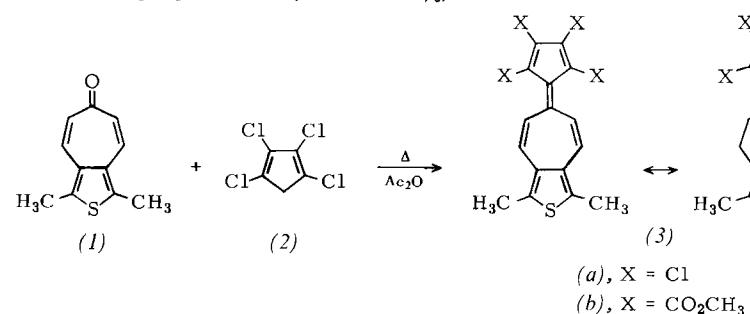


Kondensationsreaktionen mit 1,3-Dimethyl-6H-cyclohepta[c]thiophen-6-on^[1,2]

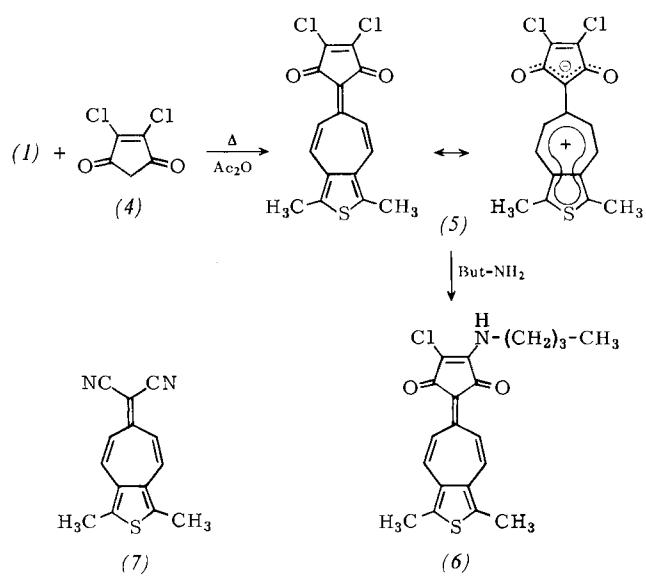
Von Gunther Seitz und Heinrich Mönnighoff^[*]

Nach der Anhydridmethode^[3] gelangen uns erstmalig Kondensationsreaktionen aktiver Methylenverbindungen mit 1,3-Dimethyl-6H-cyclohepta[c]thiophen-6-on (1)^[4].

Beim Erhitzen von (1) mit Tetrachlorcyclopentadien (2) in Acetanhydrid entsteht das potentiell dipolare 6π-10π-System (3a), X = Cl, Fp > 340 °C (Ausbeute 35 %) in Form brauner Kristalle, mit Cyclopentadien-1,2,3,4,5-pentacarbonsäure-pentamethylester^[5] das in permanganatfarbenen Nadeln kristallisierende, metallisch glänzende (3b), X = CO₂CH₃, Fp > 340 °C (Ausbeute 48 %).



Ausgehend vom 4,5-Dichlorcyclopenten-1,3-dion (4)^[6] ließ sich auf gleichem Wege das ockerfarbene Heterosquifulfalen-chinon (5) gewinnen, Fp > 305 °C, Zers. (Ausbeute 43 %), das wir zur Charakterisierung mit Butylamin in das besser lösliche Derivat (6) überführten, Fp = 232 °C, Zers. (Ausbeute 76 %).



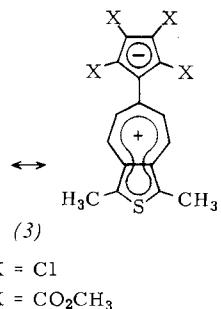
Die Umsetzung von (1) mit Malondinitril führt zu dem orangegelben Kondensationsprodukt (7), Fp > 330 °C, Zers. (Ausbeute 24 %).

