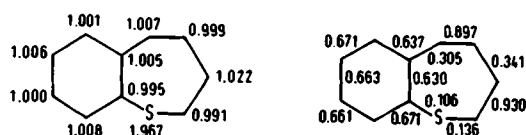


sowie 1–11: $\varphi = 60^\circ$; Bindung 3–4 sowie 5–6 $\varphi = 45^\circ$. Für diese Bindungen werden in der Rechnung die mit der Beziehung^[19]

$$\beta_{ik}(\varphi_{ik}) = \cos \varphi_{ik} \beta_{ik}(\varphi = 0)$$

erhaltenen winkeltkorrigierten β -Werte eingesetzt. Die Parameter für das Heteroatom, h_{-S} (0.5) und k_{C-S} (0.43), entstammen den Angaben von Häfelinger^[20]; am Schwefel wird nur 3p-Beteiligung angenommen. Damit erhielten wir die in Abb. 1 gezeigten Ergebnisse:



[Z602.1]

Abb. 1. π -Elektronendichten (links) und π -Bindungsordnungen am 1-Benzothiepin.

Die Gesamt- π -Elektronenenergie beträgt $12\alpha + 13.514\beta$, ΔE zwischen HOMO und LUMO (Highest Occupated bzw. Lowest Unoccupied MO) 0.987β ^[21].

1-Benzothiepin enthält demnach einen fast nicht gestörten Benzolteil mit nahezu ausgeglichenen Bindungsordnungen, sowie einen heterocyclischen Siebenring mit lokalisierten, wenig konjugierten Doppelbindungen, ausgeprägten Einfachbindungen und einem fast ausschließlich am Schwefel fixierten „freien“ Elektronenpaar. Die Längen der beiden C–S-Bindungen betragen 1.742 und 1.763 Å^[22]; es liegen also die üblicherweise sehr langen C–S-Einfachbindungen vor. Diese sorgen zusammen mit der niedrigen π -Elektronenenergie und der irreversibel verlaufenden Eliminierung von Schwefel für die im Vergleich zu den 1-Benzoxepinen wesentlich geringere thermische Stabilität der 1-Benzothiepine. Dagegen lassen die bisher dargestellten 1-Benzothiepine keine wesentlichen Stabilitätsunterschiede zu den 3-Benzothiepinen erkennen.

Eingegangen am 20. Januar 1972 [Z 602]

[1] Heterocyclische Siebenring-Verbindungen, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: H. Hofmann u. P. Hofmann, Tetrahedron Lett. 1971, 4055.

[2] Die präparativen Arbeiten entstammen der geplanten Dissertation von B. Meyer, Universität Erlangen-Nürnberg.

[3] Die HMO-Rechnungen entstammen der geplanten Dissertation von P. Hofmann, Universität Erlangen-Nürnberg.

[4] G. P. Scott, J. Amer. Chem. Soc. 75, 6332 (1953); K. Dimroth u. G. Lenke, Chem. Ber. 89, 2608 (1956); R. H. Schlessinger u. G. S. Ponticello, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7138 (1967); Tetrahedron Lett. 1968, 3017.

[5] H. Hofmann u. H. Westmeyer, Chem. Ber. 102, 205 (1969).

[6] W. E. Parham u. D. G. Weetman, J. Org. Chem. 34, 56 (1969); dort Hinweise auf frühere Arbeiten.

[7] M. J. S. Dewar u. N. Trinajstić, Tetrahedron 26, 4269 (1970).

[8] H.-J. Haberstroh, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1971.

[9] B. Appler, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1972.

[10] W. Steglich u. G. Höfle, Angew. Chem. 81, 1001 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 981 (1969).

[11] Für alle Verbindungen liegen korrekte C,H-Analysen vor; die Molekulargewichte folgen aus den Massenspektren.

[12] L. M. Jackman u. S. Sternhell: Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1969, S. 185.

[13] F. Sondheimer u. A. Shani, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3168 (1964).

[14] P. Hofmann, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1971.

[15] M. J. S. Dewar u. N. Trinajstić, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1453 (1970).

[16] A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle u. D. Wild, Chem. Ber. 100, 335 (1967).

