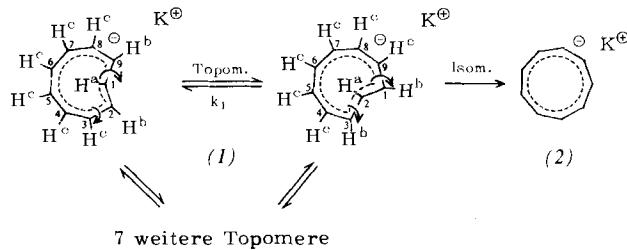


- C. Jutz, W. Müller u. E. Müller, Chem. Ber. 99, 2479 (1966); (2b): S. Hünig u. P. Schilling, *ibid.*, im Druck.
 [8] S. Hünig u. P. Schilling, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
 [9] M. Horner u. S. Hünig, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
 [10] O. Hammerich u. V. D. Parker, *Electrochim. Acta* 1973, 537.
 [11] Die Kriterien (vgl. R. S. Nicholson u. I. Shain, *Anal. Chem.* 36, 706 (1964)) sind gut erfüllt.
 [12] S. Hünig, D. Scheutzow u. H. J. Friedrich, *Angew. Chem.* 76, 818 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 701 (1964).
 [13] G. J. Hoitink u. J. van Schooten, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 71, 1089 (1952); E. S. Pysh u. N. C. Yang, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 2124 (1963).
 [14] P. Čárska, S. Hünig, D. Scheutzow u. R. Zahradník, *Tetrahedron* 25, 4781 (1969).
 [15] S. Hünig, D. Scheutzow, H. Schlaf u. H. Pütter, *Liebigs Ann. Chem.* 1974, 1436.
 [16] S. Hünig u. H. C. Steinmetzer, *Tetrahedron Lett.* 1971, 643; *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck; S. Hünig, F. Linhart u. D. Scheutzow, *ibid.*, im Druck.
 [17] S. Hünig, J. Groß u. W. Schenk, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 324.

Die Topomerisierung des *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions^[**]

Von Gernot Boche, Andreas Bieberbach und Heinrich Weber^[*]

Die konformative Beweglichkeit von Annulenen ist stets größer als diejenige der isoelektronischen Annulen-Ionen^[1]. Dabei kommt einer quantitativen Ermittlung der konformativen Beweglichkeit der Annulen-Ionen besondere Bedeutung zu, denn nur diese Methode gestattet eine Aussage über die Stabilität dieser Spezies. Wir haben deshalb das thermische Verhalten des diatropen *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anions (1)^[5] im Hinblick auf seine konformative Beweglichkeit ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.



Das Kalium-Salz von (1) zeigt in Dimethylsulfoxid (DMSO) bei 38°C folgende ¹H-NMR-Signale: das innere H^a als scharfes Triplet bei $\delta = -3.52$, die beiden H^b als Doppeldeublett bei $\delta = 7.27$ sowie die sechs H^c als breite Bande um $\delta = 6.7$.

Erwärmt man die DMSO-Lösung von (1) auf 90°C, dann verbreitern sich die Signale des Triplets und koaleszieren bei 135 ± 4 °C. Ähnliche reversible Veränderungen treten vor allem bei den Signalen der H^b auf.

Obwohl die Koaleszenz aller Signale nicht beobachtbar ist, da sich das Anion (1) oberhalb 150°C irreversibel verändert, interpretieren wir die Temperaturabhängigkeit seines ¹H-NMR-Spektrums mit Hilfe einer Rotation der *trans*-Bindung um die benachbarten Bindungen. Die Beteiligung aller Ringpositionen führt zu einem dynamischen Gleichgewicht von neun Topomeren. Eine Linienformanalyse des Triplets^[6] ergab die in Tabelle 1 aufgeführten RG-Konstanten k₁ der Topomerisierung. Auch mit Hilfe der Sättigungs-Übertragung^[7] konnten k₁-Werte bestimmt werden (siehe Tabelle 1).

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. A. Bieberbach und Dipl.-Chem. H. Weber
 Institut für Organische Chemie der Universität
 8 München 2, Karlstraße 23

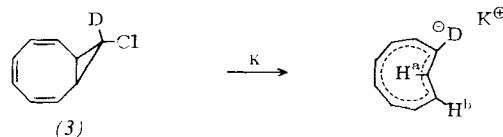
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF, Ludwigshafen, unterstützt.

