

anlaßte uns, Cyclohexyldenacetonitril (1) mit kernsubstituierten Benzylcyaniden (2) umzusetzen. Dabei entstanden in hoher Ausbeute die 2-Aryl-3,3-pentamethylglutarsäuredinitrile (3).

Die IR-, ^1H -NMR- und MS-Daten stimmen mit den angegebenen Strukturen überein.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Ein Gemisch aus 0.1 mol Cyclohexyldenacetonitril, 0.1 mol eines kernsubstituierten Benzylcyanids und 0.001 mol K-tert.-butylat wird 12 h unter Stickstoff auf 50–80°C gehalten. Die erstarrte Schmelze wird aus Methanol, das 10% Acetonitril enthalten kann, umkristallisiert; das Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

Eingegangen am 10. Mai 1972 [Z 664c]

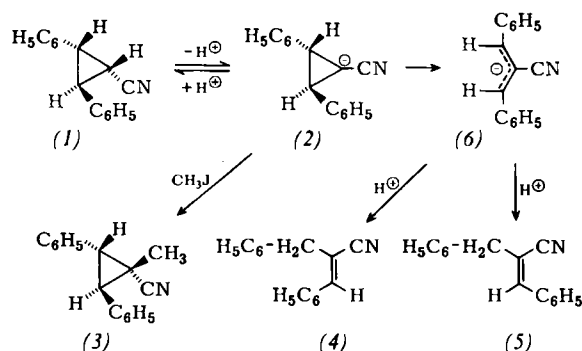
[1] H. J. Arpe u. I. Leupold, Angew. Chem. 84, 767 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 8 (1972).

Ringöffnung eines Cyclopropylanions und Cycloaddition des Allylanions^[*]

Von Gernot Boche und Diether Martens^[*]

Seit Aufstellung der Orbitalsymmetrieregeln^[1] beansprucht die Ringöffnung des Cyclopropylanions, die konrotatorisch vorhergesagt wurde^[2], besonderes Interesse. Mehrere Beispiele wurden bekannt, bei denen die Behandlung substituierter Cyclopropane mit Basen direkt zu Allylanionen führt^[6, 7]. H/D-Austausch- und Isomerisierungsversuche am anionischen Zentrum des Dreirings machen wahrscheinlich, daß Cyclopropylanionen als Zwischenstufen auftreten^[6d, 6e, 7], doch kennt man auch viele Cyclopropylanionen, bei denen keine Ringöffnung zum Allylanion stattfindet^[8].

Wir konnten ein Cyclopropylanion herstellen, das elektrocyclisch zum Allylanion isomerisiert. Beim Zusammengeben von *trans*-2,3-Diphenylcyclopropyl-1-carbonitril (1) und zwei Moläquivalenten Lithium-diisopropylamid in Tetrahydrofuran bei –30°C entsteht momentan das Cyclopropylanion (2).



Sofortige Umsetzung von (2) mit Methyljodid bei –30°C führt zu (3) mit 95% Ausbeute. Bei der Protonierung von (2) mit Eisessig unter denselben Bedingungen erhält man (1) mit 93% Ausbeute zurück.

Läßt man das Reaktionsgemisch dagegen erst auf Raumtemperatur kommen und protoniert dann, so entsteht ein Gemisch (etwa 1:1) der isomeren Olefine (4) und (5)^[9] mit 95% Ausbeute. Da (1) bei diesem Versuch nicht mehr auftritt^[10], muß beim Erwärmen vollständige Isomerisierung des Cyclopropylanions (2) zum rot-violetten Allylanion (6) eingetreten sein.

Die kinetische Verfolgung der Ringöffnung des mit zwei und vier Moläquivalenten Lithium-diisopropylamid hergestellten Cyclopropylanions (2) ergab eine von der Basenkonzentration unabhängige Valenzisomerisierung (2) → (6) mit einer Halbwertszeit von 27 min bei –24.5°C; die zwischen –32.5°C und –20.3°C ermittelten Aktivierungsparameter haben folgende Werte: $\Delta H^\ddagger = 19.0 \pm 1.5$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = 2.5$ cal·grad^{–1}·mol^{–1}.

Die Reaktion eines Allylanions mit einem Olefin zu einem Cyclopentylanion ist der Grundtyp der symmetrie-erlaubten 1,3-Dipolaren [$\pi_2s + \pi_4s$]-Cycloaddition^[11]. Diese Reaktion ist bislang nicht beschrieben worden. Am näch-

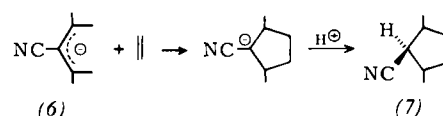


Tabelle 1. Umsetzung des 1,3-Diphenylallyl-2-carbonitril-Anions (6) mit Alkenen [15].

