

Signal	Brutto- Ret.-Zeit [min]	Flächen [%]	Rel. Intensität [%]				
			43	49	m/e 61	73	169
1	10.9	9.1	100	2.8	3.1	0.2	0.5
2	11.3	52.3	100	2.6	2.9	0.2	0.7
3	11.9	15.1	100	3.1	5.1	16.2	0.02
4	13.3	23.5	100	2.9	3.8	18.7	0.01

$$\begin{array}{c}
 \text{H}_2\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{H}_2\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{CH}_2} \\
 \hline
 \text{+ CH}_3\text{COOH} \quad - \text{H}^{\oplus} \\
 \downarrow \\
 \begin{array}{cc}
 \text{H}_2\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2 & + & \text{H}_2\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2 \\
 \text{O} & & \text{O} \\
 \text{CO} & & \text{CO} \\
 \text{CH}_3 & & \text{CH}_3
 \end{array} \\
 \downarrow \text{Cl}_2 \qquad \qquad \qquad \downarrow \text{Cl}_2 \\
 \begin{array}{cc}
 \text{H}_2\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{Cl} & & \text{H}_2\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{CH}_2 \\
 \text{O} & & \text{O} \\
 \text{CO} & & \text{CO} \\
 \text{CH}_3 & & \text{CH}_3
 \end{array} \\
 (1) \qquad \qquad \qquad (2)
 \end{array}$$
$$\begin{array}{ccccccc}
 & & \text{H} & & \text{H} & & \\
 \text{H}_2\text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{CH}_2 \\
 | & & & & & & | \\
 \text{Cl} & \text{O} & & & \text{O} & \text{Cl} \\
 & | & & & | & & \\
 & \text{OC} & & & \text{CO} & & \\
 & | & & & | & & \\
 \text{H}_3\text{C} & & & & \text{CH}_3 & & 
 \end{array} \quad (3)$$

(1)  $\xrightarrow[-\text{CH}_3\text{COOCH}_3]{+\text{CH}_3\text{O}^\ominus}$   $\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{O}^\ominus \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \right] \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{C} \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{O} \quad \text{Cl} \end{array} \quad (4) \text{ (27\%)}$

$\swarrow \quad \searrow$

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{ClH}_2\text{C} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} \quad (5) \text{ (15-22\%)}$

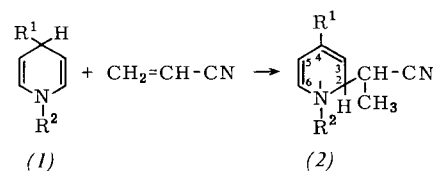
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{C} \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \quad (6) \text{ (38-49\%)}$

(2)  $\xrightarrow[-\text{CH}_3\text{COOCH}_3]{+\text{CH}_3\text{O}^\ominus}$   $\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{O}^\ominus \end{array} \right] \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{C} \quad \text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{O} \end{array} \quad (7) \text{ (8-13\%)}$

Die nucleophile Substitution hat demnach offensichtlich eine intramolekulare Eliminierung unter Ringschluß zur Folge. [Die Zahlen in Klammern geben die Grenzwerte der Anteile an, die bei verschiedenen Versuchsvariationen (Reaktionszeit 10–120 min, Reaktionstemperatur 20 bis 65°C, Einsatz methanolischer Kalilauge) gefunden wurden.]

[2] Siehe z. B. W. Groshnik u. R. A. Mallory, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4610 (1950).

Wir fanden nun, daß 1,4-Dihydropyridine des Typs (1) mit Acrylnitril in überraschender Weise zu den 2-substituierten 1,2-Dihydropyridinen (2) reagieren.



