystem mit konjugierten C=C-Doppelbindungen und voller Amidresonanz entsteht, auch wurde die gleiche Isomerisierung bei der analogen Umlagerung des *cis*-2-Vinylcyclopropylisocyanats nachgewiesen^{10,11}). Daß Pyridin nicht nur bei Dicarbonsäureanhydriden, sondern auch bei gemischten Kohlesäureanhydriden Heterolyse bewirken und gerade bei *N*-Carbonsäureanhydriden Decarboxylierung zu Carbonsäureamiden bewirken kann, ist ebenfalls bekannt^{3,13,14}). Außerdem konnten wir beobachten, daß siebengliedrige, cyclische *N*-Carbonsäureanhydride (**19**) durch Pyridin zu den entsprechenden Lactamen **20** umgesetzt werden¹⁵).



Wird die Umsetzung von **9** mit **10** in siedendem Pyridin (oder Toluol/Pyridin 1:1) durchgeführt, so erfolgt eine relativ rasche und annähernd vollständige Umsetzung von **9**, die ausschließlich **15** und **16** als isolierbare Reaktionsprodukte liefert. Die Umlagerung von **12** verläuft dabei viel schneller als seine Bildung aus **9**, so daß **12** während der Reaktion auch spektroskopisch nicht nachzuweisen ist. Die Destillate derartiger Ansätze enthalten **15/16** im Verhältnis 1:2 bis 1:4, obwohl sich beim Erwärmen dieser Destillate in Pyridin (ca. 24 h, 115°C) wieder das Gleichgewicht beim Verhältnis 1:1.4 einstellt. Daß ein Destillat trotz der primären Bildung von **15** einen höheren als den Gleichgewichtsanteil an **16** enthält, ist nur dadurch zu erklären, daß **15** während der Destillation durch Kondensationsreaktionen teilweise verlorengeht. Eine Isomerisierung von **16** zu **15** (und umgekehrt) findet andererseits nur in Gegenwart von Basen statt, denn in siedendem Toluol oder Dioxan kann nach 20 h keine Isomerisierung beobachtet werden. Die basenkatalysierte Äquilibrierung $\mathbf{15} \rightleftharpoons \mathbf{16}$ ist in zweierlei Hinsicht bemerkenswert:

¹¹) E. Vogel, R. Erb, G. Lenz und A. A. Bothner-By, Liebigs Ann. Chem. **682**, 1 (1965).

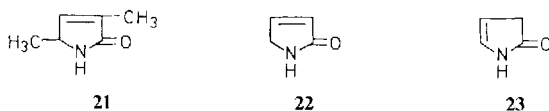
¹²) W. v. E. Doering und M. J. Goldstein, Tetrahedron **5**, 53 (1959).

¹³) S. Goldschmidt und M. Wick, Liebigs Ann. Chem. **575**, 317 (1952).

¹⁴) H. R. Kricheldorf, Makromol. Chemie **149**, 127 (1971).

¹⁵) Parallel dazu erfolgt auch Polymerisation zu Polyamiden. 'Die' *N*-Carbonsäureanhydride **20** wurden durch Cyclisierung von 4-Isocyanatocarbonsäuren erhalten. Hierüber wird noch ausführlicher berichtet.

Für die Strukturbestimmung von **16** war es von Vorteil, daß durch Alkoholyse des Isomerengemisches **15/16** das kristalline Lactam **21** isoliert werden konnte. **16** und **21** zeigen ebenso wie andere 5-gliedrige Lactame im IR-Spektrum eine Carbonylbande bei $6.00\ \mu$ ($1665\ \text{cm}^{-1}$), auch sind die ^1H -NMR-Signale weitgehend identisch. Da zudem die spektroskopischen Daten der Grundkörper **22** und **23** bekannt sind²⁰, konnte auch die Lage der Doppelbindung eindeutig bestimmt werden (Tab. 2). Charakteristisch für die Struktur von **16** und **21** ist u. a. die im Vergleich zur Kopplung $J_{3-\text{CH}_3,4}$ sehr kleine Kopplungskonstante $J_{5-\text{CH}_3,4}$ (0.3 Hz), welche durch die nicht ebene Anordnung der beteiligten Protonen bedingt ist.



