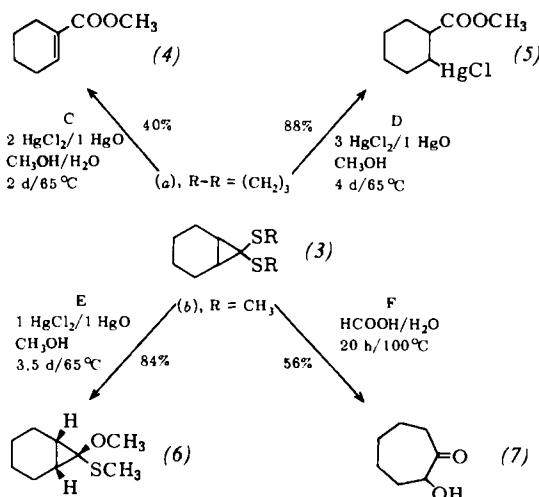


Wegen des möglichen Wertes solcher Transformationen untersuchten wir als Modellfall das solvolytische Verhalten der nach einem vereinfachten Verfahren (s.u.) aus Cyclohexenoxid hergestellten Norcarane (*3a*) und (*3b*). Es zeigt sich, daß der dreigliedrige Ring unter den üblichen Bedingungen^[1] der neutralen Thioacetal-Hydrolyse oder -Methanolyse – sehr langsam – auf der „falschen Seite“ (Reaktion C und D) oder gar nicht (Reaktion E) geöffnet wird. Die erwartete Umsetzung gelingt mit dem CH_3S -Derivat (*3b*) in wäßriger Ameisensäure (Reaktion F).



Die Struktur von (*4*) wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe, die von (*5*) ($\text{Fp}=88.5-89.0^\circ\text{C}$) durch Reduktion mit NaBH_4 zu Cyclohexancarbonsäureester bewiesen. Für (*6*) (Fp des Sulfons= $68.8-69.4^\circ\text{C}$) stimmen Elementaranalyse und spektroskopische Daten; (*7*) wurde zu Cycloheptanon reduziert (Zink/Essigsäure), dessen Spektren und Dinitrophenylhydrazone mit denen einer authentischen Probe identisch sind.

Bei den Umwandlungen C und D greift das Quecksilber-Ion nicht am Schwefel, sondern an einer Cyclopropan-C—C-Bindung an^[5, 6]; nach diesem Befund sollte man Verbindungen vom Typ (*1*) unter bestimmten Voraussetzungen als Schutzgruppen für „künftige“ Estergruppen verwenden können. Die zu (*6*) führende Reaktion ist ein Beispiel für die seltene^[7] nucleophile Substitution am dreigliedrigen Ring.

Die Bedingungen für Reaktion F wurden noch nicht optimiert. Orientierende Versuche zeigen, daß die hier beschriebenen Umsetzungen auf andere mono- und bicyclische Cyclopropan-Derivate (*1*) übertragbar sind.

α -Hydroxy-cycloheptanon (*7*) aus Cyclohexenoxid

Zu einer Lösung von 10.8 g (100 mmol) Bis(methylthiomethan) (Formaldehyd-bis(methylthio)acetal) in 120 ml THF gibt man unter Rühren in Schutzgasatmosphäre nacheinander 110 mmol Butyllithium (2 M in Hexan, Zugabe bei -50°C , Reaktionszeit 2.5 Std. bei -25°C), 11.0 ml (108 mmol) Cyclohexenoxid (-78°C , 15 Std. 0°C), 19.0 g (100 mmol) Toluolsulfonsäurechlorid (in 100 ml THF, -78°C , 6 Std. 0°C) und nochmals 110 mmol Butyllithium (-78°C , in 2 Std. auf -30°C , dann 20 Std. 0°C). Aufarbeiten mit Pentan ergibt 15.2 g (81%) (*3b*), $\text{Kp}=65^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$, Fp des Disulfons= $87.8-88.4^\circ\text{C}$.