Alken	Reaktionsbedingungen	Produkt	Fp(°C)	Ausb. (%)
Styrol	2 Std., 25°C	2,3,5-Triphenylcyclopentan-1-carbonitril	134–135	65
<i>trans</i> -Stilben	15 Std., 25°C	2,3,4,5-Tetraphenylcyclopentan-1-carbonitril	120–120.5	59
1,1-Diphenyläthylen	2 Std., 25°C	2,3,3,5-Tetraphenylcyclopentan-1-carbonitril	186–186.5	69
Acenaphthylen	2 Std., 25°C	7,9-Diphenyl-6b,9a-dihydrocyclopent[a]-acenaphthylen-8-carbonitril [a]	213–215 309–311	18 37

[a] Es entstehen zwei Cycloaddukte.

[*] Dr. G. Boche und Dipl.-Chem. D. Martens
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstr. 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Frl. G. Schneider danken wir für präparative Mithilfe.

sten kommen ihr Umsetzungen cyclischer Allylanionen mit Dehydrobenzol^[12] sowie Cycloadditionen des 2-Azallylanions an Mehrfachbindungen^[13]. Außerdem berichtete Kauffmann jüngst^[14] über die Bildung eines Fünfring-Adduktes bei der Umsetzung von α -Methylstyrol

und Lithium-diisopropylamid mit Stilben, die über ein intermediäres Allylanion gedeutet wurde.

Wie wir fanden, reagiert das Allylanion (6) mit den in Tabelle 1 angeführten Alkenen zu Addukten, die nach Protonierung (oder Methylierung) als Cyclopentanderivate (7) isoliert wurden.

Eingegangen am 17. Mai 1972 [Z 666]

[1] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 87, 395 (1965).

[2] Der konrotatorische Ablauf wurde bei der Ringöffnung zum *trans,cis,cis*-Cyclononatraenyl-Anion [3] sowie bei den Ringöffnungen der zum Cyclopropylanion isoelektronischen Aziridine [4] und Oxirane [5] nachgewiesen.

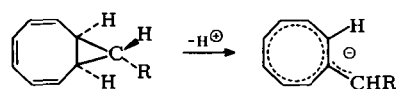
[3] G. Boche, D. Martens u. W. Danzer, Angew. Chem. 81, 1003 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 984 (1969).

[4] a) R. Huisgen, W. Scheer u. H. Huber, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1753 (1967); b) Th. Kauffmann, K. Habersaat u. E. Köppelmann, Angew. Chem. 84, 262 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 291 (1972).

[5] A. Dahmen, H. Hamberger, R. Huisgen u. V. Markowski, Chem. Commun. 1971, 1192.

[6] a) E. P. Kohler u. J. B. Conant, J. Amer. Chem. Soc. 39, 1404 (1917); b) E. P. Kohler u. P. Allen Jr., J. Amer. Chem. Soc. 50, 884 (1928); c) L. I. Smith u. J. Showell, J. Org. Chem. 17, 827 (1951); d) J. E. Mulvaney u. D. Savage, J. Org. Chem. 36, 2592 (1971); e) R. Huisgen u. P. Eberhard, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1346 (1972).

[7] Die Behandlung von anti-*cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-carbonitril (1a) oder -9-carbonsäure-methylester (1b) mit Lithium-diisopropylamid führt zu den Anionen (2a) bzw. (2b):



(1a), R = CN (2a), R = CN

(1b), R = COOCH₃ (2b), R = COOCH₃

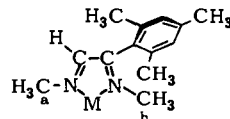
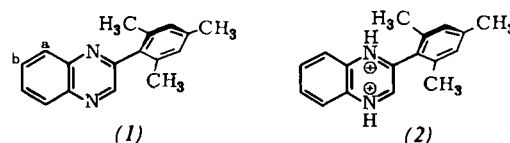
D. Martens, Diplomarbeit, Universität München 1971.