Damit eine Reaktion zwischen einem 1,4-Dihydropyridin und Acrylnitril zustandekommt, muß ein H-Atom an C-4 des Dihydropyridinrings vorhanden sein. Nach zehntägigem Erhitzen von 4-Methyl-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyridin und Acrylnitril auf 100°C wurde nur unumgesetztes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Das

[\*] Dr. R. A. Sulzbach und Dr. A. F. M. Iqbal  
Monsanto Research S. A.  
CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)

1,4-Dihydropyridin-System zeigt demnach keine Neigung, die für Enamine typischen Reaktionen<sup>[7]</sup> einzugehen. Dies stimmt mit früheren Beobachtungen überein, nach denen 1,4-Dihydropyridine nicht in der für Enamine zu erwartenden Weise mit Alkyljodiden umgesetzt werden konnten<sup>[5,6]</sup>.

#### 2-(1-Cyanäthyl)-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,2-dihydropyridin (2a)

In einem 50-ml-Zweihalskolben (Thermometer, Tropftrichter mit Schutzgasüberlagerung, Magnetrührer) wurden 22.6 g (0.1 mol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydropyridin<sup>[8]</sup> unter Argon vorgelegt und langsam mit 5.3 g (0.1 mol) Acrylnitril versetzt. Nach 24-stündiger Reaktion bei Raumtemperatur ergab die destillative Aufarbeitung 17 g (61%) (2a) als gelbgrünes Öl,  $K_p = 78^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\tau = 6.38$  (H-2); 4.35 (H-3); 4.57 (H-5); 4.06 (H-6); 7.40; 9.18 ( $\text{CH}_3$ ); 9.84 ( $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}$ ); 10.07 ( $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}$ );  $J_{2,7} = 8.4$  Hz;  $J_{3,2} = 5.8$  Hz;  $J_{3,5} = 1.19$  Hz;  $J_{6,5} = 6.7$  Hz;  $J_{6,2} = 1.1$  Hz;  $J_{7,8} = 7.3$  Hz; Mol.-Gew. (Simon/Tomlinson) = 277; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 2. Juli 1971 [Z 466]

[1] W. C. J. Ross, J. Chem. Soc. C 1966, 1816.

[2] H. Diekmann, G. Englert u. K. Wallenfels, Tetrahedron 20, 281 (1964), und dort zit. Lit.

[3] E. J. Moriconi u. R. E. Misner, J. Org. Chem. 34, 3672 (1969).

[4] A. S. Astakhova u. M. L. Khidkel, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk 1964, 1322; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (engl. Übersetzung) 1964, 1228.

[5] M. Saunders u. E. H. Gold, J. Org. Chem. 27, 1439 (1962).

[6] E. M. Kosower u. T. S. Sorensen, J. Org. Chem. 27, 3764 (1962).

[7] H. Krauch u. W. Kunz: Reaktionen der organischen Chemie. A. Huthig-Verlag, Heidelberg 1966, S. 574.

[8] R. A. Sulzbach, J. Organometal. Chem. 24, 307 (1970).

### Konformationsuntersuchungen mit der $^{13}\text{C}$ -Tiefemperatur-Kernresonanzspektroskopie

Von Hans-Jörg Schneider, Roger Price und Toni Keller<sup>[\*]</sup>

Anhand der temperaturabhängigen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren lassen sich chemische Austauschprozesse bei Systemen untersuchen, deren  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren durch geringe Verschiebungsunterschiede und durch Kopplungen zu kompliziert sind. Die sehr unterschiedlichen  $^{13}\text{C}$ -Larmorfrequenzen liefern eine Vielzahl voneinander unabhängiger Informationen sowohl über den Aufbau der beteiligten Moleküle als auch über die energetischen Parameter ihrer Umwandlungen und erlauben es, über einen größeren Temperaturbereich zu messen; die Analyse wird durch das alleinige Auftreten von Singulets im  $^1\text{H}$ -rauschentkoppelten Spektrum vereinfacht.