Eine Mischung aus 5.64 g (30 mmol) (*3b*), 25 ml Ameisensäure und 5 ml Wasser wird unter Rühren 20–30 Std. im Abzug unter Rückfluß erhitzt. Man gießt in Wasser, extra-

hiert mit Methylenchlorid, neutralisiert mit Hydrogen-carbonatlösung und destilliert (Ausb. 3.52 g, $\text{Kp}=91$ bis $94^\circ\text{C}/13 \text{ Torr}$). Die Hauptkomponente des Destillates wurde gaschromatographisch (2 m, Silicon, auf Chromosorb WAW-DMCS 60/70, 150°C , 200 ml H_2/min , Retentionszeit 16 min.) abgetrennt: 2.10 g (*7*) [56%, bez. auf eingesetztes (*3b*)]; IR-Spektrum (pur): 3640, 2930, 2850, 1695, 1450, 1340, 1265, 1190, 1150, 1100, 1075, 1040, 1015, 1000, 930, 800 cm^{-1} .

Eingegangen am 6. September 1971 [Z 525]

[1] D. Seebach, *Synthesis* 1969, 17 und dort zit. Lit.

[2] Vgl. auch J. B. Jones u. R. Grayshan, *Chem. Commun.* 1970, 141, 741.

[3] J. P. O'Brien, A. I. Rachlin u. S. Teitel, *J. Med. Chem.* 12, 1112 (1969); C. Feugeas u. J. P. Galy, *C. R. Acad. Sci. Paris C* 270, 2157 (1970).

[4] Entsprechende Ringöffnungen von Dihalogencarbenaddukten zu halogenfreien Verbindungen sind nicht leicht möglich: siehe C. D. Gutsche u. D. Redmore: *Carbocyclic Ring Expansion Reactions*. Academic Press, New York 1968.

[5] Norcaran ergibt unter diesen Bedingungen Acetoxy-(2-hydroxy- oder Acetoxy-(2-acetoxy-cyclohexylmethyl)quecksilber(II): R. Y. Levina, V. N. Kostin u. T. K. Ustynuk, *Zh. Obshch. Khim.* 30, 359 (1960); *Chem. Abstr.* 54, 24457 (1960); vgl. auch A. DeBoer u. C. H. DePuy, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 4008 (1970).

[6] (*4*) bildet sich höchstwahrscheinlich über ein Carboniumion [F. R. Jensen u. R. J. Oulette, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 4477, 4478 (1961); 85, 363, 367 (1963)] aus (*5*).

[7] U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* 80, 603 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 588 (1968); U. Schöllkopf et al., *Tetrahedron Lett.* 1970, 5077, und in diesen Arbeiten zit. Lit.

Amino-pentalencarbonitrile, eine Gruppe stabiler Pentalene^[11]

Von Klaus Hartke und Rudolf Matusch^[12]

Bei der Knoevenagel-Kondensation von 2 mol Malonitril (*1*) und 1 mol 2,5-Hexadion (*2*) unter $\text{NH}_4\text{Ac}/\text{HAc}$ -Katalyse in siedendem Benzol am Wasserabscheider fällt das Cyclopentadien-Derivat (*4*) als gelber, nadelförmiger Niederschlag in 62-proz. Ausbeute aus [*(4)*, $\text{Fp}=285^\circ\text{C}$ (Zers.); IR (KBr): 3425, 3344, 3257 (NH_2); 2222, 2208, 2188 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1661 (NH_2); 1613, 1534 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$); NMR [D_6 -Aceton, δ (ppm)]: 2.43 (CH_3/s); 2.53 (CH_3/s); 3.87 (CH_2/s); 6.5–7.5 (NH_2/s)]. Schüttelt man die Benzolphase mehrmals mit NaCl -Lösung durch, so lassen sich bei schonendem Abziehen des organischen Lösungsmittels 8% des Tetracyan-hexadiens (*3*) gewinnen [*(3)*, $\text{Fp}=127^\circ\text{C}$; IR (KBr): 2232 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1577 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$); NMR [D_6 -Aceton, δ (ppm)]: 2.43 (CH_3/s); 3.00 (CH_2/s)].

(*3*) und (*4*) gehen durch kurzes Aufkochen in Äthanol mit wenigen Tropfen Alkalilauge oder anderen Basen (z. B. Piperidin, Morphin) quantitativ in das 1-Pyrindin (*5a*)^[2] über, für das wir NMR-spektroskopisch ein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht mit dem tautomeren Azalen (*5b*) nachweisen konnten.

