

Die Struktur (1) wurde durch Röntgenanalyse bestätigt [3]. Die Verbindung kristallisiert in violetten Nadeln, $F_p = 234^\circ\text{C}$ (Zers.), λ_{\max} (in Methanol) = 241 m μ ($\log \epsilon = 4,38$), 320 m μ (3,95), 480 m μ (4,44). Das Dipolmoment in Benzol bei 25°C beträgt 5,20 D. Es spricht für eine beträchtliche π -Elektronenverschiebung aus dem siebengliedrigen in den fünfgliedrigen Ring und damit für eine stark polare Struktur. Substriert man die Dipolmomente der vier Chloratome (-1,1D) [4], so erhält man für 7,8-Benzosesquifulvalen (2) ein Dipolmoment von 4,1 D. Dieses theoretische Dipolmoment ist das größte bisher für Kohlenwasserstoffe ermittelte.

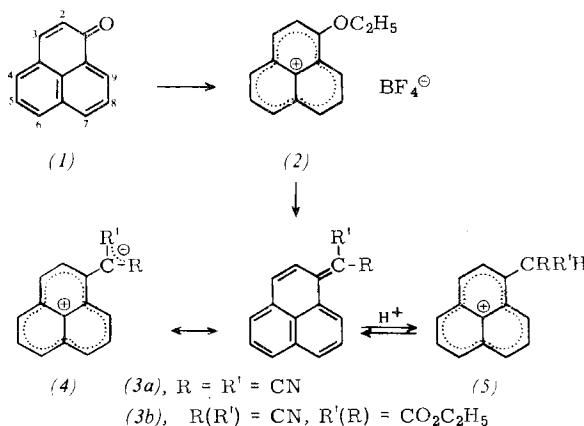
Eingegangen am 15. Dezember 1964 [Z 903]

[1] Tohoku Local Meeting of the Chemical Society of Japan (Morioka), am 24. September 1964.

[2] Y. Kitahara, I. Murata, M. Funamizu u. T. Asano, Bull. chem. Soc. Japan 37, 1399 (1964).

[3] Y. Ogawa, T. Ashida, Y. Sasada u. M. Kakudo, unveröffentlichte Versuche.

[4] Dieser Wert ergibt sich aus dem Dipolmoment von Cyclopentadien ($\mu_{\text{gef}} = 0,45$ D) und dessen Tetrachlorderivat ($\mu_{\text{gef}} = 1,55$ D).



m μ ; in Acetonitril = 482 ($\epsilon = 11900$); in Äthanol = 492 (11400). Verglichen mit (3a) ist (3b) eine stärkere Base, in CF_3COOH liegt das Gleichgewicht (3) \rightleftharpoons (5) weitgehend auf Seiten der konjuguierten Säure (5) [UV-Spektrum].

2. In sehr mäßigen Ausbeuten sind (3a) und (3b) auch durch direkte Kondensation von (1) mit Malonsäuredinitril bzw. Cyanessigester in Essigsäureanhydrid bei 100°C zugänglich. Die aus den NMR-Daten abgeschätzte Verteilung der π -Elektronendichte in (3a) und (3b) weist auf eine Polarisierung der Moleküle im Sinne von (4) hin.

Eingegangen am 14. Januar [Z 909]

[1] G. Lock u. G. Gergely, Chem. Ber. 77, 461 (1944).

[2] K. Hafner, H. W. Riedel u. H. Danielisz, Angew. Chem. 75, 344 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 215 (1963); H. Prinzbach, Habilitationsschrift, Universität Freiburg, 1962.

[3] E. D. Bergmann u. I. Agranal, J. Amer. chem. Soc. 86, 3587 (1964); A. S. Kende u. P. T. Izzo, ibid. 86, 3587 (1964).

Synthese von Dicyanmethylen- und Äthoxycarbonylcyanmethylen-phenalen

Von Doz. Dr. H. Prinzbach und
Dipl.-Chem. V. Freudenberger

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Methylen-phenalen (3), $R = R' = H$ („Phenafulven“), ist gleich seinen Vinylogenen Heptafulven und Triafulven dadurch ausgezeichnet, daß der dipolare Grenzstruktur (4) bei der quantenmechanischen Beschreibung des Grundzustandes Gewicht zugemessen wird. Erste stabile Derivate von (3) haben wir auf zwei Wegen synthetisiert:

1. Phenalen-1-on (1) [1] wird in CH_2Cl_2 bei 40°C mit der äquimolaren Menge Triäthyloxoniumfluoroborat in 80–90-proz. Ausbeute zum Äthyloxoniumfluoroborat (2) alkyliert, $F_p = 170$ – 171°C (Zers.); λ_{\max} in $CH_3CN = 408$ m μ ($\epsilon = 14400$); NMR in CH_3NO_2 : 8,18 τ [T; CH_3]; 5,0 [Q; CH_2]; 2,30 [H(2); D; J 23 = 9,3 Hz]; 2,1–1,0 [H(3)–H(8); M]; 0,96 [H(9); Q; J 98 = 7,5 Hz]; die UV- und NMR-Spektren entsprechen weitgehend denen des in CF_3COOH protonierten (1). Unter Eliminierung von Äthanol setzt sich (2) mit dem Natriumsalz des Malonsäuredinitrils oder des Cyanessigesters in Tetrahydrofuran bei 20°C zu (3a) bzw. (3b) um.

(3a): violette Nadeln, $F_p = 236^\circ\text{C}$, IR: $\nu_{C=C}$ bei 1577, 1626 cm $^{-1}$; $\nu_{C\equiv N}$ bei 2208 cm $^{-1}$; NMR in $[D_6]$ -Dimethylsulfoxid: 2,64 τ [H(2); D; J 23 = 9,0 Hz]; 2,3–1,5 [H(3)–H(8); M]; 0,78 [H(9); Q; J 98 = 7,5 Hz]; λ_{\max} in Isooctan = 451 m μ , in Acetonitril = 472 ($\epsilon = 18800$), in Äthanol

Thermische Spaltung von Cycloalkylestern zu Cycloalkanonen

Von Ing. Hansdieter Hofmann [*]

Forschungslaboratorien der H. J. Zimmer AG., Frankfurt/Main

Cycloalkylester werden bei 330 – 450°C an dehydrierend wirkenden Katalysatoren in guter Ausbeute zu den entsprechenden Cycloalkanonen gespalten. Als Nebenprodukte entstehen Cycloalkanole und Cycloalkene. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird überwiegend vom Acylrest bestimmt und nimmt in folgender Reihe ab:

Formyl \gg Acetyl $>$ Propionyl $>$ Butyryl, Valeryl

Cycloalkylester	Temp. [°C]	Umsatz [%]	Cycloalkanon (Ausb. [%])	Cycloalkan (Ausb. [%])
Cyclopentylacetat	400	76,1	Cyclopentanone (65,5)	Cyclopenten ([a])
Cyclohexylformiat	400	99,7	Cyclohexanone (77,4)	Cyclohexen (0,8)
Cyclohexylacetat	400	82,6	Cyclohexanone (50,3)	Cyclohexen (20,8)
Cyclohexylvaleriat	420	76,6	Cyclohexanone (42,9)	Cyclohexen (50,7)
Cyclohexylacetat	410	94,6	Cyclohexanone (49,2)	Cyclohepten (33)
Cyclododecylformiat	420	97,2	Cyclododecanone (71,6)	Cyclododecen ([a])
Cyclohexylformiat [b]	400	100	Cyclohexanone (Spuren)	Cyclohexen (97,3)
Cyclohexylformiat [c]	410	5		Cyclohexen (2,5)

[a] Ausbeute nicht bestimmt.

[b] Katalysator: γ -Al₂O₃.

[c] Katalysator: Glas-Raschigringe.

= 476 (19000). Wie die NMR- und UV-Spektren zeigen, wird (3a) in Analogie zum 8,8-Dicyanheptafulven [2] und zu den 4,4-Dicyantriafulvenen [3] in CF_3COOH nicht nachweisbar protoniert.

(3b) (als Isomerengemisch, ca. 1:1): dunkelrote Nadeln, $F_p = 135$ – 137°C ; IR: $\nu_{C=C}$ bei 1570, 1626 cm $^{-1}$; $\nu_{C\equiv N}$ bei 1695 cm $^{-1}$; $\nu_{C\equiv N}$ bei 2193 cm $^{-1}$; NMR in $CDCl_3$: 8,59; 8,53 τ [T; CH_3]; 5,89; 5,65 [Q; CH_2]; 2,9–1,9 [H(2)–H(8); M]; 0,76 [H(9); D; J 98 = 7,5 Hz]; λ_{\max} in Isooctan = 463

Mit Wasserstoff als „Kreisgas“ ist die Ausbeute an Cycloalkanon um 8–20 % höher. Als Katalysator wurde Zinkoxyd mit 6,7 % CaO, 4,5 % Al₂O₃ und 1,6 % Cr₂O₃ verwendet.

[*] Unter Mitarbeit von G. Forberger, St. Janacek u. F. Langohr.