Tab. 2. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **16**, **21** und **22** (Aceton- D_6)

	τ -Werte				Kopplungskonstanten (Hz)		
	16	21	22		16	21	22
NH	—	2.04	1.70	$J_{1,4}$	—	1.7	1.49
$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	9.70	—	—	$J_{1,5}$	—	1.7	1.14
3- CH_3	8.26	8.22	—	$J_{3-\text{CH}_3,4}$	1.7	1.7	—
3-H	—	—	3.93	$J_{3,5}$	—	—	1.91
4-H	3.20	3.25	2.72	$J_{4,5}$	1.7	1.7	1.72
5- CH_3	8.78	8.79	—	$J_{4,5-\text{CH}_3}$	0.3	0.3	—
5-H	5.84	5.88	5.95	$J_{5,5-\text{CH}_3}$	7.0	6.8	—
				$J_{3-\text{CH}_3,5}$	1.7	1.7	—

Das Lactam **21** zeigt außer in spektroskopischer Hinsicht auch in den chemischen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit dem Grundkörper **22**; denn beim Aufbewahren in Lösung (1—21 Tage 25°C) oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erfolgen Kondensationsreaktionen²⁰. Die Silylierung mit Trimethylchlorsilan/Triäthylamin führt selbst beim Vorlegen von Trimethylchlorsilan, bei kurzen Reaktionszeiten und niederen Reaktionstemperaturen nie zu reinem **16**, sondern stets zu einem Gemisch **15/16**, bei welchem **16** allerdings weit überwiegt (1:5 bis 1:7).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Umsetzung siliciumorganischer Verbindungen erfolgte stets in Lösungsmitteln, die durch Destillation über gepulvertem Calciumhydrid oder P_4O_{10} getrocknet worden waren.

Die Schmelzpunkte wurden auf dem elektrischen Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren sind mit einem Perkin-Elmer Infracord, Modell 137, zwischen NaCl oder in KBr und die ^1H -NMR-Spektren mit einem Varian HA-100 mit TMS als internem Standard gemessen.

²⁰ V. Bocchi, L. Chierici und G. P. Gardini, *Tetrahedron* **26**, 4073 (1970).

Cyclopropylisocyanat (3): 0.3 mol Diphenyldichlorsilan werden mit 0.7 mol Natriumazid in 200 ml trockenem Chinolin 10 h bei 120°C gerührt. Anschließend werden bei Raumtemp. 0.5 mol Cyclopropancarbonylchlorid zugegeben, wobei sofort eine exotherme Reaktion erfolgt. Zunächst durch Erwärmen, später durch gelegentliches Kühlen wird bei 80–90°C gehalten, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist (ca. 20–30 min). Anschließend wird das Rohprodukt abdestilliert und durch nochmalige Destillation gereinigt, Ausb. 60–65% farbloses Produkt; Sdp. 84–86°C/760 Torr, n_D^{20} 1.4253. Die Dämpfe wirken intensiv zu Tränen reizend.

IR (NaCl) cm^{-1} : 3015 (m), 2270 (s), 1440 (m), 1330 (s), 1100 (m), 1015 (s), 920 (m), 810 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 9.3$ (m) und 7.24 (m); 4:1.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}$ (83.1) Ber. C 57.87 H 6.06 N 16.86 Gef. C 57.72 H 6.31 N 16.80

4-Cyclopropyl-1,1-dimethylsemicarbazid (4): 4.2 g (0.05 mol) **3** werden zu der auf 0°C gekühlten Lösung von 3.0 g (0.05 mol) 1,1-Dimethylhydrazin in 40 ml Petroläther getropft. Nach 2 h wird der kristalline Niederschlag abfiltriert und getrocknet; Ausb. 91%, Schmp. 88–90°C.

