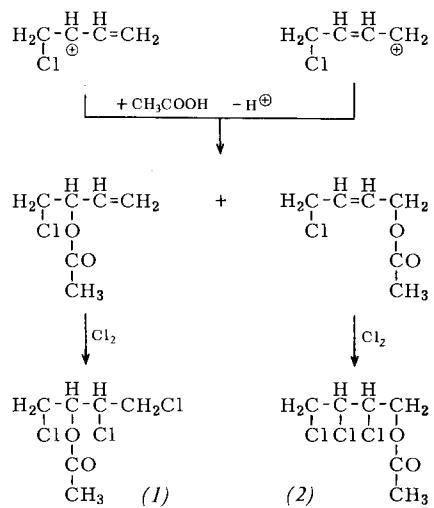


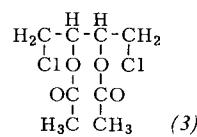
Tabelle 1. Ergebnisse mit der GC/MS-Kombination (Perkin-Elmer-Fraktometer F 6/MAT-Massenspektrometer CH 4).

Signal	Brutto-Ret.-Zeit [min]	Flächen [%]	Rel. Intensität [%]				
			m/e				
			43	49	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

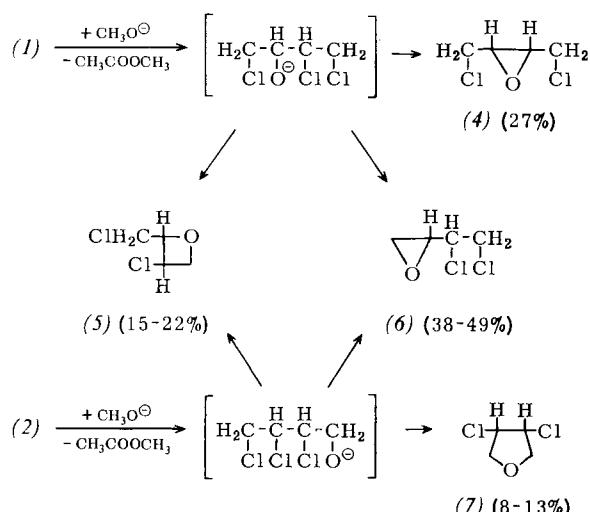
propylacetats] (1) und 39% des Trichlor-n-butylacetats-(2,3,4-Trichlorbutylacetats) (2), die sich jeweils aus zwei Diastereomeren zusammensetzen.



Die übrigen Fraktionen der Destillation wurden nicht untersucht. Aus den hochsiedenden Anteilen kristallisierte ein weißer Feststoff aus ($\text{Fp} = 115\text{--}116^\circ\text{C}$ aus Methylcyclohexan), der nach dem NMR- und Massenspektrum die Struktur (3) hat.



Das Gemisch von (1) und (2) wurde sodann in methanolischer Lösung mit äquimolekularer Menge Natriummethanolat bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Fil-



tration des Kochsalzes und Abziehen des Lösungsmittels destillierte der Rückstand bei $57\text{--}70^\circ\text{C}/10$ Torr (Ausbeute 60%, $n_D^{20} = 1.4790$).

Das Produkt wurde gaschromatographisch präparativ in vier Komponenten getrennt. Nach den Massenspektren handelt es sich um Isomere der Summenformel $\text{C}_4\text{H}_6\text{OCl}_2$. Aus den NMR- und IR-Spektren wurden die vier cyclischen Strukturen (4)–(7) zugeordnet. Im abdestillierten Methanol fand sich ferner ein bezogen auf das Produkt äquimolekularer Anteil an Methylacetat.

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 Versuchsversionen (Reaktionszeit 10–120 min, Reaktionstemperatur 20 bis 65°C , Einsatz methanolischer Kalilauge) gefunden wurden.]

Eingegangen am 30. Juni 1971 [Z 464]

[1] Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1962, Bd. V/13, S. 775ff.

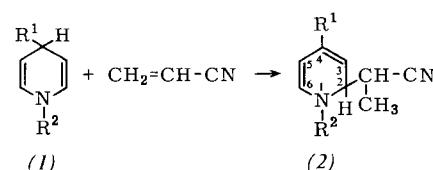
[2] Siehe z. B. W. Groshnik u. R. A. Mallory, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4610 (1950).

Addition von Acrylnitril an Derivate des 1,4-Dihydropyridins

Von Reinhard A. Sulzbach und Abul F. M. Iqbal*

Das 1,4-Dihydropyridin-System interessierte bisher in erster Linie im Hinblick auf seine Rolle als Zwischenglied bei der Wasserstoff-Übertragung mit Pyridinnucleotiden^[1,2]. Die mit 1,4-Dihydropyridin-Verbindungen durchgeföhrten Reaktionen sind auf wenige Beispiele beschränkt^[3–6].