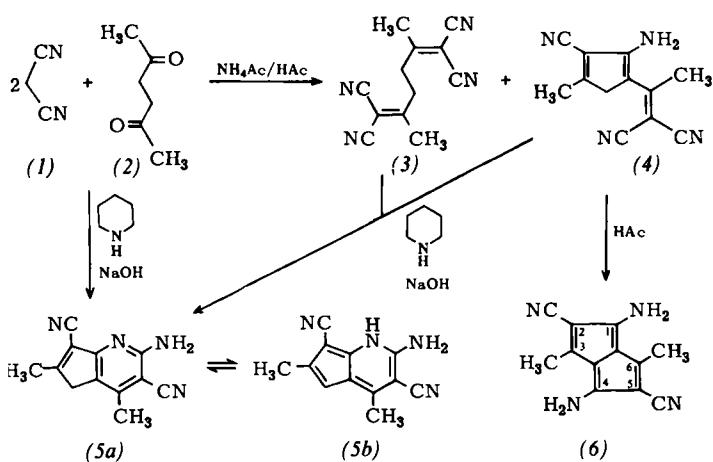
Kocht man (*4*) 6 Std. in Eisessig, so läßt sich 1,4-Diamino-3,6-dimethyl-pentalen-2,5-dicarbonitril (*6*) [blauschwarze Kristalle (aus Äthanol), Zers. $> 300^\circ\text{C}$] nach Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation des Rückstandes ($215^\circ\text{C}/0.1 \text{ Torr}$) oder Chromatographie an saurem Al_2O_3 [erst Aceton/Methylenchlorid (1:1), dann Methanol] in 40-proz. Ausbeute gewinnen. Die Pentalenstruktur leiten wir

[*] Prof. Dr. K. Hartke und Dr. R. Matusch

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie
der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 6

aus folgenden Daten ab: korrekte Elementaranalyse; Mol.-Gew. = 210 (Massenspektrum); IR (KBr): 3436, 3413, 3356, 3311, 3257, 3236 (NH_2); 2193 (Schulter), 2179 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1667, 1647 (NH_2); 1587, 1550 cm^{-1} ($=\text{C}=\text{C}$); NMR [$\text{D}_6\text{-DMSO}$, δ (ppm)]: 2.07 (CH_3/s); 7.67 (NH_2/s , breit); UV [CH_3OH , λ_{\max} ($\log \epsilon$)^[3]: 656 (3.55); 434 (4.18); 319 (4.39); 278 nm (4.86).

Neben Hexaphenylpentalen^[4] und 1,3-Bis(dimethylamino)pentalen^[5] ist (6) ein weiteres, bei Raumtemperatur stabiles, nicht anelliertes Pentalen^[6]. Die ungewöhnliche chemische und thermische Stabilität des Pentalen (6)^[7] geht vermutlich auf den Push-and-Pull-Effekt von jeweils einem starken Elektronenacceptor und einem starken Elektronendonator an den Enden der beiden Dien-Teilstrukturen zurück. In dieser Hinsicht ist (6) den ebenfalls stabilen 2,4-Bis(dialkylamino)cyclobutadien-1,3-dicarbon-säureestern^[8] vergleichbar.



Entsprechend dem Formelschema verläuft auch die Kondensation anderer, aliphatisch substituierter 1,4-Diketone mit Malonitril, wie wir weiterhin am Beispiel des 2,5-Hep-tandions zeigen konnten. Durch Cyclisieren der (4) entsprechenden Cyclopentadien-Vorstufe in Eisessig erhält man in 38-proz. Ausbeute 1,4-Diamino-3-äthyl-6-methyl-pentalen-2,5-dicarbonitril (7a) [blaueschwarze Nadeln, Zers. > 330°C]. Dibenzoyläthan als Beispiel eines aromatischen substituierten 1,4-Diketons liefert bei der Knoevenagel-Kondensation mit Malonitril unmittelbar das (5) entsprechende 1-Pyrindin-Derivat; die Isolierung einer Cyclopentadien-Zwischenstufe gelang uns nicht. Kocht man hingegen Dibenzoyläthan mit Malonitril und Piperidi-

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

[2] Das zu Beginn unserer Untersuchungen unbekannte (5) ist inzwischen durch Kondensation von Malonitril und 2,5-Hexandion mit Piperidin oder NaOH ohne Isolierung von Zwischenprodukten erhalten worden: H. Junek u. R. J. Schaur, Monatsh. Chem. 99, 89 (1968).

