

Die Struktur (1) wurde durch Röntgenanalyse bestätigt [3]. Die Verbindung kristallisiert in violetten Nadeln,  $F_p = 234^\circ\text{C}$  (Zers.),  $\lambda_{\text{max}}$  (in Methanol) = 241 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 4,38$ ), 320 m $\mu$  (3,95), 480 m $\mu$  (4,44). Das Dipolmoment in Benzol bei  $25^\circ\text{C}$  beträgt 5,20 D. Es spricht für eine beträchtliche  $\pi$ -Elektronenverschiebung aus dem siebengliedrigen in den fünfgliedrigen Ring und damit für eine stark polare Struktur. Substrahiert man die Dipolmomente der vier Chloratome ( $-1,1\text{D}$ ) [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 ( $\mu_{\text{gef}} = 0,45\text{ D}$ ) und dessen Tetrachlorderivat ( $\mu_{\text{gef}} = 1,55\text{ D}$ ).

### Synthese von Dicyanmethylen- und Äthoxycarbonylcyanmethylen-phenalen

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

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/BrsG.

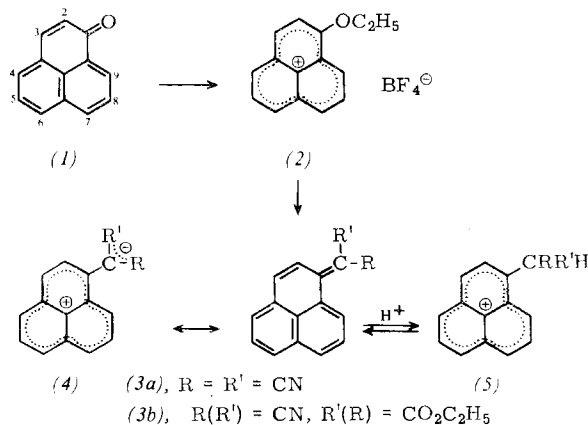
Methylen-phenalen (3),  $R = R' = \text{H}$  („Phenafulven“), ist gleich seinen Vinylogen Heptafulven und Triäfulven dadurch ausgezeichnet, daß der dipolaren Grenzstruktur (4) bei der quantenmechanischen Beschreibung des Grundzustandes Gewicht zugemessen wird. Erste stabile Derivate von (3) haben wir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

1. Phenalen-1-on (1) [1] wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $40^\circ\text{C}$  mit der äquimolaren Menge Triäthylxoniumfluoroborat (2) alkyliert,  $F_p = 170\text{--}171^\circ\text{C}$  (Zers.);  $\lambda_{\text{max}}$  in  $\text{CH}_3\text{CN} = 408\text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 14400$ ); NMR in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ : 8,18  $\tau$  [T;  $\text{CH}_3$ ]; 5,0 [Q;  $\text{CH}_2$ ]; 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  $\text{CF}_3\text{COOH}$  protonierten (1). Unter Eliminierung von Äthanol setzt sich (2) mit dem Natriumsalz des Malonsäuredinitrils oder des Cyanessigesters in Tetrahydrofuran bei  $20^\circ\text{C}$  zu (3a) bzw. (3b) um.

(3a): violettrote Nadeln,  $F_p = 236^\circ\text{C}$ , IR:  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  bei 1577, 1626  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  bei 2208  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR in  $[\text{D}_6]\text{-Dime-thylsulfoxid}$ : 2,64  $\tau$  [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];  $\lambda_{\text{max}}$  in Isooctan = 451 m $\mu$ , in Acetonitril = 472 ( $\epsilon = 18800$ ), in Äthanol

= 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  $\text{CF}_3\text{COOH}$  nicht nachweisbar protoniert.

(3b) (als Isomerenmisch, ca. 1:1): dunkelrote Nadeln,  $F_p = 135\text{--}137^\circ\text{C}$ ; IR:  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  bei 1570, 1626  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  bei 1695  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  bei 2193  $\text{cm}^{-1}$ ; NMR in  $\text{CDCl}_3$ : 8,59; 8,53  $\tau$  [T;  $\text{CH}_3$ ]; 5,89; 5,65 [Q;  $\text{CH}_2$ ]; 2,9–1,9 [H(2)–H(8); M]; 0,76 [H(9); D; J 98 = 7,5 Hz];  $\lambda_{\text{max}}$  in Isooctan = 463



m $\mu$ ; in Acetonitril = 482 ( $\epsilon = 11900$ ); in Äthanol = 492 (11400). Verglichen mit (3a) ist (3b) eine stärkere Base, in  $\text{CF}_3\text{COOH}$  liegt das Gleichgewicht (3)  $\rightleftharpoons$  (5) weitgehend auf Seiten der konjugierten 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  $100^\circ\text{C}$  zugänglich. Die aus den NMR-Daten abgeschätzte Verteilung der  $\pi$ -Elektronendichte in (3a) und (3b) weist auf eine Polarisierung der Molekeln 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. Agranat, J. Amer. chem. Soc. 86, 3587 (1964); A. S. Kende u. P. T. Izzo, ibid. 86, 3587 (1964).

### Thermische Spaltung von Cycloalkylestern zu Cycloalkanonen

Von Ing. Hansdieter Hofmann [\*]

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

Cycloalkylester werden bei  $330\text{--}450^\circ\text{C}$  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. [ $^\circ\text{C}$ ]	Umsatz [%]	Cycloalkanon (Ausb. [%])	Cycloalkan (Ausb. [%])
Cyclopentylacetat	400	76,1	Cyclopentanon (65,5)	Cyclopenten (1a)
Cyclohexylformiat	400	99,7	Cyclohexanon (77,4)	Cyclohexen (0,8)
Cyclohexylacetat	400	82,6	Cyclohexanon (50,3)	Cyclohexen (20,8)
Cyclohexylvaleriat	420	76,6	Cyclohexanon (42,9)	Cyclohexen (50,7)
Cycloheptylacetat	410	94,6	Cycloheptanon (49,2)	Cyclohepten (33)
Cyclododecylformiat	420	97,2	Cyclododecanon (71,6)	Cyclododecen (1a)
Cyclohexylformiat [b]	400	100	Cyclohexanon (Spuren)	Cyclohexen (97,3)
Cyclohexylformiat [c]	410	5		Cyclohexen (2,5)

[a] Ausbeute nicht bestimmt.

[b] Katalysator:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

[c] Katalysator: Glas-Raschigringe.

Mit Wasserstoff als „Kreisgas“ ist die Ausbeute an Cycloalkanon um 8–20 % höher. Als Katalysator wurde Zinkoxyd mit 6,7 %  $\text{CaO}$ , 4,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 1,6 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  verwendet.

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