

ADDITIONEN AN DIE DREIFACHBINDUNG—XXII¹

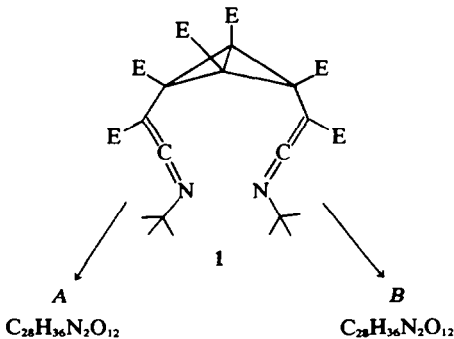
DAS THERMODYNAMISCH KONTROLLIERTE ADDUKT AUS TERT.BUTYLISONITRIL UND ACETYLENDICARBONESTER

H. J. DILLINGER, G. FENGLER, D. SCHUMANN und E. WINTERFELDT*
 Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Universität Hannover und
 dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 19 November 1973; Received in the UK for publication 18 February 1974)

Abstract—The structure of the thermodynamic stable 2:3 adduct from *tert.*butylisocyanide and acetylenedicarboxylate is discussed and it is shown to be formed either from the primary 2:3 adduct with bicyclobutane-structure directly, or from a yellow isomeric compound which results on rearrangement of the bicyclobutane in polar solvents.

In der vorstehenden Arbeit² wird für das bei -20° in Äther sich bildende Primäraddukt aus *tert.*Butylisocyanid und Acetylendicarbonester die Bicyclobutanstruktur **1** vorgeschlagen und es wurde eine Reihe von chemischen Reaktionen dieses Addukts besprochen. Bei diesen Untersuchungen stellte sich heraus, dass **1** instabil ist und bereits beim Stehenlassen in verschiedenen Solventien in zwei isomere, etwas unpolare Folgeprodukte **A** und **B** übergeht, für die durch die analytischen Daten einschliesslich der Massenspektroskopie ebenfalls die Summenformeln $C_{28}H_{36}N_2O_{12}$ gesichert werden konnten.

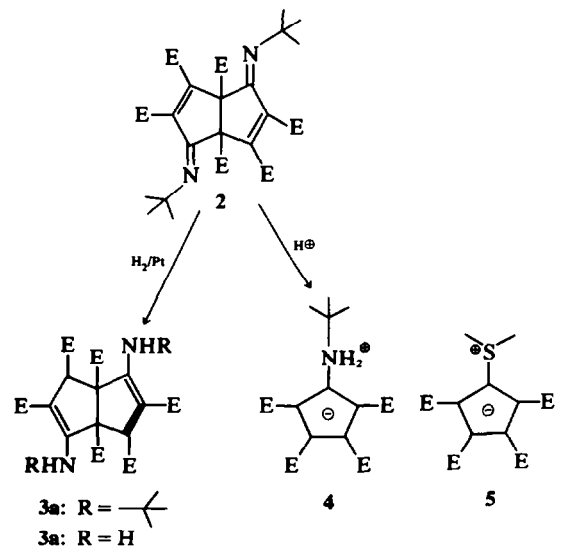


Diese beiden Verbindungen **A** und **B** können auch direkt aus der Additionsreaktion isoliert werden, wenn sie statt bei -20° bei 0° durchgeführt wird. Die Umlagerung von **1** in die gelb gefärbte Verbindung **A** wird zwar in polaren Solventien bevorzugt beobachtet (s. exper. Teil), während **B** sich vorwiegend im unpolaren Solvens bildet, aber da **A** thermisch—z.B. durch Erhitzen in Benzol—in **B** überführbar ist, kann **B** als das thermodynamisch stabile 2:3 Addukt in dieser Serie angesehen werden.

Aus diesem Grunde und weil das Protonenresonanzspektrum von **B** erneut Symmetrie für das Molekül erkennen liess, haben wir zunächst die Strukturermittlung dieser Substanz in Angriff genommen.