Die neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten charakterisiert. Von (3a) und (5) konnten infolge der geringen Löslichkeit auch nach dem Cat-Verfahren keine brauchbaren NMR-Spektren erhalten werden^[7]. Charakteristisch für die NMR-Spektren der Verbindungen (3b) und (7) ist ein AB-Quartett (J = 12.5 Hz) der vier Siebenringprotonen, deren Resonanzlage weitgehend durch anisotrope Einflüsse der Substituenten bestimmt wird und daher keine Aussagen über die Polarität des Grundzustandes erlaubt. In (6) sind H-5 und H-7 magnetisch nicht äquivalent, sie werden als Multiplets registriert, zentriert bei 8.12 und 8.45 ppm, während das Multiplett für H-4 und H-8 erst bei 7.03 ppm erscheint.

Die IR-Spektren sind durch eine intensive Bande im Bereich um 1610/cm gekennzeichnet, die einer ν_{C=C}-Schwingung zuzuordnen ist.

Das Elektronenspektrum von (3a) gleicht im Habitus dem des iso-π-elektronischen 7-(Tetrachlorcyclopentadienyliden)-7H-benzocyclohepten^[8], das längstwellige Maximum ist jedoch um 20 nm bathochrom verschoben. Die aus den Elektronenspektren für alle Verbindungen ermittelte positive Solvatochromie spricht für eine hohe Beteiligung der unpolaren Grenzformel am Grundzustand. Die Lage der Nitrilbande im IR-Spektrum von (7) bei 2217 cm⁻¹, die im Vergleich zu der des 8,8-Dicyanoheptafulvens^[9] um 12 cm⁻¹ kürzerwellig ist, bestätigt dies.

Eingegangen am 9. Februar 1970,
ergänzt am 8. September 1970 [Z 287]



[*] Priv.-Doz. Dr. G. Seitz und H. Mönnighoff
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 6

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] 7. Mitteilung über Cyclopentadienylidene. — 6. Mitteilung:
G. Seitz u. H. Mönnighoff, Liebigs Ann. Chem. 732, 131 (1970).

[3] G. Seitz, Angew. Chem. 81, 518 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 478 (1969).

[4] A. A. Ginesina, L. N. Kivokurtseva u. A. V. El'tsov, Zh. Org. Khim. 5, 570 (1969); H. Mönnighoff, Dissertation, Universität Marburg, voraussichtlich 1971.

[5] E. LeGoff u. R. B. LaCount, J. org. Chem. 29, 423 (1964).

[6] A. Roedig u. L. Hörmig, Chem. Ber. 88, 2003 (1955).

[7] Den Herren Dr. H. Feltkamp und Dr. D. Wendisch, Farbenfabriken Bayer, danken wir für Kernresonanzmessungen nach dem Cat-Verfahren.

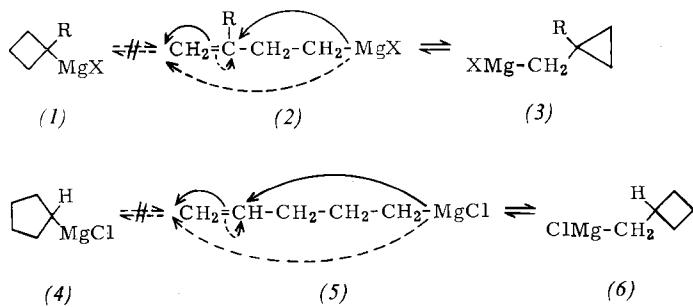
[8] Y. Kitahara, I. Murata u. S. Katagiri, Angew. Chem. 77, 345 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 353 (1965); Tetrahedron 23, 3613 (1967).

[9] T. Nozoe, T. Mukai, K. Osaka u. N. Shishido, Bull. Chem. Soc. Japan 34, 1384 (1961).