[3] Die gefundenen Maxima mit Ausnahme des bei 434 nm stimmen gut mit kürzlich publizierten MO-Berechnungen für das unsubstituierte Pentalen nach der NND0-Methode überein: 659, 335, 273 und 232 nm; vgl. N. C. Baird u. R. M. West, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3072 (1971).

[4] E. Le Goff, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3975 (1962).

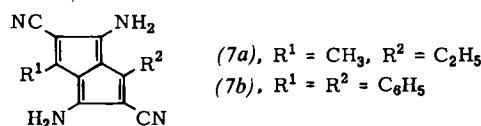
[5] K. Hafner, K. F. Bangert u. V. Orfanos, Angew. Chem. 79, 414 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 451 (1967).

[6] Kürzlich konnten R. Bloch, R. A. Marty u. P. de Mayo, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3071 (1971), die Existenz des Methylpentalen bei -196°C auf spektroskopischem Weg nachweisen; es dimerisiert bereits ab -140°C.

[7] Reine Proben von (6) sind auch nach zweijähriger Lagerung bei Raumtemperatur unverändert.

[8] R. Gompper u. G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 824 (1968); M. Neuenschwander u. A. Niederhauser, Chimia 22, 491 (1968); Helv. Chim. Acta 53, 519 (1970).

niumacetat 24 Std. in Äthanol unter Rückfluß, so lassen sich aus dem Abdampfrückstand ca. 2–3% (7b) [blaueschwarze Kristalle, bei 300°C beginnende Zers.] durch Chromatographie an basischem Al_2O_3 mit Aceton unter Stickstoff isolieren.

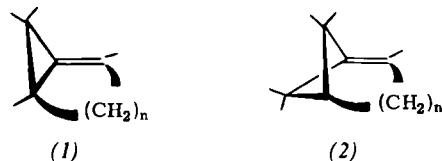


Eingegangen am 10. September 1971 [Z 527]

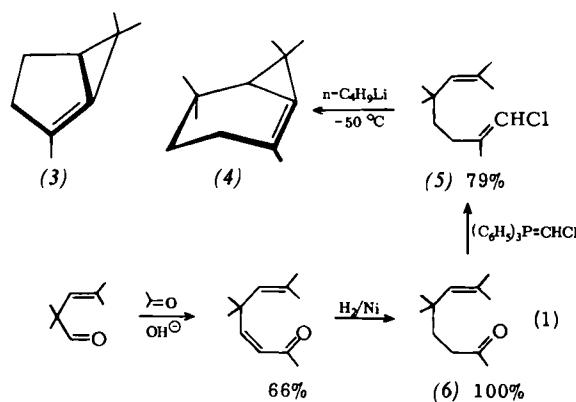
Überbrückte Methylenyclopropane als Prüfstein für die Bredt-Regel: 2,5,5,7,7-Pentamethyl-bicyclo[4.1.0]hept-1-en^[**]

Von Gert Köbrich und Manfred Baumann^[*]

Kurzkettig überbrückte Methylenyclopropane des Typs (1) ($n < 5$) besitzen nach Moleküllmodellen außer der Ringspannung von Methylenyclopropanen (41 kcal/mol^[11]) starke zusätzliche Spannungskräfte, die a) von ebenen und nichtebenen Valenzwinkeldeformationen des σ -Gerüstes und b) von der Verdrillung der π -Bindung um die Längsachse der Doppelbindung am Brückenkopf herrühren. Den gleichen Spannungen unterliegen die unter die Bredt-Regel^[2] fallenden Bicycloolefine, wie (2), zu denen die Verbindungen (1) wegen ihrer „Nullbrücke“ früher nicht gezählt wurden^[3].



Nach Modellbetrachtungen sollten die Bicyclen (1) und (2) bei gleichem n eine vergleichbare Gesamtspannung (mit unterschiedlichen Teilbeiträgen von a) und b)) aufweisen. Von Erkenntnissen über die Bicyclen (1) sind daher Rückschlüsse auf den Geltungsbereich der Bredt-Regel zu erwarten.



Kürzlich ließ sich der Kohlenwasserstoff (3) [ein Trimethyllderivat von (1) mit $n = 2$] als kurzlebiges Zwischen-

[*] Prof. Dr. G. Köbrich und Dipl.-Chem. M. Baumann
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
3 Hannover, Schneiderberg 1 B

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