

2. Das nichtbindende Elektronenpaar des Stickstoffs weist in (2) und (5) ins Ringinnere. Unter Beachtung der unter 1 gemachten Aussagen stellen wir fest, daß der „Raumbedarf“ eines H-Atoms am sp^2 -C-Atom größer ist als der des einsamen Elektronenpaars am sp^2 -N-Atom.

3. Die Differenz der Resonanzsignale der inneren und äußeren Protonen beträgt für (2) ca. 10 ppm und für (5) ca. 14 ppm. Diese Werte sprechen für einen im Magnetfeld induzierten beachtenswerten diamagnetischen Ringstrom.

Tabelle 1. Daten von (2), (3), (5) und (6).

Verb.	Ausb. [%]	$^1\text{H-NMR}$, τ [ppm] [a]
(2) rotbraun	≈ 100 [b]	0.45 (1α -H/d; $J = 7$ Hz), 0.58 (1α -H/d; $J = 7.5$ Hz), 1.90 (4H/m), 2.60 (1H/t; $J = 9$ Hz), 2.72 (1H/t; $J = 10.5$ Hz), 3.08 (1 β -H/t; $J = 7$ Hz), 3.24 (1 β -H/dd, $J = 7.5/10.5$ Hz), 12.27 (1H/t; $J = 13.5$ Hz), 13.05 (1H/t; $J = 14$ Hz)
(3) gelb	≈ 80 [b]	2.72 (1α -H/d; $J = 8.5$ Hz), 2.8–3.8 (7H/m), 4.34 (1 β -H/dd, $J = 6.5/8.5$ Hz), 4.55 (1 β -H/t; $J = 8.5$ Hz), 7.20 (1 N—H;br. s), 7.71 (1H/t; $J = 13$ Hz), 7.99 (1H/dd; $J = 11/17.5$ Hz)
(5) blaugrün	≈ 100 [c]	−0.35 (2 α -H/zwei d; $J = 6/7$ Hz), 0.5–1.1 (7H/m), 1.40 (1 β -H (16-H)/d d; $J = 6/13$ Hz), 2.05 (1H (10-H)/t; $J = 10$ Hz), 2.70 (1 β -H (3-H)/d d; $J = 7/10$ Hz), 14.9 (4H/vier t; $J = 13$ Hz)
(6) rot	≈ 60 [c]	2.2–3.0 (9H/m) [d], 3.25 (1 β -H/d, d; $J = 8/11$ Hz), 3.45 (1 β -H/d d; $J = 8/13$ Hz), 4.24 (1H (10-H)/t; $J = 8.5$ Hz), 7.55 (1H/t; $J = 13$ Hz), 7.98 (1H/d d; $J = 10.5/14.5$ Hz), 8.5 (3H/m, davon ist 1H N—H, s. Text)

[a] 100- und 60 MHz-Spektren. (2) und (5) in THF, (3) und (6) in CS_2 ; ca. 25 °C; TMS als Standard.

[b] Bezogen auf (1).

[c] Bezogen auf (4).

[d] Die beiden α -H erscheinen in $\text{D}_8\text{-THF}$ bei -60°C als zwei Dubletts bei $\tau = 1.95$.

Bei der Protonierung von (2) bzw. (5) mit wassergesättigtem Äther/wenig Essigsäure entsteht je ein kristallines, beim Versuch der Schmelzpunktsbestimmung sich zersetzendes, sehr sauerstoffempfindliches Aza[13]- (3) bzw. Aza[17]annulen (6), das säulenchromatographisch [(3): Al_2O_3 (basisch); (6): SiO_2 (Pentan/Äther 95:5)] gereinigt wird. Die Konfigurationen (3) und (6) werden durch die NMR-Daten (s. Tabelle 1) und durch das folgende Experiment eindeutig belegt:

Schüttelt man im NMR-Rohr eine Lösung von (3) bzw. (6) in CS_2 mit D_2O , so vermindern sich die Intensitäten der Hochfeldsignale bei $\tau = 7.20$ bzw. 8.5 jeweils um ca. 1 H. Der Stickstoff wird – was die Konfigurationen (2) und (5) schon vorgeben – vom Ringinneren her protoniert.

