

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

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°).

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).

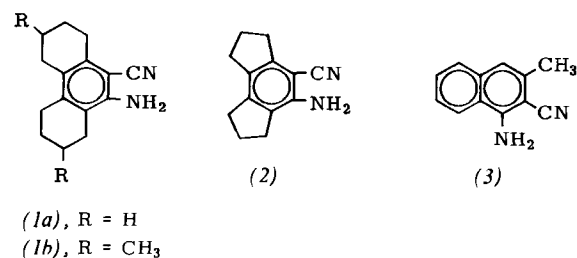
[5] K. J. Hwang, J. Donohue u. C. Tsai, *Acta Crystallogr. B* 28, 1727 (1972).

Eliminierung der Nitrilgruppe aus *o*-Aminonitrilen

Von Julian Mirek und Janusz Sepiol^[*]

9-Amino-10-cyan-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-phenanthren (1a) läßt sich durch Cyclisierung von (2-Cyclohexylyden-cyclohexylyden)-malodinitril mit konzentrierter Schwefelsäure bei $0^\circ C$ mit fast quantitativer Ausbeute herstellen^[1]. Kürzlich wurde (2-Cyclopentyliden-cyclopentyliden)-malodinitril thermisch ($160^\circ C$) zu 4-Amino-5-cyan-hexahydro-*as*-indacen (2) cyclisiert^[2]. 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^[3].

Nach Jäger^[1] läßt sich die Cyangruppe in (1a) infolge sterischer Hinderung nicht verseifen; in (2) und (3) hydrolysiert sie nur schwer zur Amidgruppe^[2,3]. 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).

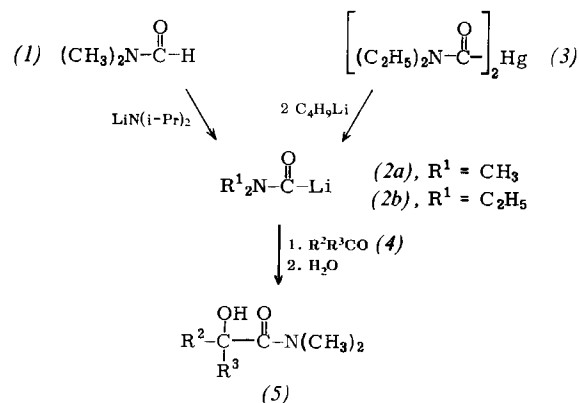
[3] E. Campaigne, D. R. Maulding u. W. L. Roelofs, *J. Org. Chem.* 29, 1543 (1964).

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

Dimethylcarbamoyl-lithium aus Dimethylformamid und Lithiumdiisopropylamid; Synthese von α -Hydroxy-carbonsäuredimethylamiden

Von Béla Bánhidai und Ulrich Schöllkopf^[*]

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



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

(2b) liefert mit Carbonylverbindungen (nach Hydrolyse) α -Hydroxy-carbonsäurediäthylamide, ist also ein Reagens, das die nucleophile Einführung der Carbamoylgruppe in Carbonylverbindungen erlaubt^[2,3]. Die Herstellung von (3) ist aber relativ umständlich^[4] und auch nicht ungefährlich. Wir suchten deshalb einen einfacheren Zugang zu Reagentien vom Typ (2)^[5].

Wir haben nun gefunden, daß man durch Umsetzung von Dimethylformamid (1) mit Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran/Äther bei -78°C in Gegenwart von Carbonylverbindungen (4) in z. T. guten Ausbeuten α -Hydroxy-carbonsäuredimethylamide (5) erhält (Tabelle 1). Als entscheidende Zwischenstufe hat man Dimethylcarbamoyl-lithium (2a)^[5] anzunehmen. Es ist uns nicht gelungen, (1) mit z. B. Butyllithium glatt und eindeutig zu metallieren^[6]. Analog erhält man ausgehend von *N,N*-Dimethylthioformamid über Dimethylthiocarbamoyl-lithium [$\text{C}=\text{S}$ statt $\text{C}=\text{O}$ in (2a)] mit Carbonylverbindungen α -Hydroxythiocarbonsäuredimethylamide [$\text{C}=\text{S}$ statt $\text{C}=\text{O}$ in (5)].

Tabelle 1. Dargestellte α -Hydroxy-carbonsäuren (5).