Die RG-Konstanten k₁ der Topomerisierung (Tabelle 1) wurden auf drei Wegen bestimmt: Durch Linienformanalyse des Triplets^[6], durch Sättigungs-Übertragung^[7] und durch Äquilibrierung D-markierter Ionen (1) (s. u.).

Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeits-(RG)-Konstante k₁ der Topomerisierung des Anions (1) in Form seines Kaliumsalzes.

Methode	T [°C]	Lösungsmittel	k ₁ [s ⁻¹]
Äquilibrierung nach D-Markierung	27	THF	$4.5 \cdot 10^{-4}$
	33	THF	$1.4 \cdot 10^{-3}$
Sättigungs-Übertragung	61	DMSO	$1.1 \cdot 10^{-1}$
	62	DMSO	$1.7 \cdot 10^{-1}$
Linienformanalyse	89	DMSO	1
	99.5	DMSO	4
	108	DMSO	7
	115	DMSO	11
	120	DMSO	20

Den Beweis für die Topomerisierung von (1) lieferte jedoch erst die Umsetzung des *syn*-9-Deutero-*anti*-9-chlor-*cis*-bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-triens (3) mit Kalium in Tetrahydrofuran (THF) (6 h, bei -30°C).



Durch konrotatorische Ringöffnung entstand ein Monodeutero-*cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anion, in dem Deuterium überwiegend die Position eines H^b einnimmt. Das ¹H-NMR-Signal bei $\delta = -3.52$ zeigte neben geringen Anteilen des Triplets ein durch D—H-Kopplung verbreitertes Dublett. Erwärmen auf 30°C (3 h) führte zu einem Verhältnis Tripplett: Dublett = 3:1, das dem Erwartungswert für eine gleichmäßige Verteilung des Deuteriums auf alle Ringpositionen entspricht.

Weitere Information erbrachte die Lösung des komplexen kinetischen Systems der neun miteinander im Gleichgewicht befindlichen deuterierten Isomeren von (1)^[8], da nun auch aus der Zeitabhängigkeit der Deuterium-Äquilibrierung, die experimentell über das Tripplett-Dublett-Verhältnis bei 27 und 33°C zugänglich war, die RG-Konstante k₁ des Einzelschritts ermittelt werden konnte (Tabelle 1).

Das Eyring-Diagramm der RG-Konstanten k₁, die mit drei Verfahren über einen Temperaturbereich von 93°C gemessen wurden, zeigt eine Gerade. Dies ist ein guter Beleg dafür, auch bei den Messungen zwischen 61 und 120°C die bei 27 und 33°C bewiesene Topomerisierung erfaßt zu haben. Die wenig von null verschiedene Aktivierungsentropie ($\Delta S^{\ddagger} = 6 \pm 8 \text{ cal grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ist in Einklang mit dem intramolekularen Charakter der Topomerisierung. Die Aktivierungsenthalpie liegt bei $\Delta H^{\ddagger} = 23.6 \pm 1.5 \text{ kcal/mol}$. Demnach erfordert die Rotation einer *trans*-Bindung im *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulen-Anion (1) einen erheblich größeren Aufwand als die gleiche Reaktion in nicht-geladenen größeren Annulen und im isoelektronischen *cis,cis,cis,cis,trans*-[10]Annulen^[9].

Die vergleichsweise hohe konformative Stabilität des Anions (1) läßt sich durch die energetisch ungünstige Lokalisierung der Ladung erklären, die intramolekulare Reaktionen von (1) (und von anderen geladenen Annulen) erfordert. Ein Vergleich der Topomerisierung und Isomerisierung von (1) bestätigt diese Vorstellung. So zeigen vorläufige Messungen, daß die Isomerisierung zum thermodynamisch stabilen all-*cis*-[9]Annulen-Anion (2)^[10] bei $65^{\circ}\text{C} \geq 10^6$ mal langsamer ist als die Topomerisierung, da der Übergangszustand

der Isomerisierung eine ausgeprägtere Ladungskonzentration erforderlich macht als derjenige der Topomerisierung^[11].

