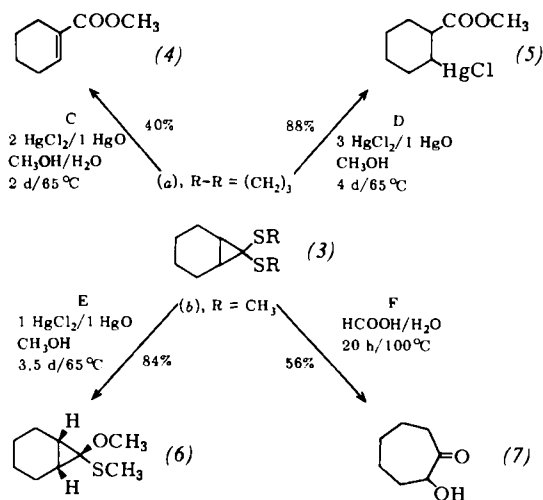


Wegen des möglichen Wertes solcher Transformationen untersuchten wir als Modellfall das solvolytische Verhalten der nach einem vereinfachten Verfahren (s.u.) aus Cyclohexenoxid hergestellten Norcarane (3a) und (3b). Es zeigt sich, daß der dreigliedrige Ring unter den üblichen Bedingungen^[1] der neutralen 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 CH₃S-Derivat (3b) in wäßriger Ameisensäure (Reaktion F).



Die Struktur von (4) wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe, die von (5) (Fp=88.5–89.0°C) durch Reduktion mit NaBH₄ zu Cyclohexancarbonsäureester bewiesen. Für (6) (Fp des Sulfons=68.8–69.4°C) stimmen Elementaranalyse und spektroskopische Daten; (7) wurde zu Cycloheptanon reduziert (Zink/Essigsäure), dessen Spektren und Dinitrophenylhydrazon 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(methylthio)methan (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), Kp=65°C/1 Torr, Fp des Disulfons=87.8–88.4°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 Hydrogencarbonatlösung und destilliert (Ausb. 3.52 g, Kp=91 bis 94°C/13 Torr). Die Hauptkomponente des Destillates wurde gaschromatographisch (2 m, Silicon, auf Chromosorb WAW-DMCS 60/70, 150°C, 200 ml H₂/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. Feugas u. J. P. Galy, *C. R. Acad. Sci. Paris C* 270, 2157 (1970).

[4] Entsprechende Ringöffnungen von Dihalogencarbonaddukten 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. Ustynyuk, *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^[1]

Von Klaus Hartke und Rudolf Matuschik^[*]

Bei der Knoevenagel-Kondensation von 2 mol Malonitril (1) und 1 mol 2,5-Hexadion (2) unter NH₄Ac/HAc-Katalyse in siedendem Benzol am Wasserabscheider fällt das Cyclopentadien-Derivat (4) als gelber, nadelförmiger Niederschlag in 62-proz. Ausbeute aus [(4), Fp=285°C (Zers.); IR (KBr): 3425, 3344, 3257 (NH₂); 2222, 2208, 2188 (C≡N); 1661 (NH₂); 1613, 1534 cm^{–1} (C=C); NMR [D₆-Aceton, δ (ppm)]: 2.43 (CH₃/s); 2.53 (CH₃/s); 3.87 (CH₂/s); 6.5–7.5 (NH₂/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), Fp=127°C; IR (KBr): 2232 (C≡N); 1577 cm^{–1} (C=C); NMR [D₆-Aceton, δ (ppm)]: 2.43 (CH₃/s); 3.00 (CH₂/s)].

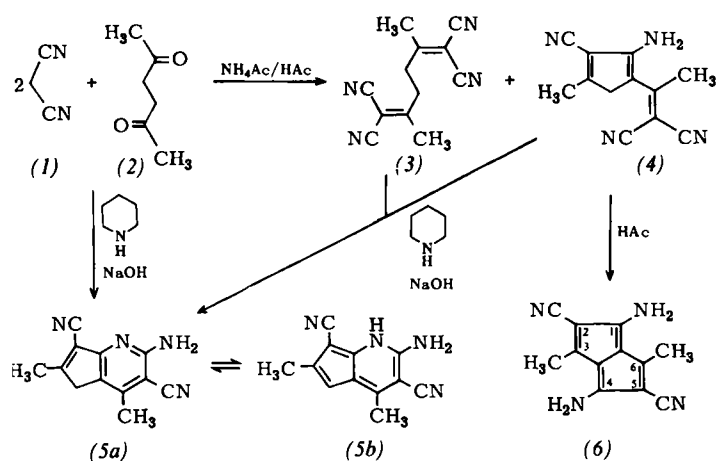
(3) und (4) gehen durch kurzes Aufkochen in Äthanol mit wenigen Tropfen Alkalilauge oder anderen Basen (z. B. Piperidin, Morpholin) quantitativ in das 1-Pyrindin (5a)^[2] über, für das wir NMR-spektroskopisch ein lösungsmittelabhängiges Gleichgewicht mit dem tautomeren Azalen (5b) nachweisen konnten.

