

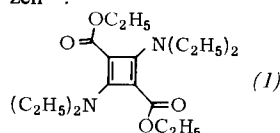
- [58] O. Sciacovelli, W. v. Philipsborn, C. Amith u. D. Ginsburg, *Tetrahedron* 26, 4589 (1970).
- [59] F. W. van Deursen u. A. C. Udding, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 87, 1243 (1968); F. W. van Deursen, *Org. Magn. Res.* 3, 221 (1971).
- [60] D. H. R. Barton, P. N. Jenkins, R. Letcher u. D. A. Widdowson, *Chem. Commun.* 1970, 391.
- [61] R. Burton, L. D. Hall u. P. R. Steiner, *Can. J. Chem.* 48, 2679 (1970); G. W. M. Grant u. L. D. Hall, *ibid.* 48, 3537 (1970).
- [62] E. B. Baker, *J. Chem. Phys.* 45, 609 (1966).
- [63] F. W. Wehrli u. W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 52, 1749 (1969).
- [63a] R. Burton, L. D. Hall u. P. R. Steiner, *Can. J. Chem.* 49, 588 (1971).
- [64] D. Ziessow u. E. Lippert, *J. Mol. Struct.* 1968, 248; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 74, 335, 568 (1970).
- [65] J. A. Feretti u. R. Freeman, *J. Chem. Phys.* 44, 2054 (1966).
- [66] H. C. Torrey, *Phys. Rev.* 76, 1059 (1949).
- [67] H. C. Torrey, *Phys. Rev.* 92, 962 (1953).
- [68] I. Solomon, *Phys. Rev.* 99, 559 (1955).
- [69] R. Kaiser, *J. Chem. Phys.* 42, 1838 (1965).
- [70] I. Solomon u. N. Bloembergen, *J. Chem. Phys.* 25, 261 (1956).
- [71] F. A. L. Anet u. A. J. R. Bourn, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 5250 (1965).
- [72] J. C. Noulis, G. van Binst u. R. H. Martin, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4065.
- [73] G. Moreau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 1770.
- [74] J. C. Noulis, P. Wollast, J. C. Braekman, G. van Binst, J. Pecher u. R. H. Martin, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2731; G. R. Newkome u. N. S. Bhacca, *Chem. Commun.* 1969, 385.
- [75] R. A. Bell u. J. K. Saunders, *Can. J. Chem.* 46, 3421 (1968).
- [76] A. R. Battersby, E. S. Hall u. R. Southgate, *J. Chem. Soc. C* 1969, 721; Y. Ishizaki, Y. Tanahashi, T. Takahashi u. K. Tori, *Chem. Commun.* 1969, 551; H. Hikino, C. Konno, T. Takemoto, K. Tori, M. Ohtsuru u. I. Horibe, *ibid.* 1969, 662; S. Ito, M. Kodama, M. Sunagawa, H. Hohma, Y. Hayashi, S. Takahashi, H. Ona, T. Sakan u. T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2951.
- [77] J. Lugtenburg u. E. Havinga, *Tetrahedron Lett.* 1969, 2391.
- [78] R. D. G. Cooper, P. V. De Marco, J. C. Cheng u. N. D. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 1408 (1969).
- [79] P. A. Hart u. J. P. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 512 (1969); 93, 753 (1971); *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 34, 733 (1969); R. E. Schirmer, J. H. Noggle, J. P. Davies u. P. A. Hart, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 3266 (1970).
- [80] J. K. Saunders u. R. A. Bell, *Can. J. Chem.* 48, 512 (1970); S. Combrisson, B. Roques, P. Rigny u. J. J. Basselier, *ibid.* 49, 904 (1971).
- [81] R. A. Bell u. J. K. Saunders, *Can. J. Chem.* 48, 1114 (1970).
- [82] S. Brownstein u. V. Bystrov, *Can. J. Chem.* 48, 243 (1970).
- [83] a) K. F. Kuhlmann u. D. M. Grant, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 7355 (1968); b) K. F. Kuhlmann, D. M. Grant u. R. K. Harris, *J. Chem. Phys.* 52, 3439 (1970).
- [84] J. Feeney, D. Shaw u. P. J. S. Pauwels, *Chem. Commun.* 1970, 554.
- [84a] G. N. La Mar, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1040 (1971).
- [85] S. Forsén u. R. A. Hoffman, *Acta Chem. Scand.* 17, 1787 (1963); *J. Chem. Phys.* 39, 2892 (1963); 40, 1189 (1964).
- [86] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 28, 430 (1958).
- [87] D. S. Kabakoff u. E. Namanworth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 3234 (1970).
- [88] I. C. Calder, P. J. Garrat u. F. Sondheimer, *Chem. Commun.* 1967, 41.
- [89] J. Feeney u. A. Heinrich, *Chem. Commun.* 1966, 295.
- [89a] P. P. Yang u. S. L. Gordon, *J. Chem. Phys.* 54, 1779 (1971).
- [90] B. M. Fung, *J. Chem. Phys.* 47, 1409 (1967); 49, 2973 (1968); B. M. Fung u. R. D. Stolow, *Chem. Commun.* 1967, 257; B. M. Fung, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 219 (1968); 91, 2811 (1969); B. M. Fung u. P. L. Olympia, *Mol. Phys.* 19, 685 (1970).
- [91] I. C. Calder, P. J. Garrat, H. C. Longuet-Higgins, F. Sondheimer u. R. Wolowsky, *J. Chem. Soc. C* 1967, 1041.
- [92] R. A. Hoffman, B. Gestblom u. S. Forsén, *J. Chem. Phys.* 39, 486 (1963); 40, 3734 (1964); *J. Mol. Spectrosc.* 13, 221 (1964).
- [93] R. R. Ernst u. W. A. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.* 37, 93 (1966).
- [94] R. Freeman, *J. Chem. Phys.* 53, 457 (1970).
- [95] W. Bremser, H. D. W. Hill u. R. Freeman, *Meßtechnik* 79, 14 (1971).
- [96] R. Freeman u. H. D. W. Hill, *J. Chem. Phys.* 51, 3140 (1969); 53, 4103 (1970); 54, 3367 (1971).