Man registriert drei Singulets für jeweils 6 Protonen, woraus hervorgeht, dass jeweils 2 Estergruppen eine identische Umgebung sehen und ein einziges Signal für die 18 Protonen der beiden *tert.*Butylgruppen. Ein UV-Maximum bei $244\text{ m}\mu$ deutet auf sp_2 -hybridisierte Zentren. Die Konstitution **2**, die mit diesen Fakten vereinbar ist, wird durch folgende chemische Untersuchungen gestützt.

Die Hydrierung mit Platin in Eisessig liefert ein Tetrahydroderivat **3** mit einer UV-Absorption, die langwelliger ist als die des Ausgangsmaterials und



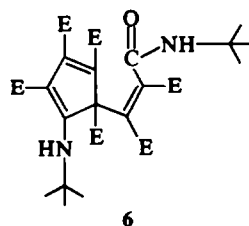
mit einem Maximum bei $305\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 22,200$) dem eines vinylogenen Urethans entspricht, das aufgrund der aus dem Protonenresonanzspektrum hervorgehenden Symmetrie zweimal im Molekül vorliegen muss.

Dieses Resultat ist gut mit dem in 2 angegebenen Chromophor vereinbar, der durch 1,4-Addition des Wasserstoffs das stabile Urethansystem liefert. Auch die neuen auftretenden Resonanzen bei 5.70τ [2] und 2.45τ [2] sind gut mit dieser Struktur vereinbar. Erwartungsgemäss lassen sich die beiden *tert.*Butylgruppen bei der Behandlung mit methanolischer Schwefelsäure unter Erhalt des vinylogenen Urethans abspalten und es resultiert 3a. Die Symmetrie auch dieser Verbindung geht wieder klar aus dem Protonenresonanzspektrum hervor.

Einen wichtigen Hinweis auf die Fünfring-Struktur liefert das polare Produkt der sauren Hydrolyse von 2 in wässrigem Dioxan. Das Hydrolyseprodukt erweist sich aufgrund des charakteristischen UV-Spektrums als das Cyclopentadienat 4. Mit Maxima bei 258 ($\epsilon = 41,000$) und $292\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 14,000$) zeigt es Identität mit dem von Seitz³ dargestellten Ylid 5, das wir nach dieser Vorschrift aus Cyclopentadien und Dichlormaleinsäureanhydrid über mehrere Stufen zum Vergleich präparierten. Auch das Protonenresonanzspektrum mit 2 Signalen für jeweils 6 Esterprotonen, einem Signal für die *tert.*Butylgruppe 8.65τ [9] sowie einem breiten Zweiprotonensignal bei $\tau = 1.05$ ($-\text{N}^{\oplus}\text{H}_2-$) beweist diese Struktur. Schliesslich entsprechen IR-Banden, die in der Verbindung 5 bei 1680 und $1480/\text{cm}^{-1}$ auftreten, in dem isolierten Cyclopentadienat zwei Banden bei 1685 und 1490 cm^{-1} .

Einen Hinweis auf den Verlauf dieser Hydrolyse liefert ein Produkt, das durch sehr viel mildere Verseifung mit feuchtem Eisessig bei Raumtemperatur erhalten wird und sich durch IR-Banden bei 3380 ,