Die Mesitylgruppe als Ringstromsonde bei Übergangsmetall-Chelaten von 1,2-Diimininen

Von Günter Häfeling, Rudolf G. Weißenhorn, Fritz Hack und Gerlinde Westermayer^[*]

Bei Übergangsmetall-Chelaten vom Typ des Tris(*N,N'*-dimethyl-äthandiimin)eisen(II)^[1,2] wurde eine Überlappung der Metall-*d*_{12a}-orbitale mit dem π -Elektronensystem des Liganden unter Bildung eines cyclischen Konjugationssystems postuliert, dem aromatische^[3] oder quasiaromatische^[4,5] Eigenschaften zugeschrieben wurden. Aromatizität oder cyclische π -Elektronendelokalisation ist experimentell durch das Auftreten eines Ringstromeffektes nachweisbar^[6]. Da die chemische Verschiebung der NMR-Signale der Ringprotonen^[7] zu stark von der Ladungsdichteverteilung im Hetero- π -elektronensystem abhängt, wurden Chelate mit Mesityl-Substituenten synthetisiert, bei denen Unterschiede zwischen den chemischen Verschiebungen der beiden äquivalenten, über und unter der Chelatringebene befindlichen *o*-Methylgruppen und der als innerer Standard wirkenden *p*-Methylgruppe einen Nachweis für den Ringstrom darstellen^[8,9].

Das als aromatisches Vergleichssystem dienende 2-Mesitylchinoxalin (1) zeigt eine Aufspaltung der Methylsignale um 0.25 ppm, die mit 0.30 ppm beim Phenylmesitylen^[8] und mit 0.45 ppm beim Bimesityl^[8] vergleichbar



(3a) M = Mo⁰(CO)₄

(3b) M = $\frac{1}{3}$ Fe(ClO₄)₂

Verb.	N=C—H	H _a	H _b	Δ (NCH ₃)	<i>m</i> -C—H	<i>p</i> -CH ₃	<i>o</i> -CH ₃	Δ (CH ₃)	Lsgsm.
(1)	0.53	1.90 (m)	2.40 (m)	—	3.06	7.68	7.93	0.25	CCl ₄
(2)	0.66	1.67	1.67	—	3.14	8.00	8.00	0.00	H ₂ SO ₄
(3a)	2.05	5.85	6.26	0.41	3.08	7.67	8.00	0.33	CCl ₄
(3b)	1.87 (t)	6.21	6.75 (t)	0.54	2.87	7.82	7.67	-0.15	(CD ₃) ₂ C=O

[8] Zusammenfassung: [6d].

[9] Das Gemisch der Olefine (4) und (5) wurde unabhängig synthetisiert.

[10] NMR-spektroskopisch erkennt man 3% (1) neben 97% (4) und (5).

[11] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963); R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797, 833 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969); A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D. Grashey u. E. Spindler, Chem. Ber. 100, 2192, 2212 (1967).

[12] G. Wittig u. E. Knauss, Chem. Ber. 91, 895 (1958); C. F. Huebner u. E. M. Donoghue, J. Org. Chem. 33, 1678 (1968); W. T. Ford, P. Radue u. J. A. Walker, Chem. Commun. 1970, 966.

[13] Th. Kauffmann, K. Habersaat u. E. Köppelmann, Angew. Chem. 84, 261, 262 (1972), und dort zitierte Literatur; Angew. Chem. internat. Edit. 11, 290, 291 (1972).

[14] R. Eidenschink u. Th. Kauffmann, Angew. Chem. 84, 292 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 292 (1972).

[15] Die Konstitution der Addukte ergibt sich aus Analysen, NMR- und Massenspektren. Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

sind. In derselben Größenordnung liegt die Aufspaltung beim Tetracarbonyl(mesityl-*N,N'*-dimethyl-äthandiimin)-molybdän (3a) mit 0.33 ppm. Dagegen zeigt das Tris(mesityl-*N,N'*-dimethyl-äthandiimin)eisen(II)-perchlorat (3b) überraschenderweise eine negative Aufspaltung von -0.15 ppm. Negative Aufspaltungen wurden auch bei einfachen Mesitylderivaten, bei denen funktionelle Gruppe und Mesitylrest weitgehend coplanar sein können, beobachtet (z. B. Mesitylaldehyd: -0.25 ppm, Dimesitylacetylen^[10]: -0.20 ppm, Brommesitylen: -0.14 ppm, Mesitoesäure: -0.05 ppm), während Derivate, bei denen die Mesitylgruppe aus sterischen Gründen weitgehend senkrecht zur funktionellen Gruppe steht, kleine positive Aufspaltungen

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Häfeling, Dipl.-Chem. R. G. Weißenhorn, Dipl.-Chem. F. Hack und G. Westermayer
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstr. 33