

Wir setzten aktivierte Olefine des Typs (1) mit organischen Lithium-Verbindungen um und erhielten Lithium-Derivate (2)^[2], aus denen sich ein zum Lithium β -ständiges Wasserstoff-

Tabelle 1. Trisubstituierte Olefine durch Additions-Eliminierungsreaktionen [a].

Ausgangs-olefin (1)	Alkyl-lithium	Produkt (3)	Ausb. [%]
1,1-Diphenyl-ethylen	<i>n</i> -Butyllithium	1,1-Diphenyl-1-hexen	89
	<i>tert</i> -Butyl-lithium	1,1-Diphenyl-3,3-dimethyl-1-butene	65
	Phenyllithium	Triphenylethylen	84
	Cyclopropyl-lithium	1-Cyclopropyl-2,2-diphenylethylen	70
1-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-ethylen	<i>n</i> -Butyllithium	1-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-1-hexen [b]	75
	<i>tert</i> -Butyl-lithium	1-Phenyl-1-(trimethylsilyl)-3,3-dimethyl-1-butene [b]	80
	Cyclopropyl-lithium	1-Cyclopropyl-2-phenyl-2-(trimethylsilyl)ethylen [b]	85
1-Phenyl-1-(diphenylphosphino)-ethylen	<i>n</i> -Butyllithium	1-Phenyl-1-(diphenylphosphino)-1-hexen [b]	90

[a] Addition in Tetrahydrofuran bei 0°C; Hydrideliminierung mit Triphenylboran [3] bei Raumtemperatur.

[b] Stereochemie oder Zusammensetzung des Z/E-Gemisches noch unsicher.

atom mit Triphenylboran^[3] als Hydrid-Ion eliminieren ließ. Endprodukte waren die Olefine (3).

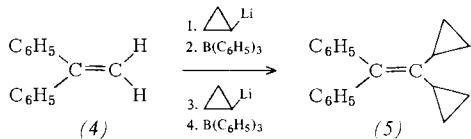


Tabelle 1 zeigt, daß diese C—C-Verknüpfungen unter Erhaltung der Oleinfunktion auch dann glatt ablaufen, wenn sterisch so anspruchsvolle Gruppen wie *tert*-Butylreste eingeführt werden. Bemerkenswert ist die Anwendbarkeit der Reaktion auf Vinylsilane, da diese leicht abwandelbar und synthetisch interessant sind^[4]. Schließlich sei erwähnt, daß auch zweifache Substitutionen im Eintopfverfahren möglich sind, wie die Darstellung von (5) aus (4) dokumentiert (61 % Ausbeute).

Darstellung von 1,1-Diphenyl-1-hexen

Bei 0°C tropft man 13 ml einer 1.65 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zur Lösung von 3.65 g (0.02 mol) 1,1-Diphenylethylen in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Man röhrt 85 min bei Raumtemperatur und versetzt die tiefrote Lösung mit 5 g (0.021 mol) Triphenylboran^[3] in 30 ml Tetrahydrofuran, wonach eine allmähliche Entfärbung eintritt. Nach 15 h verdünnt man mit 50 ml Petrolether ($K_p=40$ bis 60°C), trennt die Phasen und extrahiert die untere Phase zweimal mit Petrolether. Die vereinigten Petroletherphasen werden mit einer 10proz. Natriumhydroxid-Lösung und Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Man engt ein und erhält 4.2 g (89 %) reines 1,1-Diphenyl-1-hexen; $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit dem einer authentischen Probe^[5].

Eingegangen am 19. Oktober 1976 [Z 584b]

[1] 3. Mitteilung über Hydrideliminierungen. – 2. Mitteilung: M. T. Reetz u. W. Stephan, Angew. Chem. 89, 46 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 1 (1977).

[2] Die Addition von Alkylolithium-Verbindungen an konjugierte Olefine wurde erstmals beschrieben von K. Ziegler, F. Crössmann, H. Kleiner u. O. Schäfer, Justus Liebigs Ann. Chem. 473, 1 (1929); Übersicht über Additionsreaktionen von Lithiumverbindungen: U. Schöllkopf in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1970, Bd. 13/1, S. 1.

[3] Tri(sec-butyl)boran kann ebenfalls verwendet werden [1].

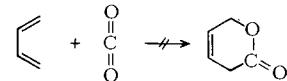
[4] Übersicht: R. F. Cunico, J. Organomet. Chem. 109, 1 (1976).

[5] G. Köbrich u. J. Stöber, Chem. Ber. 103, 2744 (1970).

δ -Lactone durch Carbonylierung von Vinyloxiranen^[1]

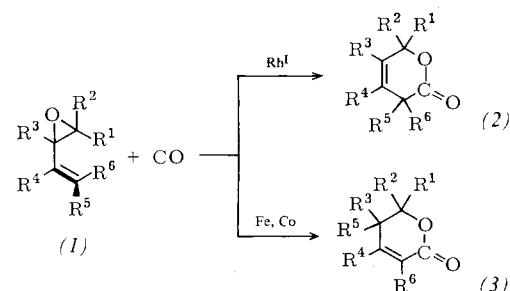
Von Rudolf Aumann und Horst Ring^[*]

Man kennt bisher kein Verfahren zur direkten Verknüpfung von Kohlendioxid mit 1,3-Dienen im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion zu δ -Lactonen^[2].



Die Umwandlung von 1,3-Dienen in δ -Lactone läßt sich jedoch bequem in zwei Stufen erreichen, wenn das Dien zuerst epoxidiert und das Epoxid (1) anschließend in Gegenwart von Übergangsmetallen carbonyliert wird.