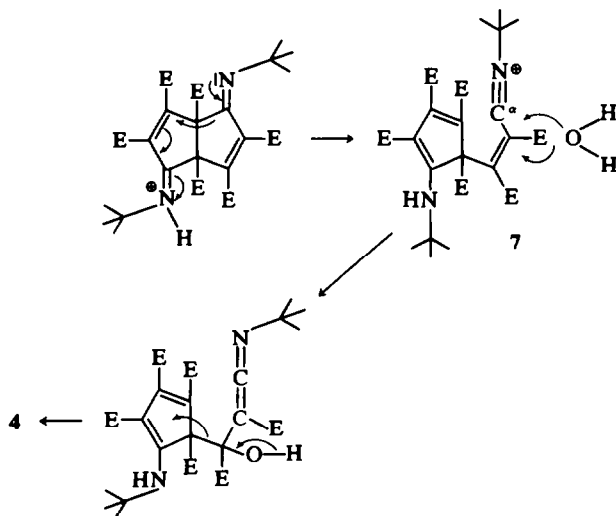
1680 und 1530 cm^{-1} als ein sekundäres Amid zu erkennen gibt. Ebenfalls recht langwellige UV-Absorption mit Maxima bei 387 ($\epsilon = 11,000$) und $287\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 12,600$) entspricht der eines acceptor-donor-substituierten Diens und da einmal aus dem Protonenresonanzspektrum die Unsymmetrie des Moleküls ablesbar ist und zum anderen zwei verschiedene N-H-Resonanzen bei 0.5τ [1] und 2.67τ [1] auftreten, ordnen wir dieser Substanz die Konstitution 6 zu.

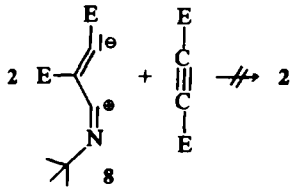


Die Hydrolyse wäre dann so zu verstehen, dass nach Protonierung von 2 die Ringöffnung zum Kation 7 erfolgt, das nun zwei Abreaktionsmöglichkeiten hat. Greift das Nucleophil (H_2O) am α -C-an, so bildet sich das Amid 6. Angriff das γ -C- dagegen, führt zu einem Intermediat, das wegen der aromatischen Resonanzstabilisierung des Cyclopentadienats einer raschen Retroaldolkondensation unterliegen sollte.

Die Struktur von 2 könnte dazu verleiten anzunehmen, dass sich diese Substanz durch doppelte Addition des Primärdipols 8 an Acetylendicarbonester bildet.

Die Tatsache aber, dass die Verbindung aus dem Bicyclobutan 1 bei Raumtemperatur hervorgeht, macht diesen Prozess recht unwahrscheinlich, weil dies den Zerfall von 1 und die gezielte Reorganisation der Bruchstücke erfordern würde.



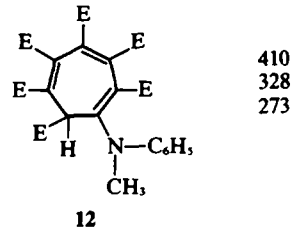
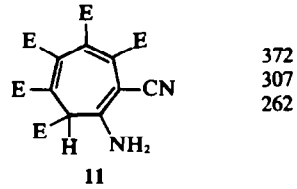
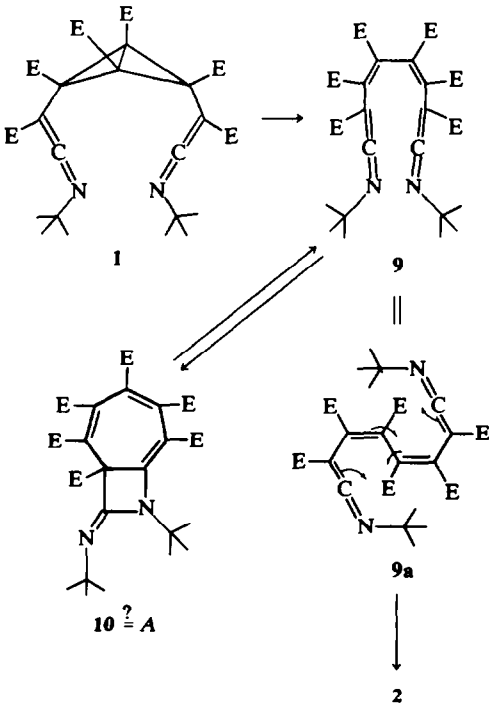


Ohne grosse Schwierigkeiten ist die Bildung von 2 aus 1 zu verstehen, wenn man die Cyclobutan-Butadien-Umlagerung von 1 als auslösende Reaktion annimmt.

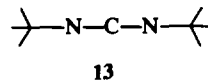
Das ringoffene bis-Ketenimin 9 würde gemäss den in 9a angegebenen Pfeilen zu 2 cyclisieren.