Ringverengung bei der Umlagerung von 3-Cyclohexenyl-Grignardverbindungen^[**]

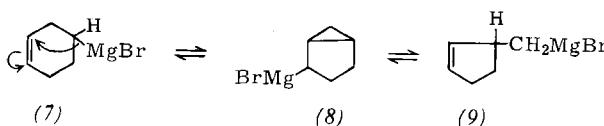
Von Adalbert Maercker und Reinhart Geuß^[*]

Bei Umlagerungen von Homoallyl-Anionen sind im Gegensatz zu Umlagerungen, die über Carboniumionen verlaufen, niemals Cyclobutanderivate im Gleichgewicht beobachtet worden^[1]. Selbst mit einer Phenylgruppe in 3-Stellung zum



Metall [(2), R = C₆H₅] konnte (1) im Gleichgewicht ausgeschlossen werden [2]. Auch die höheren Homologen der Allylcarbinyl-Grignardverbindung (2), R = H, befinden sich nur mit dem kleineren Ring, d. h. zum Beispiel (5) nur mit (6), im Gleichgewicht [3], obwohl (4) eine um etwa 20 kcal/mol geringere Ringspannung erwarten lässt.

Wird die Doppelbindung in einen sechsgliedrigen Ring eingebaut (7), so muß bei einer Umlagerung sowohl der kleinere Ring als auch gleichzeitig der größere Ring gebildet werden (8).



Die Lösung von 3-Cyclohexenylmagnesiumbromid (7) in Diäthyläther oder THF ist bei Raumtemperatur tagelang stabil. Erhitzt man die Lösung einige Stunden auf 80 °C, so bildet sich (NMR-spektroskopisch anhand des α -Protонendoublets jenseits von TMS nachgewiesen) das 2-Cyclopentenylmethylmagnesiumbromid (9), das nur über die Bicyclo[3.1.0]hexan-Zwischenstufe (8) entstehen kann, die sich aber im Gleichgewicht NMR-spektroskopisch nicht nachweisen lässt. Der Versuch, (8) auf unabhängigem Wege in Diäthyläther zu synthetisieren, führte zu (9) und (7) im Verhältnis 5:1.

Die Gleichgewichtskonstante des Gleichgewichts (7) \rightleftharpoons (9) wurde NMR-spektroskopisch und durch Carboxylierung der Produkte ermittelt. Sie ist von der Konzentration und dem Lösungsmittel abhängig und liegt z.B. in einer 1.3 (0.7) M ätherischen Lösung bei 8.08 ± 0.12 (9.26 ± 0.11). Aus ihr lässt sich der Energieunterschied ΔG der beiden Grignardverbindungen berechnen. Danach ist (9) um 1.46 (1.55) kcal/mol stabiler als (7) — trotz der höheren Ringspannung^[4]. Die treibende Kraft für die Ringverengung

dürfte im Energiegewinn beim Übergang des sekundären Carbanions in das primäre Carbanion zu suchen sein.

Mit Hilfe des Gleichgewichtes (7) \rightleftharpoons (9)^[5] läßt sich daher der Stabilitätsunterschied zwischen primären und sekundären Grignardverbindungen abschätzen. Da die Gleichgewichtskonstante zwischen 80 und 120 °C von der Temperatur unabhängig gefunden wurde, dürfte dieser Stabilitätsunterschied gerade in der Größenordnung der Ringspannungsendifferenz liegen, so daß für die Reaktion $\Delta H = 0$ wird.

Eingegangen am 11. September 1970 [Z 289]

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Maercker und Dipl.-Chem. R. Geuß
Institut für Organische Chemie der Universität
852 Erlangen, Henkestraße 42

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] M. E. H. Howden, A. Maercker, J. Burdon u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 88, 1732 (1966); Übersicht in D. J. Cram: Fundamentals of Carbanion Chemistry. Academic Press, New York 1965, Kapitel 6.

[2] A. Maercker u. K. Weber, Angew. Chem. 81, 931 (1969);
Angew. Chem. internat. Edit. 8, 912 (1969).

[3] a) *E. A. Hill, H. G. Richey, Jr. u. T. C. Rees, J. org. Chemistry* 28, 2161 (1963); b) *H. G. Richey, Jr. u. T. C. Rees, Tetrahedron Letters* 1966, 4297.

[4] Für Cyclohexen und 3-Methylcyclopenten ergibt sich aus den Verbrennungswärmern eine Ringspannungsdifferenz von 3.6 kcal/mol: A. Labbauf u. F. D. Rossini, J. physic. Chem. 65, 476 (1961).