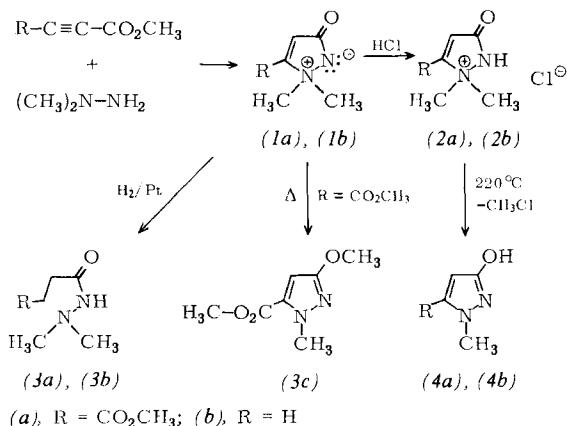
Eingegangen am 30. April 1975,
in gekürzter Form am 20. Mai 1975 [Z 250]

- [1] So erfordert die Rotation von *trans*-Bindungen im [18]Annulen eine Aktivierungsenthalpie von $\Delta H^\ddagger = 16.1$ kcal/mol [2], während das [17]Annulen-Anion [3] und das [16]Annulen-Dianion selbst beim Erwärmen auf 140°C [4] keine Linienverbreiterung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen.
- [2] J. F. M. Oth, Pure Appl. Chem. 25, 573 (1971); F. Sondheimer, Accounts Chem. Res. 5, 81 (1972).
- [3] G. Schröder, G. Plinke, D. M. Smith u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 85, 350 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 325 (1973); G. Schröder, persönliche Mitteilung.
- [4] J. F. M. Oth, G. Anthoine u. J. M. Gilles, Tetrahedron Lett. 1968, 6265.
- [5] G. Boche, D. Martens u. W. Danzer, Angew. Chem. 81, 1003 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 984 (1969).
- [6] Herrn Prof. G. Binsch, Universität München, danken wir für wertvolle Hinweise und das Programm DNMR II.
- [7] S. Forsén u. R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 2892 (1963); F. A. L. Anet u. A. J. R. Bourn, J. Amer. Chem. Soc. 89, 760 (1967).
- [8] A. A. Frost u. R. G. Pearson: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1964, S. 161 ff.; Herrn Prof. L. Bieberbach danken wir für die Mithilfe bei einigen mathematischen Problemen.
- [9] S. Musamune, K. Hojo, K. Hojo, G. Bigam u. D. L. Rabenstein, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4966 (1971).
- [10] T. J. Katz u. P. J. Garratt, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2852 (1963); E. A. Lalancette u. R. E. Benson, ibid. 85, 2853 (1963).
- [11] G. Boche u. A. Bieberbach, noch unveröffentlicht.

Stabile Pyrazolium-Betaine durch Addition von 1,1-Dialkylhydrazinen an Acetylencarbonsäureester

Von Wolfgang Sucrow, Marion Slopianka und Vasilios Bardakos^[*]

Während die Addition von 1,1-Dimethylhydrazin an α,β -ungesättigte Ester zu Pyrazolinium-Betainen schon vor längerer Zeit beschrieben wurde^[11], war die analoge Reaktion mit Acetylencarbonsäureestern nicht bekannt. Drei der dabei erwarteten Pyrazolium-Betaine erhielten Lockley und Lwowski^[21] kürzlich durch Abspalten von Aminoisocyanaten mit Acetylenen, doch ist das Substitutionsmuster dieser Reaktion anders als bei der hier beschriebenen direkten Darstellung.



Addition von 1,1-Dimethylhydrazin an Acetylendicarbonsäure-dimethylester in wässrigem Äthanol bei 0°C gibt in

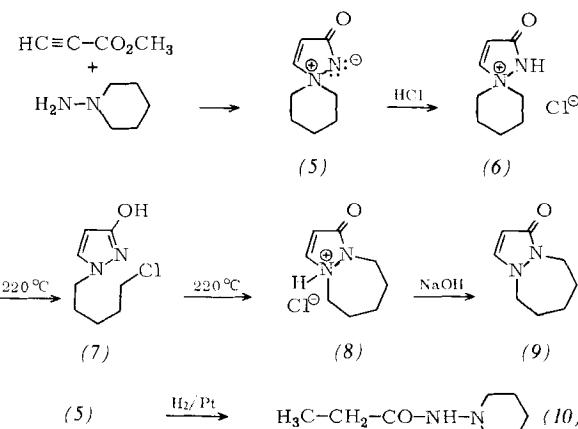
[*] Prof. Dr. W. Sucrow und M. Slopianka
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 115

