

nennenswerte Fragmentierung. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CH_2Cl_2) weist ein Multiplett bei $\delta = 7.15 - 7.45$ (10 H) für die aromatischen Protonen und nur ein Singulett bei $\delta = 1.93$ (12 H) für die vier Methylgruppen auf. Dieses bei relativ hohem Feld erscheinende Signal wurde schon bei Hochtemperaturmessungen des Ausgangsstoffs (3) beobachtet^[4]. Im IR-Spektrum (KBr) sind neben den $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Streckschwingungen der aromatischen Kerne zwei weitere Banden bei 1660 und 1475 cm^{-1} zu finden, die im Spektrum des Hydrierungsproduktes (6) fehlen. (4) absorbiert im UV-Bereich [n-Hexan, nm(log ϵ)]^[6] bei 201 (4.66), 218 Sch (4.38), 278 (4.60) sowie weniger stark bei 468 (3.25). Auch das rote (2a)^[8] absorbiert u.a. bei ähnlich langen Wellen [436 (3.71), 455 (3.71) in Äthanol]. Diese langwelligen Banden sind offenbar charakteristisch für kondensierte 1,2-Diphenyl-cyclobutadien-Systeme.

Der chemische Strukturbeweis für (4) gründet sich – abgesehen von den Abfangreaktionen^[4] – auf die katalytische Hydrierung mit Palladium auf Calciumcarbonat, bei der (4) rasch ein mol Wasserstoff aufnimmt unter Bildung des farblosen Benzocyclobutens (6) ($\text{Fp} = 159^\circ\text{C}$)^[7]. Die Struktur von (6) ist durch das Massen-, IR-, UV- und vor allem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [2.02 (s, 6 H), 2.22 (s, 6 H), 4.95 (s, 2 H), 6.83 (s, 10 H) in CCl_4] gesichert. Die *cis*-Konfiguration von (6) ergibt sich dabei ähnlich wie beim nichtmethylierten *cis*-1,2-Diphenylbenzocyclobutens^[9] aus der charakteristischen Hochfeldverschiebung der Phenylsignale.

In wieweit die vier Methylgruppen in (4) zur Stabilisierung des Grundgerüsts (1b) beitragen, lässt sich schwer abschätzen. Der Effekt kann allerdings nicht sehr groß sein, da intermediär erzeugtes 3,4,5,6-Tetramethyl-benzocyclobutadien wie (1a) sofort angular dimerisiert^[10].

3,4,5,6-Tetramethyl-1,2-diphenyl-benzocyclobutadien (4)

Sämtliche Arbeiten und Messungen müssen unter Stickstoff durchgeführt werden. – Die Lösung von 3.1 g (10 mmol) (3)^[4] in 150 ml Petroläther ($\text{Kp} = 110 - 130^\circ\text{C}$) wird zunächst 9 min auf 110°C erhitzt (Ölbad $175 - 180^\circ\text{C}$) und dann sofort mit einem Eisbad abgekühlt. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels (3–1 Torr bei Raumtemperatur) wird der Rückstand rasch in 100 ml Petroläther ($\text{Kp} = 60 - 80^\circ\text{C}$) gelöst und vom schwerlöslichen (5) (ca. 30%) durch Filtration befreit. Das Filtrat wird so weit eingeengt (14 Torr bei Raumtemperatur), bis Kristallisation einsetzt. Man kühlte dann noch auf -20°C ab und saugt die karminroten Nadelchen ab ($\text{Fp} = 120^\circ\text{C}$, Zers.); Ausbeute 20%.

Eingegangen am 1. April 1974 [Z 17]

[1] M. P. Cara u. M. J. Mitchell: Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press, New York 1967; D. Seebach in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1971, Bd. IV/4, S. 231.

[2] Siehe z.B.: M. J. S. Dewar u. G. J. Gleicher, Tetrahedron 21, 1817 (1965); A. Y. Meyer, ibid. 24, 6215 (1968), und dort zit. Lit.

[3] Gescheiterter Syntheseversuch von (1b): M. Stiles, U. Burckhardt u. A. Haag, J. Org. Chem. 27, 4715 (1962).