[5] Normalerweise liegen die Gleichgewichte zwischen primären und sekundären Carbanionen wegen der relativ großen Energiedifferenz so extrem auf einer Seite, daß die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten Schwierigkeiten bereitet [3a]; vgl. auch D. E. Applequist u. D. F. O'Brien, J. Amer. chem. Soc. 85, 743 (1963); R. E. Dessy, W. Kitching, T. Psarras, R. Salinger, A. Chen u. T. Chivers, ibid. 88, 460 (1966).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Ergebnisse von Allelektronen-Rechnungen an Lithiumcyanid und Formamid

Von Børge Bak [*]

Allelektronen-Rechnungen sind für Lithiumcyanid (LiCN), Lithiumisocyanid (LiNC) und Formamid (HCONH_2) unter Verwendung linearer Kombinationen von Atomorbitalen (LCAO) vom Gauß-Typ ausgeführt worden. (l, m, n) (q) bedeutet: l Gauß-Funktionen (G.F.) mit s-Symmetrie (Kugelsymmetrie), m G.F. mit p-Symmetrie ($\equiv m$ vom p_x -, m vom p_y - und m vom p_z -Typ), n G.F. mit d-Symmetrie für jedes „schwere“ Atom, und q G.F. mit s-Symmetrie für jedes H-Atom.

Für LiCN und LiNC wurden die Basissätze (7,3,0) und (11,7,0) sukzessive benutzt. Da von diesen Spezies noch keine Daten für die Dampfphase vorliegen, sind die berechneten Eigenschaften als Voraussagen künftiger experimenteller Befunde zu werten.

Unabhängig vom Basissatz lassen sich für LiCN und LiNC die Dipolmomente zu 3.7 „atomaren Einheiten“ (a.E.) (≈ 9 D) bzw. 3.4 a.E. vorhersagen. Bei beiden Spezies beträgt der berechnete C≡N-Abstand 2.19 a.E. (1.15 Å). Der Li—C-Abstand (in LiCN) ergibt sich zu 3.63 a.E. (1.91 Å), der Li—N-Abstand (in LiNC) zu 3.33 a.E. (1.75 Å). Gasförmiges LiNC soll um 0.014 a.E. (10 kcal/mol) stabiler sein als LiCN im hypothetischen schwingungslosen Zustand. Die errechnete Nullpunktenergiedifferenz liegt in der Größenordnung von 0.3 kcal/mol zugunsten von LiCN. Die vorausgesagten Normalschwingungsfrequenzen v_3 (C≡N-Streckschwingung), v_2 (Knickschwingung) und v_1 betragen

(für Li = ${}^6\text{Li}$): 2375 bzw. 2367, nicht berechnet bzw. 250, 670 bzw. 785 cm^{-1} für LiCN bzw. LiNC^[1].

Die Basissätze (11,7,0)(5) und (11,7,6)(5) wurden sukzessive für Formamid^[2] benutzt, um die experimentell festgestellten Eigenschaften a–d wiederzugeben:

- a) Die Amid-Wasserstoffatome liegen etwas außerhalb der HCON-Ebene.

b) das gemessene Dipolmoment beträgt 3.6 D.

c) Bei der inneren Rotation um die C=N-Bindung ist eine Energieschwelle von 20 kcal/mol zu überwinden.

d) Die gemessenen Quadrupol-Kopplungskonstanten für den Stickstoff, χ_a , χ_b und χ_c , betragen 1.9, 1.7 bzw. -3.6 MHz.

Nach der qualitativen Valenztheorie würde man erwarten, daß

- e) die C=N-Bindung ihren „Doppelbindungscharakter“ verlieren muß, wenn die NH₂-Gruppe um 90° aus ihrer Position im Grundzustand herausgedreht wird, was sich als Verlängerung der verdrillten Bindung bemerkbar macht.

Der (11,7,0)(5)-Basissatz gab die Eigenschaften b-e befriedigend wieder, nicht aber a. Mit dem (11,7,6)(5)-Satz fanden wir, daß nicht-planares Formamid ungefähr 0.1 kcal/mol stabiler ist als planares. Der gemessene Wert be-

[*] Prof. Dr. Børge Bak
Institut für Physikalische Chemie der Universität

23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

[2] B. Bak, D. Christensen u. R. Kortzeborn, J. Chem. Phys., im Druck.