ZUSCHRIFTEN

Kristall- und Molekülstruktur von 2,4-Bis(diäthylamino)cyclobutadien-1,3-dicarbonsäurediäthylester^[**]

Von Hans Jörg Lindner und Brigitte von Gross^[*]

Zur Aufklärung der Molekülstruktur des 2,4-Bis(diäthylamino)cyclobutadien-1,3-dicarbonsäurediäthylesters (1)^[1], die weitere Aufschlüsse über das π -Elektronensystem dieser Verbindung geben sollte, führten wir eine Röntgenstrukturanalyse durch. Einkristalle von (1) wurden für die Messungen in Markröhrchen unter Stickstoff eingeschmolzen^[2].



Kristalldaten: Gelbe Kristallnadeln, $F_p = 50$ bis 52°C , $M = 338.2$, monoklin, Gitterkonstanten: $a = 17.62$, $b = 13.81$,

[*] Dr. H. J. Lindner und B. von Gross
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

$c = 9.76 \text{ \AA}$, $\beta = 125.3^\circ$, $V_E = 1954.2 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.1495 \text{ g/cm}^3$, Raumgruppe $P2_1/n$.

Die Intensitäten von 2715 symmetrieunabhängigen Reflexen der Schichten 0...14 kl wurden mit einem automatischen Weissenbergdiffraktometer mit nickelgefilterter $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung gemessen. Davon waren 986 Reflexe so schwach, daß sie zur Strukturbestimmung nicht verwendet wurden.

Die Phasen von 240 Reflexen mit $E > 1.6$ wurden mit Hilfe der symbolischen Additionsmethode von Karle und Karle^[3] bestimmt. Die mit diesen E-Werten und Phasen berechnete Fouriersynthese lieferte ein vollständiges Strukturmodell, das bisher mit Fouriersynthesen und LSQ-Rechnungen^[4] mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zu einem R-Faktor von 0.12 verfeinert werden konnte.