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°C] nach Abziehen des Lösungsmittels und Sublimation des Rückstandes (215°C/0.1 Torr) oder Chromatographie an saurem Al₂O₃ [erst Aceton/Methylenchlorid (1:1), dann Methanol] in 40-proz. Ausbeute gewinnen. Die Pentalenstruktur leiten wir

[*] Prof. Dr. K. Hartke und Dr. R. Matuschik
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 [D_6 -DMSO, δ (ppm)]: 2.07 (CH_3/s); 7.67 (NH_2/s , breit); UV [CH_3OH , λ_{max} (log ϵ)]: 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 Pentalens (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-Hepandions zeigen konnten. Durch Cyclisieren der (4) entsprechenden Cyclopentadien-Vorstufe in Eisessig erhält man in 38-proz. Ausbeute 1,4-Diamino-3-äthyl-6-methylpentalen-2,5-dicarbonitril (7a) [blauschwarze Nadeln, Zers. > 330°C]. Dibenzoyläthan als Beispiel eines aromatisch substituierten 1,4-Diketons liefert bei der Knoevenagel-Kondensation mit Malonitril unmittelbar das (5) entsprechende 1-Pyridin-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 NNDO-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).

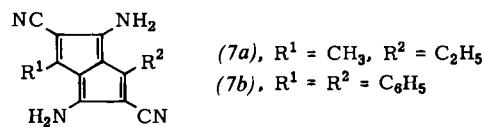
[5] K. Hafner, K. F. Bangert u. V. Orfanos, Angew. Chem. 79, 414 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 451 (1967).

[6] Kürzlich konnten R. Bloch, R. A. Marty u. P. de Mayo, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3071 (1971), die Existenz des Methylpentalens 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) [blauschwarze Kristalle, bei 300°C beginnende Zers.] durch Chromatographie an basischem Al_2O_3 mit Aceton unter Stickstoff isolieren.

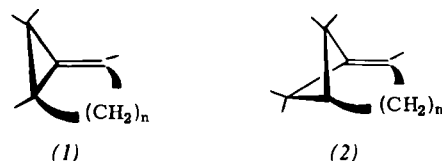


Eingegangen am 10. September 1971 [Z 527]

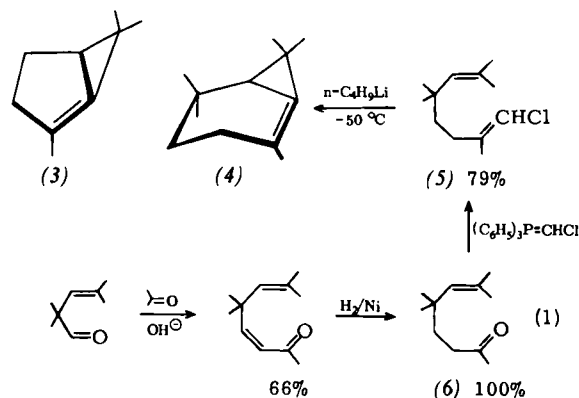
Überbrückte Methylencyclopropane als Prüfstein für die Bredt-Regel: 2,5,5,7,7-Pentamethyl-bicyclo[4.1.0]hept-1-en^[**]

Von Gert Köbrich und Manfred Baumann^[*]

Kurzkettig überbrückte Methylencyclopropane des Typs (1) ($n < 5$) besitzen nach Molekülmodellen außer der Ringspannung von Methylencyclopropanen (41 kcal/mol^[1]) starke zusätzliche Spannungskräfte, die a) von ebenen und nichtebenen Valenzwinkeldeformationen des σ -Gerüsts 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 Trimethylderivat 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.