[4] A. Huth, H. Straub u. E. Müller, Liebigs Ann. Chem. 1973, 1893; A. Huth, Dissertation, Universität Tübingen 1972.

[5] Fängt man (4) in Lösung direkt mit reaktionsfähigen Dienophilen ab, so liegen die Ausbeuten der Addukte z.T. über 80% [4].

[6] Die UV-Spektren wurden jeweils 3 min nach Lösen von (4) gemessen. Die Extinktionskoeffizienten der Banden verändern sich beim Stehenlassen der Lösung, wobei ϵ_{201} und ϵ_{218} zunehmen, ϵ_{278} und ϵ_{468} dagegen abnehmen. An der Abnahme von ϵ_{468} einer ca. 0.4 mM Lösung kann bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit für (4) von ca. 23 min bestimmt werden.

[7] Für (4) und (6) wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

[8] Nicht aber (2b); M. P. Cara u. H. Y. Hwang in [1], dort S. 246.

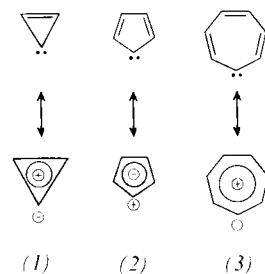
[9] G. Quinkert, K. Opitz, W.-W. Wiersdorff u. M. Finke, Liebigs Ann. Chem. 693, 44 (1966).

[10] H. Straub, unveröffentlichte Ergebnisse.

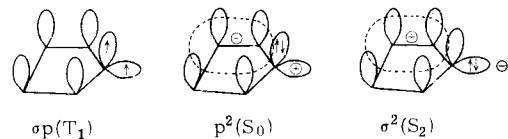
Nachweis der Elektrophilie von Cyclopentadienyliden^[**]

Von Heinz Dürr und Franz Werndorff^[*]

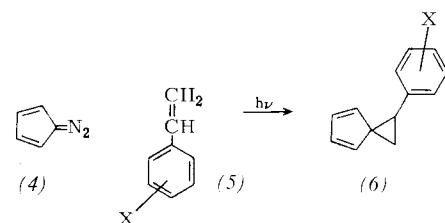
Nach EHT-Rechnungen^[11] sollte in der Reihe der cyclischen Carbene (1)–(3) der elektrophile oder nucleophile Charakter alternieren^[12]. Für (3) konnte der geforderte nucleophile Charakter kürzlich einwandfrei nachgewiesen werden^[13].



Beim Carben Cyclopentadienyliden (2) sind im wesentlichen drei Konfigurationen möglich: das Triplet σ_p und die Singulets p^2 (aromatisch) und σ^2 (antiaromatisch). σ^2 -(2) sollte nucleophile, p^2 -(2) jedoch elektrophile Additionen eingehen^[12]. Der Grundzustand von (2) bei 77°K ist das Triplet σ_p -(2)^[12] (ESR).



Ein Kriterium für Elektrophilie oder Nucleophilie eines Carbens ist dessen Additionsgeschwindigkeit an verschiedenartig alkylierte Olefinpaare. Moss^[4] konnte dieses Problem – das als entscheidender Test für Hoffmanns Berechnungen^[11] anzusehen ist – bei (2) nicht klären. Wir beschreiben nun die [1+2]-Cycloaddition von (2) an Styrole (5) mit *p*- oder *m*-Substituenten verschiedener Elektronegativität. Hierbei werden sterische Effekte (im Gegensatz zu^[4]) ausgeschaltet. Der Singulettcharakter von (2) bei Raumtemperatur, eine Voraussetzung für derartige Untersuchungen, wurde durch dessen stereospezifische Cycloaddition an *cis*- oder *trans*-Olefine bewiesen^[4]. Die Konkurrenzkonstanten k_{rel} (Tabelle 1) bei der Cycloaddition von (2) [aus Diazocyclopentadien (4)] an Styrolpaare sollten daher Rückschlüsse auf den nucleophilen oder elektrophilen Charakter sowie die Elektronenkonfiguration von (2) zulassen. Zur Bestimmung von k_{rel} diente Gl. (2), zu der sich Gl. (1) bei den Reaktionsbedingungen – 20facher Styrolüberschuss und äquimolare Gemische (5a)/(5x) – vereinfachen lässt [(5x) = (5b) bis (5e)].



