

- [31] E. Höft u. H. Schultze, Z. Chem. 7, 149 (1967).  
 [32] A. Rieche, E. Schmitz u. E. Bayer, Chem. Ber. 92, 1206 (1959).  
 [33] L. Horner u. K. H. Knapp, Liebigs Ann. Chem. 622, 79 (1959).  
 [34] A. A. Turovski, R. V. Kucher u. A. E. Batog, Zh. Org. Khim. 7, 1141 (1971).  
 [35] L. Horner u. H. Junkermann, Liebigs Ann. Chem. 591, 53 (1955).  
 [36] P. Kolsaker u. O. Meth-Cohn, Chem. Commun. 1965, 423; G. H. Kerr u. O. Meth-Cohn, J. Chem. Soc. C 1971, 1369.  
 [37] A. Rieche, E. Höft u. H. Schultze, Chem. Ber. 97, 195 (1964).  
 [38] E. Höft, A. Rieche u. H. Schultze, Liebigs Ann. Chem. 697, 181 (1966).  
 [39] A. Rieche, E. Höft u. H. Schultze, Liebigs Ann. Chem. 697, 188 (1966).  
 [40] A. Rieche, E. Schmitz u. P. Dietrich, Chem. Ber. 92, 2239 (1959).  
 [41] Brit. Pat. 1032645; DBP 1223384 (1966), Farbwerke Hoechst.  
 [42] A. Rieche, E. Schmitz u. E. Beyer, Chem. Ber. 92, 1212 (1959).  
 [43] E. G. E. Hawkins, unveröffentlicht.

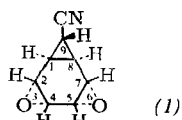
- [44] A. D. Jenkins u. D. W. G. Style, J. Chem. Soc. 1953, 2337.  
 [45] N. Kornblum u. H. E. De La Mare, J. Amer. Chem. Soc. 73, 880 (1951).  
 [46] M. Libert, C. Caullet u. S. Longchamp, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 2367.  
 [47] W. Metzger u. H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 527, 1 (1936).  
 [48] J. H. Atkinson, R. S. Atkinson u. A. W. Johnson, J. Chem. Soc. 1965, 5999.  
 [49] E. H. White u. M. J. C. Harding, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5686 (1964).  
 [50] W. Theilacker u. W. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 605, 43 (1957).  
 [51] E. G. E. Hawkins, J. Chem. Soc. C 1971, 160.  
 [52] A. Rieche, E. Schmitz u. E. Gründemann, Angew. Chem. 72, 635 (1960).  
 [53] A. F. McKay, J.-M. Billy u. E. J. Tarlton, J. Org. Chem. 29, 291 (1964).  
 [54] G. Zigeuner u. G. Gübitz, Monatsh. Chem. 101, 1547 (1970).

## ZUSCHRIFTEN

### Ein planarer Cyclohexan-Ring: Röntgen-Strukturanalyse von 9-Cyan-*anti*- dioxo-tris- $\sigma$ -homobenzol

Von Chizuko Kabuto, Morio Yagihara,  
Toyonobu Asao und Yoshio Kitahara<sup>[\*]</sup>

In letzter Zeit wurde ein allgemeiner Syntheseweg zu Derivaten von Trishomobenzol eröffnet und über manche interessante Eigenschaften solcher Verbindungen berichtet, die auf die Spannung in diesem Molekültyp zurückgehen dürften<sup>[1]</sup>. Von besonderem Interesse ist, welchen Einfluß auf die Geometrie des zentralen Cyclohexan-Rings die drei stark gespannten Dreiringe an seiner Peripherie ausüben. Zur Klärung dieser Frage sollte die Röntgen-Strukturanalyse von 9-Cyan-3,6-dioxo-tetracyclo[6.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,7</sup>]nonan (1)<sup>[2]</sup> beitragen – unseres Wissens die erste Strukturuntersuchung des Tris- $\sigma$ -homobenzol-Systems überhaupt.