Die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (3) und (6) bei höherem Feld ordnen wir inneren, die bei niedrigerem Feld äußeren Protonen zu. Die Differenz der Schwerpunkte dieser Signale beläuft sich bei (3) auf ca. 4.7 ppm, bei (6) auf ca. 5 ppm.

Der im Magnetfeld induzierte diamagnetische Ringstrom ist gegenüber dem in (2) und (5) merklich verringert, im Vergleich zu dem in (1)^[4] und (4)^[5] aber noch deutlich nachweisbar. Dieser Befund deckt sich mit früheren Resultaten bei Aza[9]annulen^[3].

Eingegangen am 2. Januar 1974 [Z 978]

[1] Annulene, 22. Mitteilung. 21. Mitteilung: G. Schröder, G. Kirsch u. J. F. M. Oth, Chem. Ber. 107, 460 (1974).

[2] Siehe z. B. M. H. Palmer: The Structure and Reactions of Heterocyclic Compounds. E. Arnold, London 1967.

[3] A. G. Anastassiou, Accounts Chem. Res. 5, 281 (1972); A. G. Anastassiou u. S. W. Eachus, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2537 (1972); R. T. Seidner u. S. Masamune, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 149.

[4] G. Schröder, G. Frank u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 85, 353 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 328 (1973).

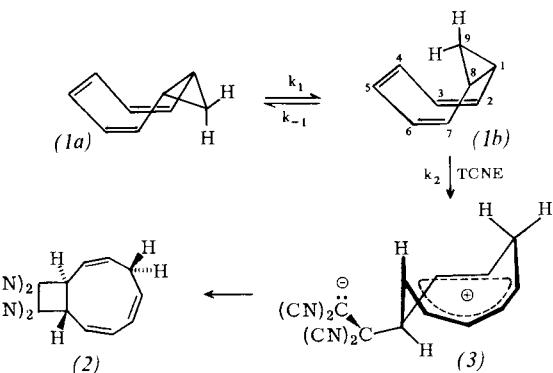
[5] G. Schröder, G. Heil, H. Röttel, u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 84, 474 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 426 (1972).

[6] Nicht ausschließen können wir ein Positionsomer von (5), in dem der Stickstoff – unter Beibehaltung der in (5) angegebenen Numerierung – aus der Position 1 in die Position 5 abgewandert ist.

Zur Reaktion von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien mit Tetracyanäthylen^[**]

Von Gernot Boche, Heinrich Weber und Jürgen Benz^[*]

cis-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (1) reagiert mit Tetracyanäthylen (TCNE) zum *trans*-verknüpften 1:1-Addukt (2)^[1, 2]. In einer Studie über elektrophile Additionsreaktionen an *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatriene wurde die Bildung von (2) so formuliert, daß TCNE an C^3 der geschlossenen Konformation (1b) angreift; dabei sollte intermedial das *exo*-3-*trans*-1,3-Bishomotropylium-Zwitterion (3) entstehen^[2, 3].



Da sich das Konformerengleichgewicht $(1a) \rightleftharpoons (1b)$ sicherlich rasch einstellt, sollte bei diesem Reaktionsverlauf die bimolekulare Reaktion $(1b) + \text{TCNE} \xrightarrow{k_2} (3)$ geschwindigkeitsbestimmend sein. Somit müßten die mit überschüssigem TCNE experimentell bestimmten RG-Konstanten k_{exp} pseudoerster Ordnung eine lineare Funktion der TCNE-Konzentration sein.

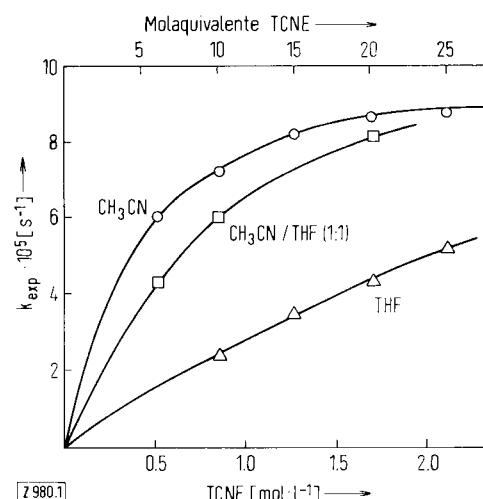


Abb. 1. RG-Konstanten k_{exp} der Umsetzung von (1) mit TCNE in verschiedenen Lösungsmitteln bei 31.3°C in Abhängigkeit von der TCNE-Konzentration.