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



- (a), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Trimethylsilyl}$
- (b), $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = 2,6\text{-Dichlorbenzyl}$
- (c), $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Phenyl}$

Führt man die Reaktion mit molarem Überschuß an Acrylnitril durch, so kann das Diels-Alder-Addukt aus (2) und Acrylnitril isoliert werden.

1,4-Dihydrochinoline reagieren mit Acrylnitril analog zu 2-substituierten 1,2-Dihydrochinolinen, wie am Beispiel des 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-dihydrochinolins gezeigt werden konnte.

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, Eggibühlstraße 36 (Schweiz)

1,4-Dihydropyridin-System zeigt demnach keine Neigung, die für Enamine typischen Reaktionen^[7] 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^[5, 6].

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^[8] 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; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\tau = 6.38$ (H-2); 4.35 (H-3); 4.57 (H-5); 4.06 (H-6); 7.40; 9.18 (CH_3); 9.84 ($(\text{CH}_3)_3\text{SiC}$); 10.07 (CH_3SiN); $J_{2,7} = 8.4$ 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. Khidekel, 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. Hüthig-Verlag, Heidelberg 1966, S. 574.

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

Konformationsuntersuchungen mit der ^{13}C -Tief temperatur-Kernresonanzspektroskopie

Von Hans-Jörg Schneider, Roger Price und Toni Keller^[*]

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}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 Singulett im ^1H -rauschentkoppelten Spektrum vereinfacht.

Beim Umklappen des cis-1,2-Dimethylcyclohexans (1) in eine energiegleiche Sesselkonformation wechseln die Methygruppen zwischen äquatorialer und axialer Stellung, wodurch sämtliche C-Atome in entsprechende stereoisiomere Lagen übergehen. Durch Puls-Fourier-Transformations- ^{13}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.

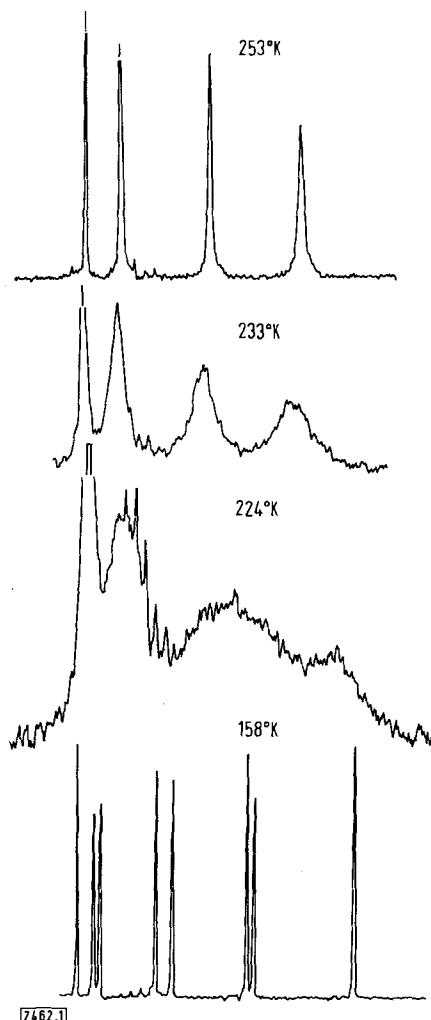


Abb. 1. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von (1) bei mehreren Temperaturen, gemessen in $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{TMS}$ (5:1) mit $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ als Locksignal.

Die Auswertung von Linienbreiten und soweit möglich auch von Linienabständen der 8 bzw. 4 Signale im Bereich von $200\text{--}270^\circ\text{K}$ ergab unter Berücksichtigung der Eigenbreite $\Delta H^\ddagger = 12 \pm 1$ kcal/mol, $\Delta G_{220}^\ddagger = 9.9$ kcal/mol. Im auf die gleiche Weise vermessenen cis-1,4-Dimethylcyclohexan (2) wurde für die Ringinversionsbarriere $\Delta G_{220}^\ddagger = 9.3$ kcal/mol gefunden. Diese ΔG^\ddagger -Werte stimmen mit protonenresonanzspektroskopisch ermittelten Inversionsenergien sowohl von Cyclohexan als auch von 1,1-Dimethylcyclohexan^[1] bei einer Fehlergrenze von jeweils ± 0.5 kcal/mol überein. Die nur geringfügige Erhöhung der Inversionsbarriere durch Substituenten [vgl. besonders (1) und (2)] kann durch Ringdeformationen^[1], 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 Multipizität im teilentkoppelten Tief temperaturspektrum und durch die Anwendung bekannter Substituentenregeln^[2, 3] eindeutig zuordnen. Der Vergleich mit den nach Grant^[2] 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