Das Derivat (1) kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ , mit  $a=6.501$ ,  $b=13.215$ ,  $c=8.795$  Å;  $\beta=115.74^\circ$ ;  $Z=4$ ;  $d_{\text{exp}}=1.45$ ,  $d_{\text{ber}}=1.46$  g/cm<sup>3</sup>. Auf einem automatischen Rigaku-Vierkreis-Diffraktometer wurden an einem Einkristall ( $0.2 \times 0.2 \times 0.25$  mm) insgesamt 1289 Reflexe (im Bereich  $2\theta=55^\circ$ ) mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Die Struktur wurde nach einer direkten Methode gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Alle H-Atome waren in einer Differenz-Fourier-Synthese auffindbar. Die mit anisotropen (für C, O, N) und isotropen

Temperaturfaktoren (für H) fortgesetzte Verfeinerung ergab den R-Wert 0.048.

Die wichtigsten Daten der Molekülgeometrie enthält Abbildung 1. Erwartungsgemäß besitzt der Cyclohexan-Ring in (1) planare Konformation: die maximale Abweichung von der Ebene durch die Atome C<sup>1</sup> bis C<sup>6</sup> beträgt nur 0.008 Å. Der Diederwinkel zwischen dieser Ebene und dem Cyclopropan-Ring ist mit  $75.8^\circ$  dem entsprechenden Winkel in *anti*-1-Brom-bishomochinon ( $75\text{--}77^\circ$ )<sup>[3]</sup> oder 2,5-Dimethyl-7,7-dicyan-norcaradien ( $73^\circ$ )<sup>[4]</sup> ähnlich. Die in die entgegengesetzte Richtung geneigten beiden Oxiran-Ringe weisen damit vergleichbare Diederwinkel auf:  $75.2^\circ$  für C<sup>3</sup>C<sup>4</sup>O<sup>1</sup> und  $74.9^\circ$  für C<sup>5</sup>C<sup>6</sup>O<sup>2</sup>.

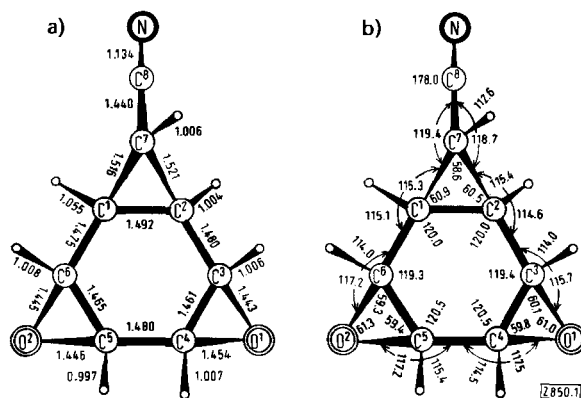


Abb. 1. Molekülstruktur des Trishomobenzol-Derivats (1). – a) Bindungslängen [Å]; Standardabweichung: 0.004 für C—C, C—O und C—N, 0.045 Å für C—H. – b) Bindungswinkel [°]; Standardabweichung: 0.3° für CCC, COC und CCN, 2.5° für CCH.

Hervorzuheben ist der Effekt des „ungesättigten Charakters“ der dreigliedrigen Ringe auf die Bindungslängen: die Abstände C<sup>1</sup>—C<sup>6</sup>, C<sup>2</sup>—C<sup>3</sup> sowie C<sup>4</sup>—C<sup>5</sup> sind mit einem Mittelwert von 1.480 Å signifikant kürzer als in einer sp<sup>3</sup>-sp<sup>3</sup>-Einfachbindung (1.54 Å) und kommen so einer sp<sup>2</sup>-sp<sup>2</sup>-Einfachbindung (1.48 Å) nahe. Dies deutet auf eine mehr-

[\*] Prof. Dr. Y. Kitahara, Dr. C. Kabuto und Dipl.-Chem. M. Yagihara  
 Department of Chemistry, Faculty of Science  
 Tohoku University, Aramaki, Sendai 980 (Japan)  
 Prof. Dr. T. Asao  
 Department of Chemistry, College of General Education  
 Tohoku University, Kawauchi, Sendai 980 (Japan)

fach konjugative Wechselwirkung zwischen den Dreiringen hin, wie sie auch zwischen Cyclopropaneinheiten und Doppelbindungen angenommen wird<sup>[3-5]</sup>.