[17] Fa. Büchi, Flawil (Schweiz).

[18] Die Bezifferung der Zentren entspricht nicht den IUPAC-Regeln!

[19] E. Heilbronner u. H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung. Verlag Chemie, Weinheim 1968.

[20] G. Häfelinger, Tetrahedron 27, 1635 (1971).

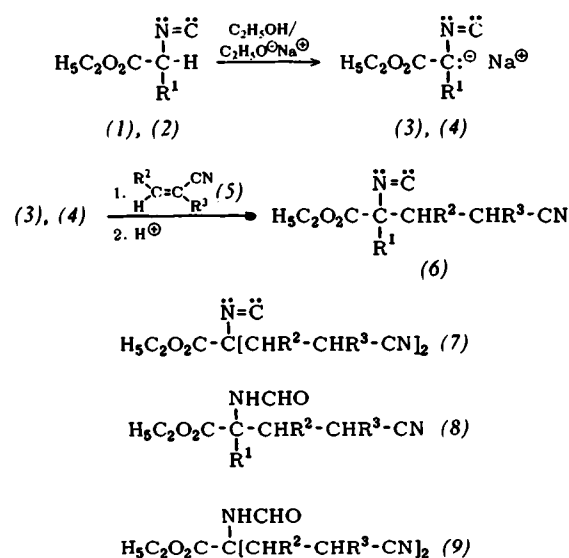
[21] Für 1-Benzoxepin wurde als Gesamt- π -Elektronenenergie $12\alpha + 16.949\beta$ berechnet, ΔE zwischen HOMO und LUMO 0.974β .

[22] Die Bindungsabstände wurden aus den Bindungsordnungen eines ebenen Modells errechnet.

α -Isocyan- γ -cyan-alkansäure-äthylester aus α -metalliertem Isocyanessigsäure- oder -propionsäure-äthylester und Acrylnitrilen^[1]

Von Ulrich Schöllkopf und Paul-Hermann Porsch^[*]

α -Isocyan- γ -cyan-alkansäureester (6) verdienen Beachtung, weil sie über mehrere reaktive Zentren verfügen und vielfältig abzuwandeln sind, u.a. durch Hydrolyse



Verb.	R ¹	R ²	R ³	Kp. (°C/Torr)	Fp. (°C)	Ausb. (%)
(6a)	H	CH ₃	H	106/0.1	–	50 [a] [d]
(6b)	H	C ₆ H ₅	H	103/0.02	–	31 [b]
(6c)	CH ₃	H	H	99/0.15	–	43 [c]
(6d)	CH ₃	CH ₃	H	100/0.15	–	53 [c]
(6e)	CH ₃	C ₆ H ₅	H	–	110 [f]	31 [c]
(6f)	CH ₃	H	CH ₃	94/0.05	–	86 [c]
(7a)	H	H	H	175/0.1	44–46 [g]	55 [b]
(7b)	H	CH ₃	H	–	50–52 [h]	50 [b]
(7c)	H	CH ₃	H	173/0.1	–	41 [b] [e]

[a] Molverhältnis (1) oder (2) : (5) = 2 : 1.

[b] Molverhältnis (1) oder (2) : (5) = 1 : 2.

[c] Molverhältnis (1) oder (2) : (5) = 1 : 1.

[d] Anteil an Bisaddukt etwa 30% vom Monoadduktgewicht.

[e] Anteil an Monoaddukt etwa 30% vom Bisadduktgewicht.

[f] Aus Cyclohexan.

[g] Aus Äthanol/Cyclohexan.

[h] Aus Äthanol/Wasser.