[*] Prof. Dr. H. Dürr und Dipl.-Chem. F. Werndorff
Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken

[**] 11. Mitteilung über Cycloalkencarbene. – 10. Mitteilung: H. Dürr, B. Ruge u. B. Weiß, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

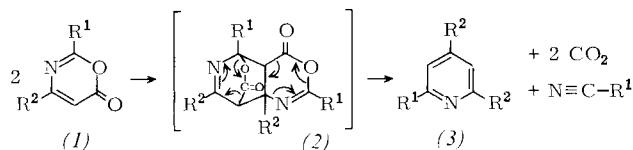
Tabelle 1. Phenyl-spiroheptadiene (6a)–(6e), erhalten durch [1+2]-Cycloaddition von Cyclopentadienyliden (2) an die Styrole (5a)–(5e) [a].

X	(6), Ausb. [%] [b]	k_{rel} [c]
a	H	18
b	<i>p</i> -CH ₃	12
c	<i>p</i> -CH ₃ O	17
d	<i>p</i> -Cl	12
e	<i>m</i> -Br	7
		0.55 ± 0.04

[a] Die Konstitution von (6) wurde spektroskopisch gesichert und eine Pyrazolinbildung von (5) mit (4) durch Kontrollversuche ausgeschlossen.
[b] Durch Photolyse von (4) in den Styrolen (5) (Hg-Hochdrucklampe, GW-Filter: $\lambda > 360 \text{ nm}$, $20 \pm 1^\circ\text{C}$, 60–91% des berechneten N₂) erhalten.
[c] Zur Ermittlung von k_{rel} wurde die Photolyse von (4) in äquimolaren Gemischen von (5a) und jeweils einem der anderen Styrole (5) durchgeführt (75% N₂). Die über Kieselgel filtrierten Spiroheptadienimische aus (6a) und (6x) wurden dann gaschromatographisch analysiert (2–3 m-Säulen, 20% SE 30 auf Chromosorb P AW 30–60 mesh, 160–170°C) und das Ergebnis (5 Messungen) nach Gl. (2) ausgewertet.

Korriert man k_{rel} mit den σ -Konstanten nach Hammett^[5], so ergibt sich eine Reaktionskonstante von $\rho = -0.76 \pm 0.10$

einem 300–320°C heißen Metallbad zu 2,4,6-trisubstituierten Pyridinen (3), Nitrilen und CO₂ weiterreagieren.



Als Nebenprodukte treten im Falle von (1a)–(1c) 2,4,6-trisubstituierte Pyrimidine (4) auf. Sie bleiben nach Abdestillieren von (3) im Destillationskolben zurück und können durch präparative Gaschromatographie analysenrein erhalten werden (Tabelle 1).

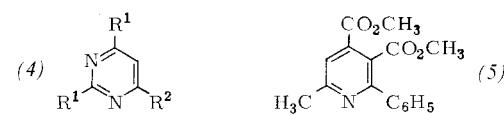


Tabelle 1. Dargestellte Pyridine (3) und Pyrimidine (4) [a].

Oxazinon (1)	R ¹	R ²	Thermolyse- bedingungen	Produkt	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]
(1a) [b]	CH ₂	CH ₃	3 h, 300°C	(3a) (4a)	16 5.4	50–52/12 58–60/11
(1b)	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	4 h, 320°C	(3b) (4b)	73 10	79–81/15
(1c)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	4 h, 320°C	(3c) (4c)	62 5	89–91/15
(1d)	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	7 h, 320°C	(3d)	15 [c]	79–81/12
(1e)	C ₆ H ₅	CH ₃	2 h, 310°C	(3e)	15	156–158/0.8
(1f)	(CH ₃) ₂ CH	C ₆ H ₅	4 h, 300°C	(3f)	22	85–87/0.2

[a] Alle Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen (z. T. als Perchlorate und Pikrate).