Die Planarität des sechsgliedrigen Ringes bedarf einer Aufweitung der „intracyclischen“ Bindungswinkel ( $\approx 120^\circ$ ), wodurch die von diesem Ring ausgehenden C—H-Bindungen etwas in Richtung zur Ringebene gekippt werden (mittlerer Winkel  $28^\circ$ ).

Diese Befunde zeigen, daß dem zentralen  $C_6H_6$ -Gerüst eine Struktur zwischen der eines Cyclohexans mit  $sp^3$ -hybridisierten C-Atomen und der von Benzol ( $sp^2$ -C) zukommt.

Eingegangen am 14. Mai 1973 [Z 850]

[1] H. Prinzbach u. D. Stusche, *Angew. Chem.* 82, 836 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 799 (1970); *Helv. Chim. Acta* 54, 755 (1971); D. L. Dalrymple u. S. P. B. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 7098 (1971); M. Engelhard u. W. Lüttke, *Angew. Chem.* 84, 346 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 310 (1972); D. Stusche, M. Breuninger u. H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* 55, 2352 (1972); E. Vogel, H.-J. Altenbach u. C.-D. Sommerfeld, *Angew. Chem.* 84, 986 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 939 (1972); R. Schwesinger u. H. Prinzbach, *ibid.* 84, 990 (1972), bzw. 11, 942 (1972); C. H. Foster u. G. A. Berchtold, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 7939 (1972).

[2] (1), Fp =  $104-105^\circ C$ , ist durch Photooxygenierung von 7-Cyantropiden und anschließende Thermolyse des dabei entstehenden Epidioxy-Derivats erhältlich; M. Yagihara, T. Asao u. Y. Kitahara, noch unveröffentlicht.

[3] J. Heller, A. S. Dreiding, R. Grieb u. A. Niggli, *Angew. Chem.* 84, 170 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 236 (1972).

[4] C. J. Fritchie, *Acta Crystallogr.* 20, 27 (1966).

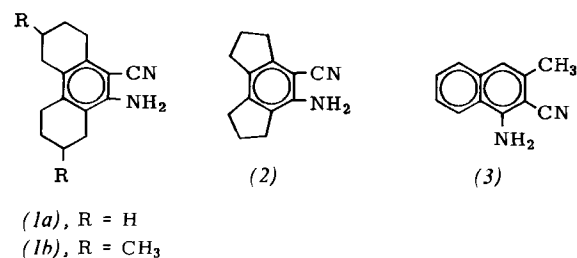
[5] K. J. Hwang, J. Donohue u. C. Tsai, *Acta Crystallogr. B* 28, 1727 (1972).

## Eliminierung der Nitrilgruppe aus *o*-Aminonitrilen

Von Julian Mirek und Janusz Sepiol<sup>[\*]</sup>

9-Amino-10-cyan-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-phenanthren (1a) läßt sich durch Cyclisierung von (2-Cyclohexyliden-cyclohexyliden)-malodinitril mit konzentrierter Schwefelsäure bei  $0^\circ C$  mit fast quantitativer Ausbeute herstellen<sup>[1]</sup>. Kürzlich wurde (2-Cyclopentyliden-cyclopentyliden)-malodinitril thermisch ( $160^\circ C$ ) zu 4-Amino-5-cyan-hexahydro-*as*-indacen (2) cyclisiert<sup>[2]</sup>. Ähnlich geht (1-Methyl-2-phenyl-äthyliden)-malodinitril in konzentrierter Schwefelsäure bei Raumtemperatur mit guter Ausbeute in 1-Amino-2-cyan-3-methyl-naphthalin (3) über<sup>[3]</sup>.

