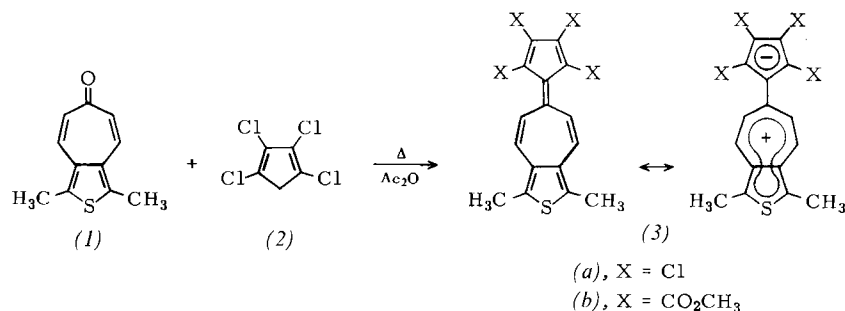


Kondensationsreaktionen mit 1,3-Dimethyl-6*H*-cyclohepta[c]thiophen-6-on^[1,2]

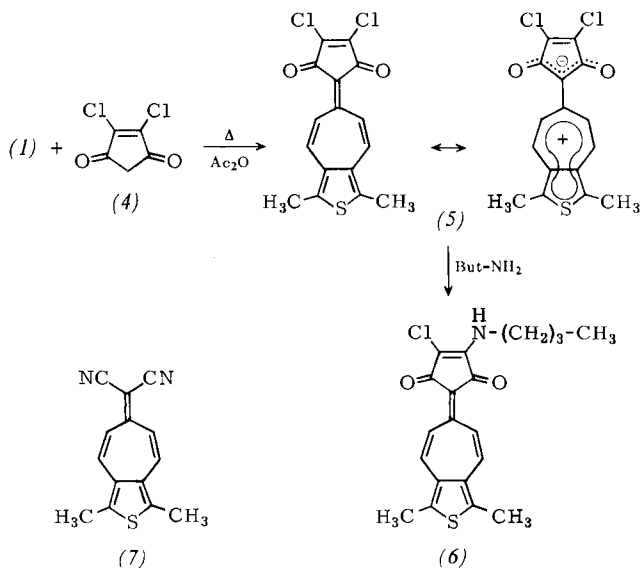
Von Gunther Seitz und Heinrich Mönnighoff^[*]

Nach der Anhydridmethode^[3] gelangen uns erstmalig Kondensationsreaktionen aktiver Methylenverbindungen mit 1,3-Dimethyl-6*H*-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 braunroter 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 Heterosquiffulalen-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 mitbestimmt 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 Multipletts 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)-7*H*-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. Hörnig, Chem. Ber. 88, 2003 (1955).

[7] Den Herren Dr. H. Felkamp 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