Es wird daher interessant, noch einen Blick auf das eingangs erwähnte gelb gefärbte thermodynamisch instabile Isomere A zu werfen. Aus dem NMR-Spektrum, das Unsymmetrie anzeigt und dem IR-Spektrum, das keine Ketenimin-Absorption aufweist, folgt sofort, dass 9 nicht die Konstitution dieses Produktes ist.

Das typische UV-Spektrum dieser Substanz zeigt jedoch frappierende Ähnlichkeit mit dem aus 1 nach Cyclisierung und anschliessender Bicyclobutan-Butadien-Umlagerung erhaltenen Cycloheptatrienderivat 11.² Es drängt sich daher der Verdacht auf, dass es sich bei dieser Verbindung um das interne Keten-Dimerisierungsprodukt 10 handeln könnte. Obwohl die spektroskopischen Daten dieser Formulierung nicht widersprechen, ist es wegen der Instabilität von 10 schwierig, chemische Belege für diese Annahme beizubringen.



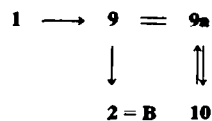
Recht aufschlussreich ist immerhin die Reaktion von A mit N-Methylanilin. Neben der begleitenden Umlagerung in 2, die nicht verwundert, wird die Bildung einer Substanz beobachtet, die nach dem UV-Spektrum (s. 12) den gleichen Chromophor enthält, (Verschiebung durch Phenylrest) und gemäss Bruttoformel ein Mol N-Methylanilin eingebaut hat unter gleichzeitigem Verlust von einem Mol Di-tert-Butylcarbodiimid. Der Verlust dieses Bruchstücks ist nur schwer zu verstehen, wenn nicht auch in der Vorstufe das Strukturelement 13 vorliegen hätte.



Die spektroskopischen und analytischen Daten schliessen jedenfalls die Struktur 12 für dieses Folgeprodukt nicht aus.

Der kinetische und thermodynamische Zusammenhang zwischen dem Primäraddukt 1, dem thermodynamisch stabilen Addukt 2 und der instabilen Zwischenstufe A lässt sich tatsächlich gut verstehen, wenn A als ein Derivat des ringoffenen Diketenimins 9 mit diesem im Gleichgewicht steht.

Die offenbar sehr reaktionsfähige und daher nicht isolierbare Struktur 9 erzeugt demnach irreversibel 2 und reversibel 10, wobei der irreversible Reaktionsakt, wie die Solvensabhängigkeit der Re-



aktion zeigt, in unpolaren Solventien wegen Favorisierung der entsprechenden Konformation dominiert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Spektren wurden in Chloroform bzw. als KBr-Pressling mit dem Perkin-Elmer 457 und die UV-Spektren in Methanol mit dem Beckman DB-GT gemessen. Die Kernresonanzspektren wurden mit dem Varian HA-100 aufgenommen, die elektronisch integrierten Protonenzahlen stehen in Klammern.

Die Massenspektren wurden mit dem CH-5 der Firma Varian MAT bei 70 eV aufgenommen. Für die Chromatographie verwendete man Kieselgel der Akt. -St. II (Korngröße 0,15–0,3 mm), bei der Dünnschichtchromatographie diente das System Methylchlorid/5% Methanol als Laufmittel. Die Schmelzpunkte wurden mit der Kofler-Bank ermittelt. Die Analysen verdanken wir Frau E. Jirotkova im mikroanalytischen Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Technischen Universität Hannover.