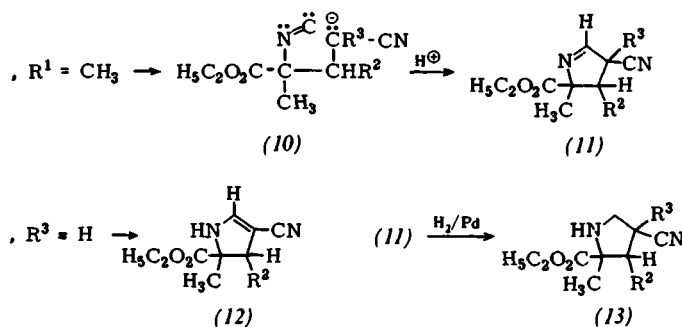
[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dipl.-Chem. P.-H. Porsch
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

der Isocyangruppe zu γ -Cyan- α -aminosäureestern. Man erhält sie, indem man z.B. Isocyanessigsäure-äthylester (1) ($R^1 = H$) oder Isocyanpropionsäure-äthylester (2) ($R^1 = CH_3$) in Äthanol mit Natriumäthanolat als Katalysator bei $\approx 30^\circ C$ cyanäthylt. Entscheidende Zwischenstufen sind die α -metallierten Isocyanalkansäureester (3) bzw. (4), die sich an die Doppelbindung der Acrylnitrile (5) addieren. Durch Protonierung resultieren die Addukte (6).

Mit Isocyanessigsäureester (1) können sich Bisaddukte vom Typ (7) bilden, weil die Verbindungen (6) bei $R^1 = H$ über ihre Anionen mit weiterem Acrylnitril (5) reagieren können. Soweit bisher untersucht, erhält man mit Acrylnitril (5) ($R^2 = R^3 = H$) und Methacrylnitril (5) ($R^2 = H, R^3 = CH_3$) nur die Bisaddukte – auch mit überschüssigem Isocyanessigsäureester –, während z.B. mit Crotonnitril und Zimtsäurenitril Monoaddukte vom Typ (6) zu isolieren sind.

Mit 2N Salzsäure in Äthanol sind die Verbindungen (6) bzw. (7) zu γ -Cyan- N -formyl- α -aminosäureestern (8) bzw. (9) zu hydrolysieren; die Nitrilgruppe bleibt dabei intakt.

Führt man die Cyanäthylierung von Isocyanpropionsäure-äthylester (2) ($R^1 = CH_3$) bei $65^\circ C$ und mit äquimolaren Mengen Natriumäthanolat aus, so entstehen die 3-Cyan-pyrrolin-5-carbonsäureester (11) oder bei $R^3 = H$ (12). Sie bilden sich über die Anionen (10).



Durch katalytische Hydrierung (in Äthanol mit Palladium/Aktivkohle) lassen sich die 1-Pyrroline (11) zu den 3-Cyan-pyrrolin-äthylestern (4 Cyan-pyrrolidin-2-carbonsäure-äthylestern) (13) hydrieren.

α -Isocyan- β -methyl- γ -cyan-buttersäure-äthylester (6a):

Zur Lösung von 11.3 g (0.1 mol) Isocyanessigsäure-äthylester^[2] in 30 ml trockenem Äthanol fügte man 1 ml einer Natriumäthanolat-Lösung (hergestellt aus 5g Natrium in 100 ml trockenem Äthanol). Dazu tropfte man die Lösung von 3.35 g (50 mmol) Crotonnitril in 15 ml trockenem Äthanol in ca. 30 min, wobei die Temperatur nicht über $30^\circ C$ stieg. Man ließ 15 Std. bei Raumtemperatur stehen, neutralisierte mit Eisessig und zog das Solvens im Vakuum (Badtemperatur max. $80^\circ C$) ab. Man löste den Rückstand in 50 ml Methylenchlorid, wusch dreimal mit je 20 ml Wasser, trocknete die organische Phase mit Natriumsulfat und erhielt aus dem Rückstand 4.5 g (50%) (6a) (1:1-Diastereomergemisch). IR-Spektrum (Film): 2250 (ν_{CN}), 2140 ($\nu_{N=C}$), 1750 cm^{-1} (ν_{CO}); NMR-Spektrum ($CDCl_3$): $\tau = 5.46$ (d, $J_{\alpha,\beta} \approx 4$ Hz); 5.60 (d, $J_{\alpha,\beta} \approx 4$ Hz); 8.58 (d, $J \approx 7$ Hz); 7.43 ppm (m). Im Destillationsrückstand befanden sich ca. 1.5 g des Bisadduktes (7c).

