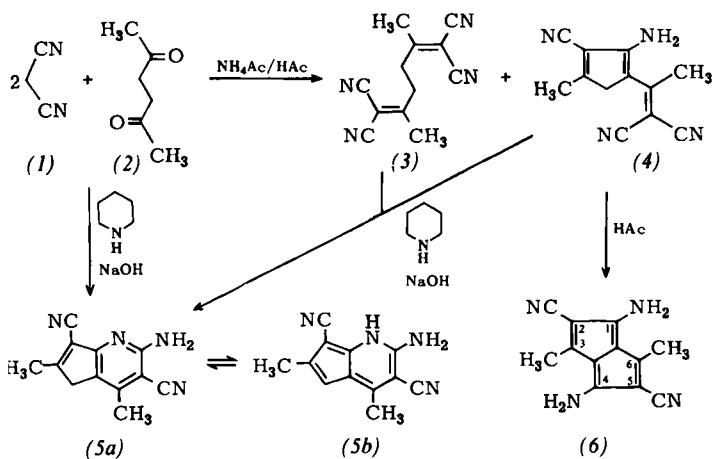


aus folgenden Daten ab: korrekte Elementaranalyse; Mol.-Gew. = 210 (Massenspektrum); IR (KBr): 3436, 3413, 3356, 3311, 3257, 3236 (NH_2); 2193 (Schulter), 2179 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1667, 1647 (NH_2); 1587, 1550 cm^{-1} ($=\text{C}=\text{C}$); NMR [$\text{D}_6\text{-DMSO}$, δ (ppm)]: 2.07 (CH_3/s); 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) [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-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).

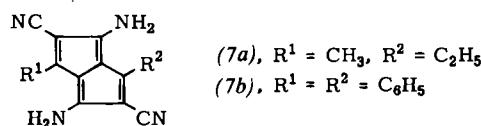
[5] K. Hafner, K. F. Bangert u. V. Orfanos, Angew. Chem. 79, 414 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 451 (1967).

[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) [blauschwarze Kristalle, bei 300°C beginnende Zers.] durch Chromatographie an basischem Al_2O_3 mit Aceton unter Stickstoff isolieren.

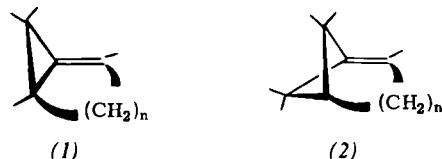


Eingegangen am 10. September 1971 [Z 527]

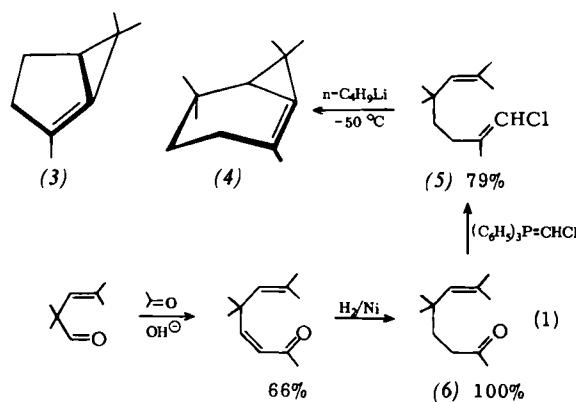
Überbrückte Methylenyclopropane als Prüfstein für die Bredt-Regel: 2,5,5,7,7-Pentamethyl-bicyclo[4.1.0]hept-1-en^[**]

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.

produkt nachweisen^[4]. Nunmehr gelang die Darstellung des Homologen (*4*) (eines Pentamethyllderivates von (*1*) mit $n=3$). Es entsteht in 20- bis 30-proz. Ausbeute bei carbenoider Cyclisierung des nach Gl. (*1*) bereiteten Chlorolefins (*5*) mit *n*-Butyllithium in THF bei -50°C . Die Verbindung, die bislang nicht in Substanz gefaßt wurde, zerfällt in Lösung bei Raumtemperatur mit einer Halbwertzeit von ca. 70 h (gaschromatographisch ermittelt); sie ist damit erheblich stabiler als (*3*).

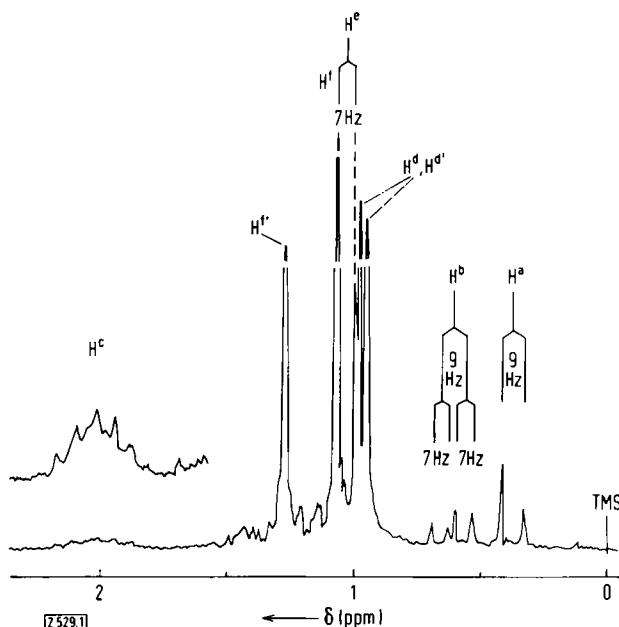
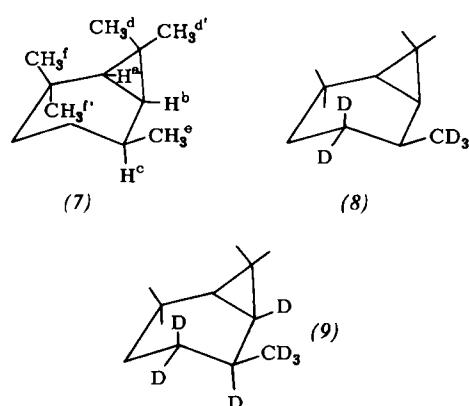