Darstellung des gelben Addukts (A)

1025 mg **1** wurden unter Rühren in 25 ml DMSO/5% H₂O gelöst, und die Lösung 13 Tage bei 35°C stehengelassen. Dann wurde das Lösungsmittel im Kugelrohr bei möglichst niedriger Luftbadtemp. abdest. Den Rückstand nahm man in wenig Methanol auf, versetzte die Lösung mit einem Impfkristall, und stellte sie zum Kristallisieren in das Eisfach. Ausb. 593 mg (58%). Aus der Mutterlauge kann man durch Chromatographie an Kieselgel noch weitere Substanz gewinnen. (PÄ/50% Äther). Fp. 148°C; UV (Äther): 268, 300, 375 nm ($\epsilon = 16,000, 7500, 7200$); IR (KBr): 1745, 1730 (Ester) 1610, 1595 (pol. Doppelb.) und 1520 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): τ 6,22, 6,24, 6,27, 6,31, 6,37, (Zus. [18]), 8,53 [9] s, 8,85 [9] s; MS (Hochauflösung): C₂₈H₃₆N₂O₁₂ (Ber.: 592,2268 Gef.: 592,2263); C₂₈H₃₆N₂O₁₂ (Ber.: C, 56,75; H, 6,12; N, 4,73. Gef.: C, 56,83; H, 6,15; N, 4,71).

Darstellung von B (2)

58 mg **A** wurden 6 Stunden bei 110°C in wasserfreiem Benzol im Bombenrohr erhitzt. Nach dem Öffnen wurde filtriert, die benzolische Lösung stark eingengt und mit einem Impfkristall versehen. Es kristallisierten 28 mg **2** spontan aus. Ausb. 48%. Fp.: 191°C; UV (Methanol): 244 nm ($\epsilon = 20,000$); IR (KBr): 1775, 1750, 1660 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): τ 6,22 [6]s, 6,29 [6]s, 6,34 [6]s, 8,80 [18]s; MS (Hochauflösung): C₂₈H₃₆N₂O₁₂ (Ber.: 592,2268; Gef.: 592,2275); C₂₈H₃₆N₂O₁₂ (Ber.: C, 56,75; H, 6,12; N, 4,73; Gef.: C, 56,83; H, 6,13; N, 4,71).

Darstellung von (3):

209 mg **2** wurden in 10 ml Eisessig gelöst, mit 75 mg PtO₂ versetzt und zwei Stunden hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Eindampfen des Filtrats wurde mehrmals mit getrocknetem Methanol und mit Methylchlorid abgeraucht. Aus Methanol/Aceton-Gemisch kristallisierten 96 mg **3** aus, die sich durch Umkristallisieren reinigen liessen.

Fp.: 173°C; UV (Methanol): 305 nm ($\epsilon = 22,200$); IR (KBr): N-H 3440, Ester 1750 vinyloges Urethan 1660, 1630 cm⁻¹; NMR (CDCl₃) τ 2,45 [2] breit, 5,70 [2]s, 6,32 [6]s, 6,33 [6]s, 6,35 [6]s; MS (Hochauflösung) C₂₈H₄₀N₂O₁₂ (Ber.: 596,2581 Gef.: 596,2575); C₂₈H₄₀N₂O₁₂·2H₂O (Ber.: C, 53,16; H, 7,01; N, 4,42. Gef.: C, 53,16; H, 6,98; N, 4,23).

Darstellung von 3a

3a war erhältlich durch Auflösen von **3** in 10 proz. methanol. Schwefelsäure und Stehenlassen über Nacht. Aufarbeitung erfolgte durch Eingießen in NaHCO₃-Lösung. Ausschütteln mit Methylchlorid und Kristallisation. Fp.: 262°C; UV (Methanol): 288 nm ($\epsilon = 22,100$); IR (KBr): N-H 3460, 3340, Ester vinyloges Urethan 1750, 1730, 1685, 1630, 1560 cm⁻¹; NMR (DMSO-d₆): s 2,75 [4] breit, s 5,90 [2]s, 6,44 [6]s, 6,46 [6]s, 6,48 [6]s; C₂₈H₂₄N₂O₁₂ (Ber.: C, 49,50; H, 4,99; N, 5,78; Gef.: C, 48,99; H, 4,98; N, 5,56).