Verb.	R ²	R ³	Ausb. [%]	Fp. [°C]	IR (KBr) ν_{OH}	[cm ⁻¹] ν_{CO}	NMR (CDCl ₃) [τ -Werte]
(5a)	C ₆ H ₅	H	45	155 [b]	3310	1625	2.65 (s, 5H), 4.80 (s, 1H), 5.28 (s, 1H) [f], 6.98 (s, 3H), 7.24 (s, 3H)
(5b)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	85	129 [b]	3315	1620	2.67 (s, 10H), 4.12 (br. s, 1H) [f], 7.24 (br. s, 6H)
(5c)	C ₆ H ₅ -CH=CH	H	48	89 [c]	3310	1620	2.40-3.00 (m, 5H), 3.28 (d, 1H), 3.91 (q, 1H), 5.12 (d, 1H), 5.7 (br. s, 1H) [f], 7.05 (s, 6H)
(5d)	(CH ₃) ₃ C	H	76	66 [d]	3335	1620	5.81 (s, 1H), 6.68 (s, 1H) [f], 6.94 (s, 3H), 7.00 (s, 3H), 9.02 (s, 9H)
(5e)	-(CH ₂) ₅ -		62	105 [d]	3340	1620	5.76 (s, 1H) [f], 6.86 (s, 6H), 7.9-8.8 (m, 10H)
(5f)	[a]		72	189 [e]	3500	1605	2.86-3.45 (m, 3 arom. H), 6.26 (s, CH ₃ -O-), 6.88 (s, -NMe ₂), 6.9-8.90 (m, 16H), 7.9 (s, im Multiplett, 1H) [f], 9.02 (s, 18 -CH ₃)

[a] 17-Hydroxy-3-methoxy-1,3,5(10)-östratrien-17-carbonsäuredimethylamid, dargestellt aus dem entsprechenden Keton.

[b] Aus Benzol.

[c] Aus Chloroform.

[d] Aus Cyclohexan.

[e] Aus Cyclohexan/Chloroform (5:1).

[f] Proton mit D₂O austauschbar.

α -Hydroxy-carbonsäuredimethylamide (5)

40 mmol Dimethylformamid und 40 mmol Carbonylverbindung (4) werden in 100 ml Äther/Tetrahydrofuran (4:1, erforderlichenfalls nur in Tetrahydrofuran) gelöst. Dazu tropft man bei -78°C die auf -65°C vorgekühlte Lösung von 40 mmol Lithium-diisopropylamid, hergestellt in situ aus Diisopropylamin und Butyllithium in 50 ml Äther. Man rührt 6 h bei -78°C , läßt auf Raumtemperatur kommen, hydrolysiert mit gesättigter Ammoniumchloridlösung, trennt die Phasen, trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat und zieht das Solvens am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum ab. Die rohen Amide (5) werden mit wenig Äther digeriert. Man saugt ab und reinigt die (schon sehr sauberen) Amide (5) gegebenenfalls durch Umkristallisation oder durch Säulenchromatographie. – Bei sehr teuren Carbonylverbindungen [s. Synthese von (5f)] empfiehlt es sich, einen 5- bis 10-fachen Überschuß an Dimethylformamid und Lithiumdiisopropylamid anzuwenden. Zur Reinigung der α -Hydroxy-thiocarbonsäuredimethylamide empfiehlt sich Chromatographie über Silicagel mit Äther/Petroläther.

Eingegangen am 12. Juni 1973 [Z 862]

[1] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 79, 819 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 805 (1967).

[2] P. Schmidt, Dissertation, Universität Göttingen 1970.

[3] D. Seebach, Angew. Chem. 81, 690 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 639 (1969); Synthesis 1969, 17.

[4] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 78, 675 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 664 (1966).

[5] Ob die Verbindungen nicht besser als Dialkylamino-lithiumoxy-carbene zu formulieren sind, sollen weitere Versuche zeigen.

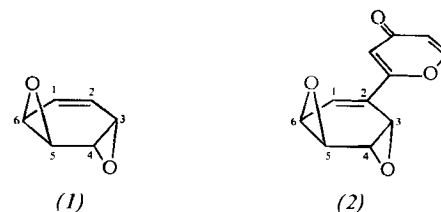
[6] Dimethylformamid gilt als Reagens zur Formylierung von Organolithium-Verbindungen; vgl. U. Schöllkopf in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1969, 4. Aufl., Bd. 13/1, S. 187.

anti-Benzoldioxid

Von Emanuel Vogel, Hans-Josef Altenbach und Erich Schmidbauer^[*]

Benzol ist theoretisch zur Bildung von fünf Oxiden – Benzoloxid^[1], *syn*-Benzoldioxid^[2], *anti*-Benzoldioxid^[3,4], *syn*-Benzoltrioxid^[5,6] und *anti*-Benzoltrioxid^[5,7,8] – befähigt, von denen inzwischen alle bis auf das *anti*-Benzoldioxid

(1) präpariert werden konnten. Aktuelle Anlaß, die Synthese des noch ausstehenden (1) in Angriff zu nehmen, gab die jüngst von Borders et al.^[9] berichtete Entdeckung eines Antibiotikums mit der *anti*-Benzoldioxid-Struktur (2). Die Gewinnung von (1) erschien um so wünschenswerter, als unsere Untersuchungen über *syn*-Benzoldioxid (5) Zweifel an der dem Naturstoff zugeordneten Konfiguration hatten aufkommen lassen^[2].



Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von *syn*- und *anti*-Benzoldioxid dienen die relativ leicht zugänglichen Dibromperoxide (3) bzw. (7).

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. H.-J. Altenbach und Dipl.-Chem. E. Schmidbauer
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47