Abb. 100-MHz- ^1H -NMR-Spektrum von 2,5,5,7,7-Pentamethyl-bicyclo[4.1.0]heptan (*7*) (in CDCl_3 , chemische Verschiebung gegen TMS).

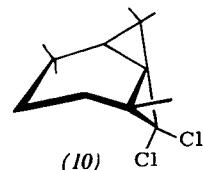
Zum Strukturbeweis überführten wir (*4*) mit Diimin^[5] in den gesättigten Bicyclus (*7*) ($n_D^{20} = 1.4985$), der gaschromatographisch abgetrennt und dessen Summenformel durch Analyse und Massenspektrum gesichert wurde. Im NMR-Spektrum bilden H^a und H^b zusammen mit H^c ein charakteristisches Liniensystem (Abb.) mit $J_{ab} = 9.0 \text{ Hz}$ und $J_{bc} = 7.0 \text{ Hz}$, das sich beim 1,2-Dideuterioderivat [aus (*4*) mit $[\text{D}_2]\text{-Diimin}$] erwartungsgemäß zu einem unaufgelösten Triplett (D-Kopplung) für H^a bei 0.35 ppm ver-



einfach; zudem verschwindet das H^c -Multiplett um 2.0 ppm. Damit ist insbesondere die Lage der Doppelbindung am Brückenkopf gesichert.

Aus α,α' -ständig deuteriertem Keton $[\text{D}_2]\text{-}(*6*)$ bildet sich über $[\text{D}_2]\text{-}(*4*)$ mit Diimin (*8*) und mit Dideuterio-diimin (*9*). Im NMR-Spektrum von (*8*) fehlt das CH_3^e -Dublett von (*7*) bei 1.03 ppm ($J = 7 \text{ Hz}$; das Signal bei tieferem Feld ist vom CH_3^e -Singulett bei 1.07 ppm überdeckt; im 60-MHz-Spektrum sind diese Signale getrennt); das H^e -Multiplett von (*7*) mutiert in (*8*) zum breiten Dublett. (*9*) zeigt das gleiche H^e -Signal wie (*8*); die vier verschiedenen Methylgruppen geben sich in vier Singulets bei 0.96 und 0.98 (CH_3^d , $\text{CH}_3^{d'}$)^[6], 1.07 (CH_3^e) und 1.28 ppm (CH_3^f) zu erkennen.

(*4*) zeigt trotz der gespannten Doppelbindung nur geringe Neigung zur Cycloaddition; mit Phenylazid, Furan und Diazomethan setzt es sich nicht oder undefiniert um – vermutlich wegen der starken Pressung zwischen den Methylgruppen CH_3^d und CH_3^f in den hypothetischen Cycloaddukten. Jedoch wird Dichlorcarben (aus LiCCl_3) glatt zum verbrückten Spiran (*10*) aufgenommen, dessen Struktur spektroskopisch gestützt wurde.



Unsere Ergebnisse lassen für die bislang unbekannten Bicyclen (*2*) mit $n=2$ und 3 endliche, aber begrenzte Lebensdauern vermuten.

Eingegangen am 22. September 1971 [Z 529]

- [1] K. B. Wiberg u. R. A. Fenoglio, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3395 (1968).
- [2] J. Bredt, Liebigs Ann. Chem. 437, 1 (1924).
- [3] F. S. Fawcett, Chem. Rev. 47, 219 (1950).
- [4] G. Köbrich u. H. Heinemann, Chem. Commun. 1969, 2181.
- [5] S. Hüning, H. R. Müller u. W. Thier, Angew. Chem. 77, 368 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 271 (1965).
- [6] Methylgruppen im 7,7-Dimethylnorcaran: 0.97 ppm; E. D. Andrews u. W. E. Harvey, J. Chem. Soc. 1964, 4636.

Brückenkopf-Reaktivitäten von Trishomobarrelen und Trishomobullvalen^[**]

Von Armin de Meijere, Otto Schallner und Christian Weitemeyer^[†]

Das Ausmaß der Stabilisierung eines Carboniumions durch α -ständige Cyclopropylgruppen hängt ab von der Orientierung der Cyclopropan-Ringebeben relativ zur Achse des Carboniumion-p-Orbitals^[11]. Während das Tricyclopromethyl-Kation ähnlich stabil ist wie das Triphenylmethyl-Kation^[12], wird eine Destabilisierung beobachtet, wenn Cyclopropan-Ringebeben und Achse des benachbarten leeren p-Orbitals senkrecht zueinander fixiert sind^[13]. Im

[†] Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. O. Schallner und Dipl.-Chem. C. Weitemeyer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[**] Vorgetragen auf dem „International Symposium on the Chemistry of Small Ring Compounds and Activated Multiple Bonds“, Louvain, Belgien, 13.–16. Sept. 1971. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, unterstützt.