Darstellung des Cyclopentadienats (4)

132 mg **2** wurden in Dioxan/2n HCl (1:1) 24 Stunden bei Raumtemp. gerührt. Nach Zusatz von festem NaHCO₃ wurde i. Vak. eingengt und viele Male mit Methylchlorid extrahiert. Aus der Methylchloridphase liessen sich 48 mg kristallines **4** gewinnen. Umkristallisation aus Aceton/Äther. Fp.: 194°C (Zers.); UV (Methanol) 258, 292 nm ($\epsilon = 41,000, 14,000$); IR (KBr)/ N-H 3140, Ester 1730, 1685, Aromatenbande 1490 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): τ 1,08 [2] breit, 6,19 [6]s, 6,27 [6]s, 8,65 [9]s; MS (Hochauflösung): C₁₇H₂₃NO₈ (Ber.: 369,1423 Gef.: 369,1419); C₁₇H₂₃NO₈ (Ber.: C, 55,28; H, 6,28; N, 3,79. Gef.: C, 55,33; H, 6,48; N, 3,62).

Hydrolyse zu 6

80 mg **2** wurden in feuchtem Eisessig eine Woche gerührt. Nach Eindampfen erfolgte zwecks Abtrennung vom Ausgangsmaterial Chromatographie an Kieselgel. Aus der Fraktion PÄ/80% Äther liess sich **6** durch Kristallisation gewinnen. Fp.: 183°C; UV (Äther) 212, 287, 387 nm ($\epsilon = 18,500, 12,000, 11,000$); IR (KBr): N-H 3380, Ester ges. und unges. 1760, 1710, Amid 1680, 1530 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): τ 0,5 [1] breit s, 2,67 [1] breit s, 6,14 [3]s, 6,25 [3]s, 6,31 [3]s, 6,36 [9]s, 8,63 [9]s, 8,56 [9]s; MS (Hochauflösung): C₂₈H₃₈N₂O₁₃ (Ber.: 610,1798, Gef.: 610,1769); C₂₈H₃₈N₂O₁₃·1 H₂O (Ber.: C, 53,50; H, 6,41; N, 4,45. Gef.: C, 53,56; H, 6,66; N, 4,47).

Reaktion von A mit Methylanilin

500 mg **A** wurden in 50 ml frisch dest. Methylanilin aufgelöst und 24 Stunden bei 100°C gerührt. Nach Abdest. des Methylanilins i. Hochvak. (110°C) wurde der Rückstand in wenig Aceton gerade gelöst und Äther zugegeben. Die ausgefallenen Rohkristalle mussten chromatographiert werden. (Kieselgel, Akt. St. ii). Während aus der Fraktion PÄ/40% Äther 114 mg **2** auskristallisierten, liessen sich aus der Ätherfraktion 91 mg **12** gewinnen. Fp.: 206°C; UV (Methanol): 226, 273, 328, 410 nm ($\epsilon = 15,600, 15,100, 9,800, 11,400$); IR (KBr): Ester 1750, 1710 vinyloges Urethan 1595, 1550 cm⁻¹; NMR (CDCl₃): τ 2,67 [5]m, 4,62 [1]s, 6,17 [3]s, 6,26 [3]s, 6,32s und 6,34s (zus. [9]) 6,51 [3]s, 6,75 [3]s; C₂₈H₃₇NO₁₂ (Ber.: C, 57,25; H, 4,99; N, 2,57. (Gef.: C57,07, H, 4,22, N, 2,43).

Danksagungs—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Finanzierung dieses Vorhabens. Herrn Prof Dr K. Ley von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, sind wir für die grosszügige Überlassung von *tert.*-Butylisonitril sehr dankbar.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹XX. Mitteil. S. Blechert, R. Gericke und E. Winterfeldt, *Chem. Ber.* **106**, 368 (1973)
- ²H. J. Dillinger, G. Fengler, D. Schumann und E. Winterfeldt, *Tetrahedron*, **30**, 2557 (1974)
- ³a G. Seitz, *Angew. Chem.* **78**, 680 (1966); ^bG. Seitz, *Chem. Ber.* **101**, 585 (1968)