Nach Jäger<sup>[1]</sup> läßt sich die Cyangruppe in (1a) infolge sterischer Hinderung nicht verseifen; in (2) und (3) hydrolysiert sie nur schwer zur Amidgruppe<sup>[2,3]</sup>. Dagegen haben wir festgestellt, daß die *o*-Aminonitrile (1a), (1b), (2) und (3) durch mehrstündiges Erhitzen ( $200^\circ C$ ) im Autoklaven mit alkoholischer Natronlauge in die Amine um-



[\*] Doz. Dr. J. Mirek und Dipl.-Chem. J. Sepiol  
Institut für Chemie der Universität  
PL 30-060 Kraków (Polen)

gewandelt werden. Diese „Denitrilierung“ verläuft wahrscheinlich über die *o*-Aminocarbonsäure (oder deren Anion), die unter den Reaktionsbedingungen instabil ist (Tabelle 1).

Tabelle 1. Denitrilierung von (1a), (1b), (2) und (3).

Nitril	Reaktionszeit [h]	Amin	
		Ausb. [%]	Fp [ $^\circ C$ ]
(1a)	8	74	65–66
(1b)	8	71	76–77
(2)	7	46	45–46
(3)	6	82	50–51 [a]

[a] Fp =  $51-52^\circ C$  [4].

## Allgemeine Arbeitsvorschrift:

5 g *o*-Aminonitrilderivat und 5 g Natriumhydroxid in 80 ml Äthanol wurden in einem Autoklaven einige Stunden auf  $200^\circ C$  erhitzt. Die ammoniakhaltige alkoholische Lösung wurde von Natriumcarbonat abfiltriert, das Filtrat mit 60 ml Wasser verdünnt und das Äthanol abdestilliert. Der zuerst ölig ausfallende Niederschlag kristallisiert beim Abkühlen. Das auskristallisierte Amin wurde durch Sublimation in Vakuum und anschließende Umkristallisation aus Petroläther gereinigt.

Die Strukturen der neuen Amine aus (1a), (1b) und (2) wurden durch analytische und spektroskopische Untersuchungen gesichert.

Eingegangen am 12. Juni 1973 [Z 866]

[1] H. Jäger, *Chem. Ber.* 95, 242 (1962).

[2] G. Le Guillanton, *C. R. Acad. Sci. C* 274, 895 (1972).

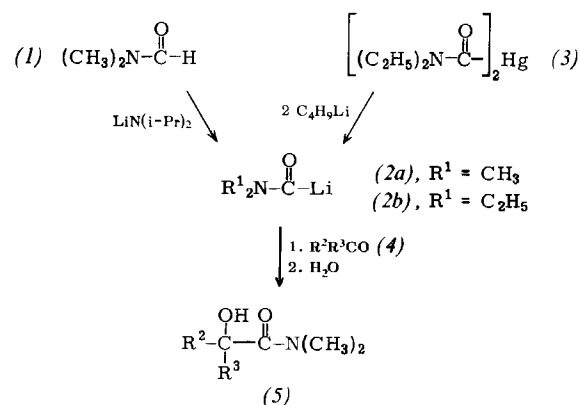
[3] E. Campaigne, D. R. Maulding u. W. L. Roelofs, *J. Org. Chem.* 29, 1543 (1964).

[4] V. Veselý u. J. Kapp, *Chem. Listy* 18, 201 (1924).

## Dimethylcarbamoyl-lithium aus Dimethylformamid und Lithiumdiisopropylamid; Synthese von $\alpha$ -Hydroxy-carbonsäuredimethylamiden

Von Béla Bánhidai und Ulrich Schöllkopf<sup>[\*]</sup>

Vor einigen Jahren berichteten wir über die Darstellung von Diäthylcarbamoyl-lithium (2b) durch Spaltung von Bis(diäthylcarbamoyl)quecksilber (3) mit Butyllithium<sup>[1,2]</sup>.



[\*] Dr. B. Bánhidai und Prof. Dr. U. Schöllkopf  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2