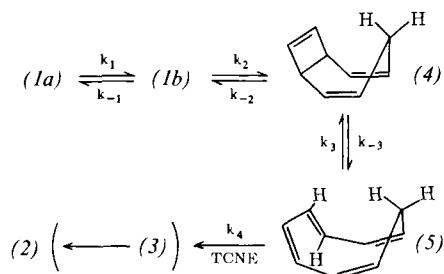
[*] Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. H. Weber und cand. chem. J. Benz
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Der BASF, Ludwigshafen, danken wir für Cyclooctatetraen, Fr. G. Schneider für Mithilfe bei den kinetischen Messungen.

Wir haben die Kinetik der Umsetzung von (1) (0.085 mol/l) mit TCNE (6–25 Moläquivalente) in Acetonitril (CH_3CN), Tetrahydrofuran (THF) und $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$ (1:1) bei 31.3°C untersucht. Abbildung 1 zeigt die Auftragung von k_{exp} gegen steigende TCNE-Konzentration.

Da die k_{exp} -Werte nicht linear von der TCNE-Konzentration abhängen, sondern einem Plateauwert zustreben, ist eine direkte Reaktion von (1) mit TCNE auszuschließen.

Die kinetischen Daten zeigen jedoch eine Reaktionsfolge an, bei der eine reversible geschwindigkeitsbestimmende Valenzisomerisierung von (1) der Cycloaddition mit TCNE vorausgeht^[4]. In dem unten formulierten Reaktionsverlauf, wobei (1) sich mit Bicyclo[5.2.0]nona-2,5,8-trien (4) und dieses sich mit *cis,trans,cis,cis*-Cyclonona-1,3,5,7-tetraen (5) im Gleichgewicht befindet^[5], sollte die Cope-Umlagerung (1b) \rightleftharpoons (4) mobil und die Valenzisomerisierung (4) \rightleftharpoons (5) langsam sein^[6]. (5), das auch in einer Diels-Alder-Reaktion abgefangen werden konnte^[7], reagiert dann mit TCNE.



Für die RG-Konstante k_{exp} dieses Schemas kann man folgenden Ausdruck ableiten:

$$k_{\text{exp}} = K \cdot k_3 - \frac{k_{-3} \cdot k_{\text{exp}}}{k_4 \cdot [\text{TCNE}]} \quad (1)$$

worin K die Gleichgewichtskonstante zwischen (1a) und (4) ist. In Einklang mit Gl. (1) führt die Auftragung von k_{exp} gegen $k_{\text{exp}}/[\text{TCNE}]$ nunmehr zu Geraden, deren Steigung k_{-3}/k_4 und deren Ordinatenabschnitt $K \cdot k_3$ beträgt^[4].

Eine zusätzliche Bestätigung stellt das Verhältnis $k_{\text{exp}}(\text{CH}_3\text{CN}) : k_{\text{exp}}(\text{THF})$ mit – z. B. – 25 Äquivalenten TCNE dar, das lediglich 1.7 beträgt (Abb. 1)! Diese nahezu vernachlässigbare Lösungsmittelabhängigkeit ist kaum vereinbar mit der Bildung des Zwitterions (3) im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

Die kinetischen Befunde sind also plausibel mit *cis,trans,cis,cis*-Cyclononatetraen (5) als reaktiver Zwischenstufe.

Gibt es darüber hinaus Hinweise dafür, daß (5) zu (1) isomertisiert, mit TCNE zu (2) reagiert, und daß die Cycloaddition (5) + TCNE \rightarrow (2) erfolgreich mit der Isomerisierung (5) \rightarrow (1) konkurriert?

Durch Protonierung des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions^[8] konnten wir (5) herstellen. Bei -28°C tritt mit einer Halbwertszeit von 34 min Umwandlung zu (1) ein. Läßt man jedoch (5) mit TCNE in Dimethyläther bei -50°C reagieren, so entsteht das Cycloaddukt (2). (1) hingegen reagiert unter diesen Bedingungen nicht.