[b] Zur Thermolyse wurde β -Acetaminocrotonssäureäthylester eingesetzt. Das neben anderen Verbindungen entstehende Oxazinon (1a) reagiert hier so leicht zu (3a) und (4a) weiter, daß es nicht isoliert werden kann.

[c] Neben viel unumgesetztem (1d).

$$k_{\text{rel}} = \frac{k_B}{k_A} = \frac{\log([B_o]/[B])}{\log([A_o]/[A])} \quad (1)$$

$$k_{\text{rel}} = [(6b)–(6e)]/[(6a)] = k_{(6x)}/k_{(6a)} \quad (2)$$

k_A bzw. k_B = Additionsgeschwindigkeit an (5a) bzw. (5x).

(Korrelation mit den σ^+ -Werten^[5]: $\rho = -0.46 \pm 0.05$). Diese Werte bestätigen in eindeutiger Weise den elektrophilen Charakter von (2) und damit die Alternanz zwischen Elektrophilie und Nucleophilie in der Reihe der Carbene (2) und (3); außerdem dürfte für die reaktive Spezies (2) bei Raumtemperatur die p^2 -Elektronenkonfiguration nachgewiesen sein.

[1] R. Gleiter u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5457 (1968).

[2] H. Dürr, Fortschr. Chem. Forsch. 40, 103 (1973).

[3] L. W. Christensen, E. E. Waaali u. W. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2118 (1972).

[4] R. A. Moss, J. Org. Chem. 31, 3296 (1966); R. A. Moss u. J. R. Przybyla, ibid. 33, 3816 (1968).

[5] L. P. Hammett: Physikalische Organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1973.

Thermolyse von 1,3-Oxazin-6-onen zu 2,4,6-trisubstituierten Pyridinen^[1]

Von Ernst Buschmann und Wolfgang Steglich^[*]

β -Acylaminoacrylsäureester liefern beim Erhitzen auf 270°C 1,3-Oxazin-6-one (1)^[1], die bei mehrstündigem Erhitzen auf

Zur Unterscheidung der trialkylysubstituierten Pyridine und Pyrimidine eignen sich charakteristische IR-Banden (CCl₄) bei 1605, 1570 [(3a)–(3d)]^[2] bzw. 1595, 1560 cm⁻¹ [(4a)–(4c)]. Die NMR-Spektren sind im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

Die Bildung der Pyridine, Nitrile und des CO₂ ist zwangsläufig über das Diels-Alder-Dimere (2) zu erklären. Wie bei der Reaktion mit elektronenreichen Mehrfachbindungen erfolgt die Cycloaddition regiospezifisch^[1]. Die Oxazinone (1) lassen sich beim Erhitzen mit Nitrilen nicht in Pyrimidine überführen, so daß dieser Weg für die Bildung von (4) ausscheidet. Daß 1,3-Oxazin-6-one (1) auch mit elektronenarmen Mehrfachbindungen [4+2]-Cycloadditionen eingehen können, lehrt die Umsetzung von (1e) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (20 min, 200°C), die in 36% Ausbeute den Pyridindicarbonssäureester (5) ergibt (Fp = 215–217°C).

2-Isopropyl-4,6-dimethyl-pyridin (3b)

8.4 g 4-Methyl-2-isopropyl-1,3-oxazin-6-on (1b)^[1] werden 4 h auf einem 320°C heißen Metallbad erhitzt. Das Thermolyseprodukt wird mit 1 N HCl extrahiert. Man neutralisiert die wässrige Phase mit 1 N KOH, extrahiert mit Äther und trocknet über MgSO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird im Wasserstrahlvakuum destilliert; Ausbeute 2.96 g (73%).

Eingegangen am 2. April 1974 [Z 19]

[1] 1,3-Oxazin-6-one, 2. Mitteilung – 1. Mitteilung: W. Steglich, E. Buschmann u. O. Hollitzer, Angew. Chem., im Druck.

[2] G. L. Cook u. F. M. Church, J. Phys. Chem. 61, 458 (1957).