IR (NaCl) cm^{-1} : 3330 (s), 3300 (s), 2900 (s), 1650 (s), 1500 (s), 1360 (m), 1260 (m), 1150 (m), 1000 (m), 876 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.4$ (m), 7.52 (s), 7.40 (m), 4.46 (s), 3.85 (s); 4:6:1:1:1.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (143.2) Ber. C 50.53 H 9.15 N 29.35 Gef. C 50.50 H 9.10 N 29.59

N-Cyclopropylcarbamidsäure-äthylester (5): 4.2 g (0.05 mol) **3** werden zu 20 ml absol. Äthanol gegeben, wobei eine schwach exotherme Reaktion einsetzt. Die Lösung wird 30 min zum Sieden erhitzt und anschließend i. Vak. eingengt, der Rückstand in 40 ml Petroläther aufgenommen. Das Produkt ist nach 24stdg. Aufbewahren bei –20°C auskristallisiert; Ausb. 92%, Schmp. 22–24°C.

IR (NaCl) cm^{-1} : 3330 (s), 2980 (m), 1695 (s), 1515 (s), 1405 (m), 1355 (m), 1315 (m), 1250 (s), 1205 (s), 1160 (m), 1065 (s), 1015 (m), 822 (m), 806 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.4$ (m), 8.77 (t, $J = 7.0$ Hz), 7.42 (m), 5.89 (q, $J = 7.0$ Hz), 4.50 (s); 4:3:1:2:1.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (129.2) Ber. C 55.79 H 8.58 N 10.84 Gef. C 56.01 H 8.72 N 10.87

cis-2-Isocyanato-1-cyclopropancarbonylsäure-trimethylsilylester (11): Zu 0.5 mol *cis*-1,2-Cyclopropandicarbonylsäure-anhydrid (**8**)²¹⁾ in 500 ml trockenem Dioxan werden 0.6 mol Trimethylsilylazid (**10**) gegeben, wobei leichte Erwärmung eintritt. Die Lösung wird auf 75–80°C erwärmt und die kräftig einsetzende Reaktion durch gelegentliches Kühlen unter Kontrolle gehalten, bis die Stickstoff-Entwicklung nachläßt (ca. 30 min). Anschließend wird noch 10 min zum Sieden erhitzt, danach i. Vak. eingengt und der Rückstand destilliert; Ausb. 80%, Sdp. 62–64°C/0.2 Torr, n_D^{20} 1.4498.

IR (NaCl) cm^{-1} : 2950 (m), 2275 (s), 1720 (s), 1380 (s), 1250 (s), 1195 (s), 1105 (m), 970 (m), 920 (m), 840 (s), 755 (m), 720 (m). — $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. I.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{Si}$ (199.3) Ber. C 48.21 H 6.58 N 7.03 Gef. C 48.40 H 6.65 N 7.31

cis-2-Amino-1,2-dimethyl-1-cyclopropancarbonylsäure-N-carbonylsäure-anhydrid (14): 1 mol *cis*-1,2-Dimethyl-1,2-cyclopropanedicarbonylsäure-anhydrid (**9**)²¹⁾ werden zusammen mit 1.2 mol **10** und 5 ml Pyridin in 1 Liter absol. Dioxan 4–5 h zum Sieden erhitzt (Rührer und zwei Intensivkühler sind empfehlenswert). Anschließend wird das Reaktionsgemisch i. Vak. eingengt und der Rückstand über einen Claisenaufsatz destilliert. Das bei 62–75°C/0.1 Torr anfallende farblose Destillat (ca. 100 g) enthält neben **9** überwiegend **12**, während die höher-siedenden Fraktionen überwiegend **9** enthalten und im Kühler zu kristallisieren beginnen.

²¹⁾ L. L. McCoy, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6568 (1958).

200 g des überwiegend aus **12** bestehenden Destillats werden in 700 ml Diäthyläther gelöst und mit der Lösung von 0.5 mol Wasser in 100 ml Tetrahydrofuran gemischt. Dieses Gemisch wird 48 h bei 0°C aufbewahrt und anschließend das rein auskristallisierte *N*-Carbonsäureanhydrid **14** isoliert; Ausb. 20–25%, bezogen auf **9**. Schmp. 112–114°C (Zers.).