Beim Umklappen des *cis*-1,2-Dimethylcyclohexans (1) in eine energiegleiche Sesselkonformation wechseln die Methylgruppen zwischen äquatorialer und axialer Stellung, wodurch sämtliche C-Atome in entsprechende stereoisomere Lagen übergehen. Durch Puls-Fourier-Transformations- $^{13}\text{C}$ -Spektroskopie konnte dieser Austauschprozeß vom „eingefrorenen“ Gleichgewicht bei 160°K bis zur Raumtemperatur verfolgt werden (siehe Abb. 1). Die

beobachtbaren Halbwertsbreiten reichten von 87 Hz nahe dem schlecht definierten Koaleszenzpunkt bis zu etwa 0.5 Hz bei 300°K, wobei die Auflösungsgrenze durch die Kapazität des Kernspeichers bestimmt wird.

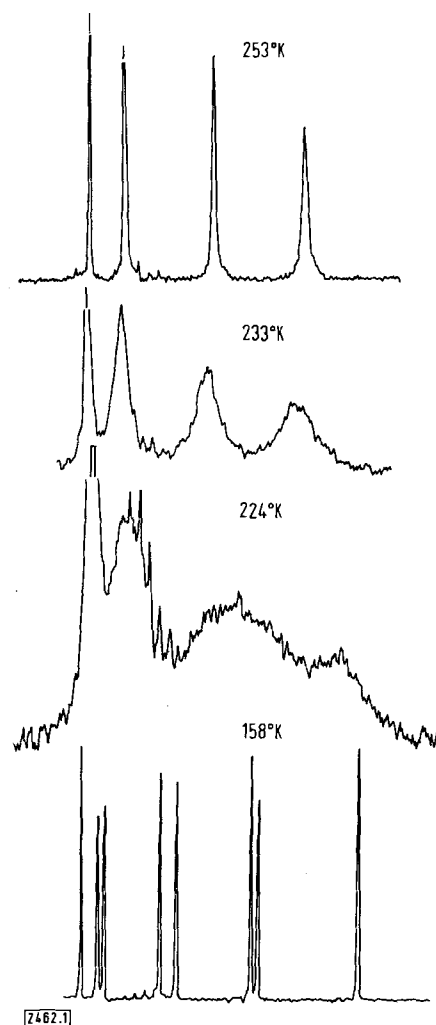


Abb. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von (1) bei mehreren Temperaturen, gemessen in  $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{TMS}$  (5:1) mit  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  als Locksignal.

Die Auswertung von Linienbreiten und soweit möglich auch von Linienabständen der 8 bzw. 4 Signale im Bereich von 200–270°K ergab unter Berücksichtigung der Eigenbreite  $\Delta H^\ddagger = 12 \pm 1$  kcal/mol,  $\Delta G_{220^\circ}^\ddagger = 9.9$  kcal/mol. Im auf die gleiche Weise vermessenen *cis*-1,4-Dimethylcyclohexan (2) wurde für die Ringinversionsbarriere  $\Delta G_{220^\circ}^\ddagger = 9.3$  kcal/mol gefunden. Diese  $\Delta G^\ddagger$ -Werte stimmen mit protonenresonanzspektroskopisch ermittelten Inversionsenergien sowohl von Cyclohexan als auch von 1,1-Dimethylcyclohexan<sup>[1]</sup> bei einer Fehlergrenze von jeweils  $\pm 0.5$  kcal/mol überein. Die nur geringfügige Erhöhung der Inversionsbarriere durch Substituenten [vgl. besonders (1) und (2)] kann durch Ringdeformationen<sup>[1]</sup>, aber auch durch energiereichere Grundzustände erklärt werden; ferner wird der Energieaufwand durch die beim Umklappen notwendige Aufweitung der C—C-Winkel mitbestimmt, welche durch Substituenten weniger beeinflusst wird.

Die Signale von (1) und (2) ließen sich über die Multiplizität im teilentkoppelten Tieftemperaturspektrum und durch die Anwendung bekannter Substituentenregeln<sup>[2,3]</sup> eindeutig zuordnen. Der Vergleich mit den nach Grant<sup>[2]</sup> berechneten Verschiebungen (siehe Abbildung 2) zeigt,

[\*] Dr. H.-J. Schneider  
Institut für Organische Chemie der Universität  
66 Saarbrücken  
Dr. R. Price und Ing. T. Keller  
Bruker-Physik-AG  
7501 Forchheim