Aus der Übereinstimmung dieser Versuche mit den kinetischen Befunden in verschiedenen polaren Lösungsmitteln geht hervor, daß bei der Umsetzung von *cis*-Bicyclo[6.1.0]nonatrien (1) mit TCNE dem sehr gespannten *cis,trans,cis,cis*-Cyclononatetraen (5) die Rolle der reaktiven Spezies zukommt^[10]. Bei der (2+2)-Cycloaddition von (5) ist das Zwitterion (3) zwar eine mögliche, aber keine notwendige Zwischenstufe.

Eingegangen am 22. Oktober,
in gekürzter Form am 7. November 1973 [Z 980]

[1] T. J. Katz u. P. J. Garratt, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5194 (1964); G. Boche u. W. E. Konz, unveröffentlichte Ergebnisse 1966; W. H. Okamura u. T. W. Osborne, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1061 (1970); C. S. Baxter u. P. J. Garratt, ibid. 92, 1062 (1970); Tetrahedron 27, 3285 (1971).

[2] L. A. Paquette, M. J. Broadhurst, L. K. Read u. J. Clardy, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4639 (1973); 94, 2904 (1972).

[3] L. A. Paquette, M. J. Broadhurst, C. Lee u. J. Clardy, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4647 (1973); 94, 630, 632 (1972).

[4] Vgl.: R. Huisgen u. F. Mietzsch, Angew. Chem. 76, 36 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 83 (1964).

[5] Hinweise auf das Gleichgewicht (1) \rightleftharpoons (4) \rightleftharpoons (5): S. W. Staley u. T. J. Henry, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1239, 7787 (1969); J. E. Baldwin, A. H. Andrist u. R. K. Pinschmidt, ibid. 94, 5845 (1972); W. Grimmel, ibid. 95, 2381 (1973); vgl. auch [7].

[6] Vgl.: G. Maier: Valenzisomerisierungen. Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 89ff.; W. Grimmel u. K. Seel, Angew. Chem. 85, 514 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 507 (1973).

[7] A. G. Anastassiou u. R. C. Griffith, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3083 (1971).

[8] Bei der Protonierung des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions entsteht neben (5) das all-*cis*-Cyclononatetraen sowie das *trans,cis,cis,cis*-Isomer. Dieses isomerisiert bei -30°C zu *trans*-Dihydroinden und reagiert mit TCNE bei -60°C zu einem bicyclischen Addukt, $\text{Fp} = 153\text{--}154^\circ\text{C}$. Die Stereochemie der Ringverknüpfung ist nicht bekannt [9].

[9] H. Weber, Diplomarbeit, Universität München 1972.

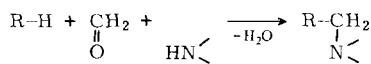
[10] Anmerkung bei der Korrektur (4.3.1974): Die Kinetik der Reaktion von *anti*-9-Methyl-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien mit überschüssigem TCNE in CH_3CN bei 31.3°C führt zum gleichen Resultat wie bei (1).

RUNDSCHAU

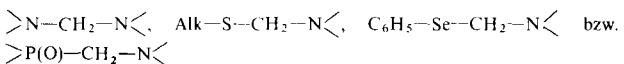
Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Fortschritte in der Chemie der Mannich-Basen bespricht M. Tramontini. Zur Aminomethylierung nach Mannich werden meistens ein Substrat R—H (H = aktives Wasserstoffatom),



Formaldehyd und ein primäres oder sekundäres Amin miteinander umgesetzt. Als Substrat R—H eignen sich nicht nur Alkylketone, Phenole und Carbonsäure-Derivate, sondern auch Alkine, Heterocyclen und Verbindungen, die zu N-, S-, Se- oder P-Mannich-Basen vom Typ



führen. Die Arbeit gibt einen umfassenden Überblick über die von 1960–1970 erzielten Fortschritte. [Advances in the Chemistry of Mannich Bases. Synthesis 1973, 703–775; 461 Zitate]

[Rd 691 –L]