IR (NaCl) cm^{-1} : 3530 (m), 3330 (m), 3230 (m), 1785 (s), 1755 (s), 1410 (m), 1375 (m), 1495 (m), 1075 (m), 1035 (m), 1020 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- D_6): $\tau = 8.80$ (d, $J = 6.0$ Hz), 8.55 (s), 8.53 (d, $J = 6.0$ Hz), 8.48 (s), 2.45 (s); 1:3:1:3:1.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_3$ (155.2) Ber. C 54.19 H 5.85 N 9.03 Gef. C 54.43 H 6.03 N 9.17

Unumgesetztes **9** zeigt im IR (NaCl) Carbonylbanden bei 1860 (m) und 1785 cm^{-1} (s); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.78$ (d, $J = 5.0$ Hz), 8.52 (s), 8.19 (d, $J = 5.0$ Hz); 1:6:1.

Beim Erhitzen von **14** in siedendem absol. Chlorbenzol entwickelt sich CO_2 . Das IR-Spektrum zeigt schon nach 30 min keine Anhydridcarbonylbanden mehr. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt zahlreiche Signale zwischen τ 5 und 9, doch finden sich zwischen τ 8 und 9 keine Dubletts mit identischer Kopplungskonstante, wie sie für den intakten *cis*-1,2-Dimethylcyclopropanring zu erwarten sind.

cis-2-Isocyanato-1,2-dimethyl-1-cyclopropan-carbonsäure-trimethylsilylester (**12**): 0.5 mol **14** werden mit 0.5 mol Trimethylchlorsilan in 500 ml absolutem Tetrahydrofuran zum Sieden erhitzt und 0.5 mol Triäthylamin zugetropft. Anschließend werden 200 ml Petroläther zugegeben, dann wird das Gemisch auf 0°C gekühlt und filtriert. Das Produkt wird aus dem Filtrat durch Destillation über einen Claisenaufsatz isoliert; Ausb. 82% farblose Flüssigkeit, Sdp. $54-56^\circ\text{C}/0.1$ Torr, n_D^{20} 1.4476.

IR (NaCl) cm^{-1} : 2940 (m), 2275 (s), 1695 (s), 1450 (m), 1380 (m), 1315 (s), 1235 (s), 1200 (s), 1135 (s), 840 (s), 720 (m). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.71$ (s), 9.22 (d, $J = 6.0$ Hz), 8.67 (s), 8.47 (d, $J = \text{ca. } 0.3$ Hz), 8.16 (d, $J = 6.0$ Hz); 9:1:3:3:1.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{Si}$ (227.3) Ber. C 52.83 H 7.45 N 6.16 Gef. C 53.98 H 7.65 N 6.32

Umlagerung von **12**

a) In Hexachlorbutadien bei 180°C ist die Reaktionslösung nach 1 h schwarz und trüb und das IR-Spektrum (NaCl) zeigt keine Isocyanatbande (2275 cm^{-1}) mehr, aber eine intensive Carbonylbande bei 1695 cm^{-1} . Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Singulett bei $\tau \approx 9.93$ sowie im Bereich $\tau = 8-10$ unstrukturierte Signalhaufen.

b) In Pyridin bei 95°C wurde eine 10proz. Lösung von **12** im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen nach verschiedenen Reaktionszeiten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht (Abb. 2 und 3).

c) 10proz. Lösungen von **12** in Chinolin ($\text{pK}_a = 4.9$), γ -Picolin ($\text{pK}_a = 6.03$) sowie in 1:1-Gemischen von *N*-Methylmorpholin ($\text{pK}_a = 7.38$) oder Triäthylamin ($\text{pK}_a = 11$) und Dioxan wurden 2 h auf 95°C erhitzt und anschließend IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Lösungen aufgenommen. Im Falle des Triäthylamins waren noch ca. 25% **12** nicht umgelagert, was zeigt, daß die Basizität des Amins für die Katalyse keinen dominierenden Einfluß hat; denn in allen anderen Fällen war die Umsetzung von **12** vollständig.