Dr. V. Bardakos
Laboratorium für Organische Chemie der Nationalen Technischen Hochschule Athen (Griechenland)

Stipendiat des Deutschen Akademischen Austauschdienstes und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin

40proz. Ausbeute das Betain (1a), dessen instabiles Hydrogenchlorid (2a) unter Abspaltung von Chlormethan zum bekannten 3-Hydroxy-1-methyl-5-pyrazolcarbonsäure-methylester (4a)^[3] reagiert. Thermolyse von (1a) führt unter Methyl-Verschiebung zum Methyläther (3c), doch findet die Hydrogenolyse von (1a) im Gegensatz zu den Beobachtungen von Lockley und Lwowski^[21] hauptsächlich an der $=\text{C}-\text{N}^\ddagger$ -Bindung statt und führt zum (auch unabhängig synthetisierten) Bernsteinsäure-Derivat (3a).

Addition von 1,1-Dimethylhydrazin an Propiolsäure-methylester gibt das Betain (1b), dessen stabiles Hydrogenchlorid (2b) zum 3-Hydroxy-1-methylpyrazol (4b)^[3] thermolysiert wird. Die direkte Thermolyse von (1b) ist weniger übersichtlich als die von (1a); die Hydrogenolyse von (1b) ergibt überwiegend Propionsäure-*N,N*-dimethylhydrazid (3b).



Die Spaltung der Pyrazoliumchloride vom Typ (2) unter Eliminierung von Alkylhalogenid kann besonders klar am Additionsprodukt (5) aus 1-Aminopiperidin und Propiolsäure-methylester beobachtet werden. Das Hydrogenchlorid (6) zerfällt thermisch zum 1-(5-Chlorpentyl)-3-hydroxypyrazol (7), das bei längerem Erhitzen zum Hydrogenchlorid (8) cyclisiert, aus dem die Base (9) freigesetzt wird. Auch (5) gibt bei der Hydrogenolyse hauptsächlich das substituierte Hydrazid der Propionsäure (10).

Alle Verbindungen sind durch spektrale Daten und korrekte Elementaranalysen belegt.

Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 1.68 g (20 mmol) Propiolsäure-methylester in 40 ml Methanol/Wasser (1:1) tropft man bei 0°C die Lösung von 1.20 g (20 mmol) 1,1-Dimethylhydrazin in 20 ml Methanol/Wasser, röhrt 30 min bei 0°C und 30 min bei Raumtemperatur und dampft im Vakuum ein. Aus Methanol kristallisieren 0.87 g (39%) (1b), $F_p = 230^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1640, 1590 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 3.31$ (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 6.32 (d, $\text{O}\text{C}-\text{CH}=\text{}$); 7.94 (d, $\text{N}^\ddagger-\text{CH}=\text{}$, $J = 3.2$ Hz); Massenspektrum (70 eV): m/e : 112 (M^+ , 100%), 97 (30%), 83 (52%), 42 (85%).

Eingegangen am 23. April 1975 [Z 246]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 55781-83-4 / (1b): 36555-26-7 / (2a): 55781-84-5 /

(2b): 55781-85-6 / (3a): 28402-64-4 / (3b): 17883-59-9 /

(3c): 55781-86-7 / (4a): 52867-42-2 / (4b): 52867-35-3 /

(5): 55781-87-8 / (6): 55781-88-9 / (7): 55781-89-0 /

(8): 55781-90-3 / (9): 55781-91-4 / (10): 55781-92-5 /

Acetylendicarbonsäuredimethylester: 762-42-5 /

Propiolsäure-methylester: 922-67-8 / 1,1-Dimethylhydrazin: 57-14-7 /

1-Aminopiperidin: 2213-43-6.

[1] N. P. Zapevalova u. T. A. Sokolova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1965, 1442; N. P. Zapevalova, L. A. Ovsyannikova u. T. A. Sokolova, ibid. 1966, 2200; Chem. Abstr. 63, 16329 (1965); 66, 85394 (1967).

[2] W. J. S. Lockley u. W. Lwowski, Tetrahedron Lett. 1974, 4263.

[3] W. Sucrow, C. Mentzel u. M. Slopianka, Chem. Ber. 107, 1318 (1974).