In der Elementarzelle liegen zwei Paare symmetrieunabhängiger, zentrosymmetrischer Moleküle auf zweizähligen Punktlagen. Die Mittelwerte der Bindungslängen und -winkel beider Moleküle sind in Abbildung 1 angegeben. Die Standardabweichungen für die Bindungslängen betragen 0.015 \AA , für die Bindungswinkel 1° .

Der viergliedrige Ring des Moleküls hat innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Kantenlängen von 1.46 \AA und Winkel von 93 und 87° . Die C—N-Bindungslängen deuten auf

einen hohen Doppelbindungscharakter. Die C—C-Bindungen zwischen Vierring und Estergruppen sind verkürzt.

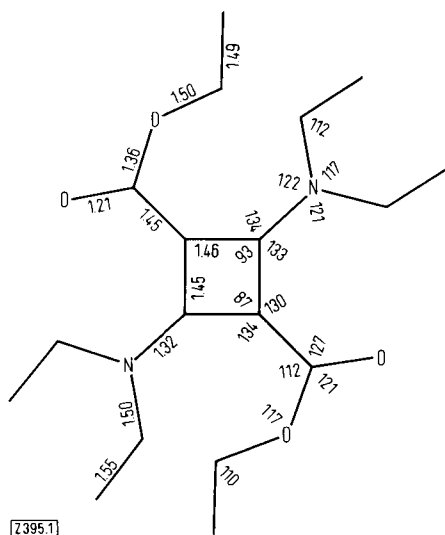


Abb. 1. Bindungslängen und Bindungswinkel von (1).

Im Rahmen der Fehlergrenze ist der Vierring eben. Die Estergruppen sind im Gegensatz zu den Aminogruppen um etwa 20° aus der Ebene des Vierrings abgeknickt.

Eingegangen am 15. März 1971 [Z 395]

[1] R. Gompper u. G. Seybold, *Angew. Chem.* 80, 804 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 824 (1968); M. Neuenschwander u. A. Niederhauser, *Helv. Chim. Acta* 1970, 519.

[2] Für die Überlassung der eingeschmolzenen Kristalle danken wir Herrn Dr. G. Seybold und Herrn Prof. Dr. R. Gompper.

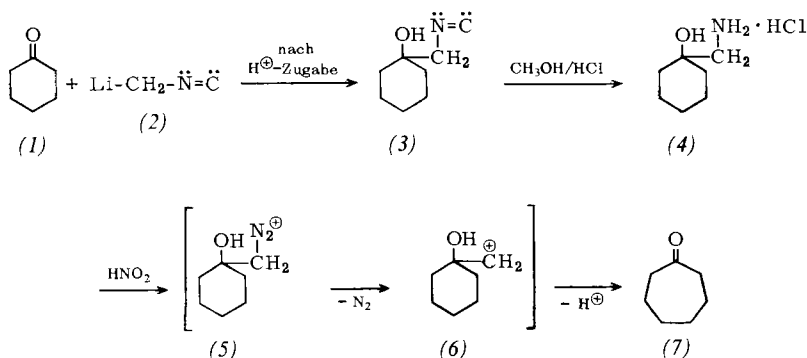
[3] J. Karle u. I. L. Karle, *Acta Crystallogr.* 21, 849 (1966).

[4] W. R. Busing, K. O. Martin u. H. A. Levy, ORFLS, a Fortran Crystallographic Least Squares Program, ORNL-TM-305, 1962.

Homologisierung cyclischer Ketone mit Isocyanmethyllithium^[1]

Von Ulrich Schöllkopf und Peter Böhme^[*]

Mit Isocyanmethyllithium (2), dargestellt aus Methylisocyanid und Butyllithium in Tetrahydrofuran^[2], läßt sich die Aminomethyl-Gruppe bequem und in guten Ausbeuten nucleophil in Carbonylverbindungen einführen^[3, 4].