3,5-Dimethyl-2-(trimethylsilyloxy)pyrrol (**15**) und 3,5-Dimethyl-1-trimethylsilyl-3-pyrrolin-2-on (**16**): 1 mol 1,2-Dimethyl-1,2-cyclopropanedicarbonsäureanhydrid (**9**) wird mit 1.2 mol Trimethylsilylazid in 800 ml trockenem Pyridin langsam erhitzt und schließlich bis zum Ende der Gasentwicklung gekocht (ca. 2.5 h). Eine Apparatur mit Rührer und zwei Intensivkühlern ist empfehlenswert; auch muß die anfänglich heftige Reaktion eventuell durch Kühlen unter Kontrolle gehalten werden. In dem entweichenden Gas läßt sich mittels Bariumhydroxid oder

Benzylamin ein erheblicher Anteil an CO_2 nachweisen. Die Reaktionslösung wird i. Vak. eingengt und das Produktgemisch **15/16** über eine kurze Kolonne destilliert. Bei $62-65^\circ\text{C}/0.2$ Torr wird ein gelbes Destillat erhalten; n_D^{20} 1.478–1.479; Ausb. 70–75%. (Im Destillationskolben verbleibt ein brauner Sirup.)

IR (NaCl) cm^{-1} : 3280 (m), 2950 (m), 1665 (s), 1610 (m), 1340 (m), 1235 (s), 1145 (s), 895 (m), 840 (s). — UV (Dioxan): λ_{max} 229 nm ($\epsilon = 2200$).

$^1\text{H-NMR}$ (Varian HR-220, TMS als interner Standard) in CDCl_3 :

15: $\tau = 9.77$ (s), 8.16 (s), 7.91 (s), 4.55 (d), 2.26 (s); 9:3:3:1:1.

16: $\tau = 9.67$ (s), 8.75 (d), 8.18 (t), 5.96 (m), 3.36 (m); 9:3:3:1:1.

in Pyridin:

15: $\tau = 9.80$ (s), 8.09 (s), 7.95 (s), 4.57 (d); 9:3:3:1.

16: $\tau = 9.67$ (s), 8.90 (d), 8.25 (t), 6.20 (m), 3.38 (m); 9:3:3:1:1.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NOSi}$ (183.3) Ber. C 58.96 H 9.35 N 7.64 Gef. C 59.14 H 9.25 N 7.98

Die Analysenergebnisse sind unabhängig vom Verhältnis **15/16**.

Das Intensitätsverhältnis der NMR-Signale von **15/16** liegt bei dem zuvor beschriebenen Ansatz im Bereich 1:2 bis 1:3. Werden die Reaktions- und Destillationsbedingungen variiert (z. B. Pyridin/Dioxan oder Pyridin/Toluol, Destillation über einen Claisenaufsatz oder über eine 20-cm-Füllkörperkolonne), so schwankt das Verhältnis von **15/16** im Bereich 1:2 bis 1:6. Beim Erhitzen solcher Gemische in Pyridin (24 h) erfolgt stets die Gleichgewichtseinstellung beim Verhältnis 1:1.4.

3,5-Dimethyl-3-pyrrolin-2-on (21): 90 g (0.5 mol) des zuvor beschriebenen Destillates (**15/16**) werden mit 1 mol Äthanol (Methanol) vermischt, wobei unter exothermer Reaktion sofort die Alkoholyse der Silylgruppen einsetzt. Nach ca. 12 h werden die leicht flüchtigen Reaktionsprodukte bei $40^\circ\text{C}/12$ Torr abgezogen, worauf der hellgelbe, sirupöse Rückstand (A) im Lauf einiger Tage bei 20°C weitgehend kristallisiert. Durch Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther läßt sich der kristalline Anteil (**21**) weiter reinigen; Ausb. 50–60%.