4-Isocyan-4-äthoxycarbonyl-3,5-dimethyl-heptandinitril (7c):

Zur Mischung aus 30 ml trockenem Äthanol und 2 ml Natriumäthanolat-Lösung (aus 5 g Natrium und 100 ml trockenem Äthanol) tropfte man eine Mischung von 13.4 g (0.2 mol) Crotonnitril und 11.3 g (0.1 mol) Isocyanessigsäure-äthylester in 30 ml trockenem Äthanol in ca. 30 min so zu, daß die Temperatur nicht über $30^\circ C$ anstieg. Aufgearbeitet wurde wie oben beschrieben. Fraktionierende Destillation des Rohproduktes lieferte 3 g Monoaddukt (6a) und 10 g (41%) (7c). IR-Spektrum (Film): 2260 (ν_{CN}), 2140 (ν_{NC}), 1740 cm^{-1} (ν_{CO}); NMR-Spektrum ($CDCl_3$): $\tau = 8.60$ (m), 7.52 (m), 5.64 (q), 8.73 ppm (m).

4-Formylamino-4-äthoxycarbonyl-3,5-dimethyl-heptandinitril: (9), $R^2 = CH_3, R^3 = H$:

Das Gemisch aus 3.5 g (7c), 1 ml konz. Salzsäure und 15 ml 96-proz. Äthanol wurde bei Raumtemperatur 2.5 Std. gerührt, bis im IR-Spektrum keine Isocyanid-Bande vorhanden war. Man neutralisierte mit 10-proz. Kalilauge und erhielt durch übliche Aufarbeitung 3 g (9), $R^2 = CH_3, R^3 = H$, als farbloses Öl. IR-Spektrum (Film): 3360 (ν_{NH}), 2250 (ν_{CN}), 1730 (ν_{CO}), 1680 ($\nu_{Amid, I}$), 1520 cm^{-1} ($\nu_{Amid, II}$).

3-Cyan-4,5-dimethyl-2-pyrrolin-5-carbonsäure-äthylester (12), $R^2 = CH_3$:

Zur Lösung von 1.15 g (50 mmol) Natrium in 40 ml trockenem Äthanol fügte man unter Rühren und Kühlen (Wasserbad) die Lösung von 6.35 g (50 mmol) Isocyanpropionsäure-äthylester^[2] und 3.35 g (50 mmol) Crotonnitril in 15 ml trockenem Äthanol, erwärmte unter Rühren solange auf $65^\circ C$, bis im IR-Spektrum keine Isocyanid-Bande mehr vorhanden war (ca. 1.5 – 2 Std.), und neutralisierte mit Eisessig. Durch die oben beschriebene Aufarbeitung erhielt man 5.2 g (54%) (12), $R^2 = CH_3$, vom Kp = $106^\circ C/0.1$ Torr. IR-Spektrum (Film): 3370 (ν_{NH}), 3095 ($\nu_{H-C=C}$), 2190 (ν_{CN}), 1730 (ν_{CO}), 1600 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$); NMR-Spektrum (CCl_4): $\tau = 3.08$ (d, $J_{2,4} = 3$ Hz), 4.47 (s), 5.82 (q), 6.9 (m), 8.7 ppm (m).

Eingegangen am 23. Dezember 1971
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 605]

[1] Synthesen mit α -metallierten Isocyanestern, 13. Mitteilung. – 12. Mitteilung: D. Hoppe u. U. Schöllkopf, Angew. Chem. 84, 435 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 5 (1972).

[2] I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knapfer u. K. Offermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 472 (1965).

Eine licht-induzierte [2 + 4]-Cyclodimerisierung im Kristall-Zustand^[**]

Von Hans Achenbach, Wolfgang Karl und Egmont Schaller^[*]

Bei Arbeiten über die Inhaltsstoffe des Rauschpfeffers^[1] synthetisierten wir auch das bereits beschriebene^[2] 5-Hydroxy-3-methoxy-7-(3-methoxy-4-methoxymethoxyphenyl)-2,4,6-heptatriensäure- δ -lacton (1).

[*] Doz. Dr. H. Achenbach, Dipl.-Chem. W. Karl und cand. chem. E. Schaller
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.