[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und cand. chem. P. Böhme Organisch-Chemisches Institut der Universität 34 Göttingen, Windausweg 2

Mit Cycloalkanonen erhält man so 1-Aminomethyl-1-cycloalkanole, die u. a. als Ausgangsstufen für die Ringerweiterung nach Tiffeneau-Demjanov^[5] Bedeutung besitzen. So liefert z. B. Cyclohexanon (1) mit (2) 1-Isocyanmethyl-1-cyclohexanol (3) (77% Ausbeute), das mit Methanol/Chlorwasserstoff in das Hydrochlorid (4) (>63%) umzuwandeln ist. Diazotieren in wäßriger Essigsäure mit Natriumnitrit^[6] liefert über die Zwischenstufen (5) und (6) Cycloheptanon (7). Aus Cycloheptanon oder Cyclo-dodecanon erhält man die 1-Isocyanmethyl-Verbindungen zu 95 bzw. 90% und daraus die Hydrochloride zu ca. 80 bzw. 67%.

Diese Homologisierung dürfte ergiebiger sein als der über das Cyanhydrin^[5, 6] oder Nitromethyl-Addukt^[5, 7] führende Weg, weil die Umsetzung des Ketons mit (2) irreversibel verläuft und die katalytische Hydrierung durch einen einfachen Methanolise-Prozeß ersetzt ist.

Cycloheptanon (7) aus Cyclohexanon (1):

Zur Lösung von 4.1 g (0.1 mol) Methylisocyanid in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran tropfte man bei -60°C unter Stickstoff und unter Rühren 0.1 mol n-Butyllithium (40.9 ml einer auf -70°C gekühlten 2.44 N Lösung in Pentan). In die Suspension des Isocyanmethyllithiums wurden 9.8 g (0.1 mol) (1) so eingetropft, daß die Temperatur -55°C nicht überschritt. Nach ca. 10 min tropfte man 6 g (0.1 mol) Eisessig in 10 ml Tetrahydrofuran zu, goß in 300 ml Eiswasser, extrahierte mit 3 × 100 ml Äther, trocknete die ätherische Lösung über MgSO₄ und zog das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum (Rotationsverdampfer) ab. Zurück blieben 10.7 g (77%) (3) (gelbes Öl, K_p=80°C/0.1 Torr). IR-Spektrum (Film): 2045 cm⁻¹ (ν NC); 3440 cm⁻¹ (ν OH). - 2 g (14.4 mmol) des rohen (3) fügte man portionsweise (heftige Reaktion!) zur Lösung von 2 g gasförmigem Chlorwasserstoff in 10 ml Methanol. Nach 24 Std. bei Raumtemperatur fällte man zunächst mit ca. 50 ml Äther (Bildung von Kristallen) und dann weiter mit ca. 100 ml Äther insgesamt 1.5 g (63%) (4) (weiße Plättchen; F_p=211°C). Beim Einengen der Mutterlauge erhielt man weiteres (4), das aber noch Spuren (1) enthält und verworfen wurde. - In 15 ml Wasser und 3 ml Eisessig löste man 1.65 g (10 mmol) (4) und tropfte (Kühlen mit Eiskochsalz) die Lösung von 1.04 g (15 mmol) NaNO₂ in 5 ml Wasser zu^[7]. Man ließ 24 Std. stehen und dann auf Raumtemperatur kommen. Man neutralisierte mit NaHCO₃, extrahierte mit 3 × 70 ml Äther, trocknete über MgSO₄ und zog das Solvens ab. Man erhielt 0.8 g (71.5%) (7); IR-Spektrum (Film): 1699 cm⁻¹ (ν CO), identisch mit dem eines authentischen Präparats.

Eingegangen am 24. März 1971 [Z 402]

[1] Synthesen mit α-metallierten Isocyaniden, 11. Mitteilung. - 10. Mitteilung: U. Schöllkopf u. R. Schröder, *Angew. Chem.* 83, 358 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 333 (1971).