Das sirupöse Hydrolysegemisch (A) liefert bei $88-91^\circ\text{C}/0.5$ Torr ein farbloses in der Vorlage sofort kristallisierendes Destillat (Ausb. 16–19 g; 30–35%), während im Destillationskolben ca. 35 g eines gelben, nicht destillierbaren Sirups zurückbleiben.

Das Destillat wird aus Essigester/Petroläther unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert, wobei zwei kristalline Fraktionen vom Schmp. $89-91$ und $87-89^\circ\text{C}$ (zusammen ca. 80% des Destillats) sowie eine sirupöse Fraktion (20%) erhalten werden. Nochmaliges Umkristallisieren der 1. Fraktion bringt keine Steigerung des Schmelzpunktes; auch zeigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und DC keine Verunreinigungen.

IR (NaCl) cm^{-1} : 3290 (s), 3130 (m), 1665 (s), 1560 (m), 1220 (m), 1170 (m), 1125 (m), 895 (s), 795 (m), 765 (m), 725 (m), 690 (m). — $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 2. — UV (Dioxan): λ_{max} 229 nm ($\epsilon = 2300$).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ (111.15) Ber. C 64.24 H 8.19 N 12.61 Gef. C 63.97 H 8.03 N 12.83

Das Pyrrolinon **21** vom Schmp. $89-91^\circ\text{C}$ zeigt auf dem Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel mit Fluoreszenz-Indikator) einen Fleck mit R_F 0 in Chloroform/Cyclohexan (1:1) sowie mit R_F 0.20–0.22 in Chloroform/Aceton (9:5). Wird die Lösung von **21** in Dioxan 2 Tage bei 25°C aufbewahrt, so sind zwei Nebenprodukte nachweisbar mit R_F 0 und 0.36 bis 0.39 (Chloroform/Aceton 9:5; Laufstrecke 10–15 cm). Wird als Lösungsmittel für **21** Dioxan/Pyridin (1:1) oder Dioxan/Triäthylamin (1:1) verwendet, so sind beide Nebenprodukte schon nach 12 h nachweisbar. Auch frisch alkoholisiertes Gemisch **15/16** zeigt mit Chloro-

form/Aceton (9:5) zwei Produkte mit R_f 0.20–0.22 und 0.36–0.39. Die Sichtbarmachung der Flecke erfolgte mit UV-Licht sowie mit dem Chlor/*o*-Tolidin-Test²²⁾.

Silylierung von 21

a) 33.5 g (0.3 mol) **21** werden mit 0.35 mol Trimethylchlorsilan in 500 ml trockenem Benzol zum Sieden erhitzt und 0.35 mol Triäthylamin zugetropft. Nach 1 h wird vom Hydrochlorid abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und der Rückstand bei 71–73°C/0.8 Torr destilliert; Ausb. 80%. Das IR-Spektrum des hellgelben Destillats stimmt fast überein mit demjenigen des Reaktionsgemisches aus der Umsetzung von **12** in Pyridin und zeigt auch wieder eine schwache N–H-Bande bei 3280 cm⁻¹. Das ¹H-NMR-Spektrum (Aceton-D₆) zeigt die Signale von **15** und **16** etwa im Intensitätsverhältnis 1:6.

b) 0.5 mol **21** werden in 200 ml Tetrahydrofuran bei 20–25°C 5 Wochen aufbewahrt, wobei nach wenigen Tagen Gelbfärbung eintritt. Anschließend wird mit 0.5 mol Trimethylchlorsilan zum Sieden erhitzt; 0.5 mol Triäthylamin werden zugetropft, nach 1 h wird filtriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Die Destillation des Rückstandes liefert bei 70–74°C/0.7 Torr nur 16 g (18%) eines hellgelben Silylierungsproduktes, während ca. 70 g eines gelben, nicht destillierbaren Sirups im Kolben verbleiben. Das IR-Spektrum des Destillats stimmt weitgehend mit dem des unter a) erhaltenen Destillats überein.

²²⁾ E. Stahl, Dünnschichtchromatographie, 1. Aufl., S. 418 und 701, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962.