Durch fraktionierende Destillation erhält man die Lactone mit 10 bis 75 % Ausbeute. Mit Rh^I-Katalysatoren entstehen β,γ -ungesättigte Lactone (2), mit Fe- und Co-Katalysatoren jedoch bevorzugt α,β -ungesättigte Lactone (3). Mit der Lactonbildung konkurrieren Isomerisierungen zu offenkettigen β,γ - und α,β -ungesättigten Ketonen^[3], Entoxygierung und Polymerisation. $R^3=\text{Alkyl}$ begünstigt die Lactonbildung; $R^5=\text{CO}_2\text{CH}_3$ führt zu fast quantitativer Entoxygierung



unter Bildung von CO_2 ; R^1 und $R^6=\text{Alkyl}$ fördert die Bildung offenkettiger Ketone.

5-Methyl-3,6-dihydropyran-2-on (2), $R^3=\text{CH}_3$, $R^1=R^2=R^4$ bis $R^6=\text{H}$

7.0 g (83 mmol) Isoprenepoxid^[4] und 0.2 g (0.4 mmol) (1,5-Cyclooctadien-RhCl)₂^[5] in 40 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff werden in einem Edelstahlautoklaven unter 150 atm Kohlenmonoxid 50 h bei 70°C geschüttelt. Durch fraktionierende Destillation der gelben Reaktionsmischung erhält man 6.5 g (75 %) 5-Methyl-3,6-dihydropyran-2-on, $K_p=53-54\text{ °C}/0.1\text{ Torr}$, $n_{D}^{20}=1.4762$. Umsetzung und Aufarbeitung müssen unter Luftausschluß erfolgen! $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=1.72\text{ ppm}$ (br s, 3 H), 2.88 (m, 2 H), 4.64 (m, 2 H), 5.26 (m, 1 H). MS (70 eV): $m/e=112$ (M^+ , 72 %). IR (Film): 1744, 1400, 1210, 1070, 796 cm^{-1} .

Eingegangen am 25. Oktober 1976 [Z 590]

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Aumann, Dipl.-Chem. H. Ring
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Orléansring 23, D-4400 Münster

[1] 5. Mitteilung der Reihe: Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen. – Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft

und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 4. Mitteilung: *R. Aumann*, Chem. Ber., im Druck.

[2] *R. A. Ruden u. R. Bonjouklian*, J. Am. Chem. Soc. 97, 6892 (1975) und dort zitierte Literatur.

[3] *G. Adams, C. Bibby u. R. Grigg*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 491.

[4] *E. J. Reist, I. G. Junga u. B. R. Baker*, J. Org. Chem. 25, 1673 (1960). Die Verbindung lässt sich bequem durch Epoxidierung von Isopren mit Peroxyessigsäure in Dichlormethan erhalten. – *M. Korach, D. R. Nielsen u. W. H. Rideout*, J. Am. Chem. Soc. 82, 4328 (1960).

[5] *J. Chatt u. L. M. Venanzi*, J. Chem. Soc. 1957, 4735.

Hydrierungswärmen von Verbindungen mit isolierten und konjugierten C=N-Doppelbindungen

Von Günter Häfeling und Ludger Steinmann^[*]

Hydrierungswärmen von Verbindungen mit C=N-Doppelbindungen wurden bisher noch nicht direkt bestimmt. Wir haben^[1] in einem in Anlehnung an das Kalorimeter von Bretschneider und Rogers^[2] konstruierten Hydrierungswärmekalorimeter die Hydrierungswärmen der Imine (1a) bis (1c), der Diimine (2) und (3) und des Pyrazins (4) gemessen.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse sind um die in einem Blindversuch ermittelten Lösungs- und Verdünnungswärmen korrigiert.

Die Verbindungen (1a) bis (1c) geben eine mittlere Hydrierungswärme von 21.8 ± 1.3 kcal/mol (91.2 ± 5.4 kJ/mol) für eine isolierte C=N-Doppelbindung. Mit zunehmender Verzweigung des N-gebundenen Substituenten (prim- < sec- < tert-Alkyl) steigen die Werte an, was für eine zunehmende sterische Behinderung spricht. Der Mittelwert steht in guter Übereinstimmung mit der von Jackman und Packham^[3] indi-

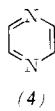
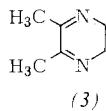
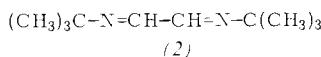
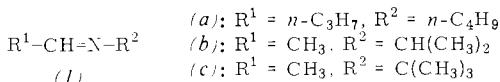


Tabelle 1. Hydrierungswärmen der Verbindungen (1) bis (4) in Methanol mit 5% Pd/Aktivkohle als Katalysator.

	Hydrierungswärme [kcal/mol]	Hydrierungswärme [kJ/mol]	Zahl der unabhängigen Bestimmungen
(1a)	20.5 ± 0.7	86.2 ± 2.6	2
(1b)	21.9 ± 1.0	91.6 ± 4.1	3
(1c)	23.0 ± 1.4	96.4 ± 5.9	3
(2)	45.0 ± 0.5	188.1 ± 1.6	3
(3)	40.5	169.4	1
(4)	48.1 ± 0.7	207.2 ± 2.8	3

rekt aus der Reaktionsenthalpie der Reduktion von fünf N-Alkylaldiminen mit LiAlH₄ bestimmten mittleren Hydrierungswärme von 20.9 ± 1.6 kcal/mol (87.6 ± 6.7 kJ/mol), aber er liegt unterhalb eines am N-Isobutyliden-propylamin verbrennungskalorimetrisch bestimmten Wertes von 24.3 ± 2.7 kcal/mol (101.7 ± 11.3 kJ/mol)^[4].

[*] Prof. Dr. G. Häfeling, Dr. L. Steinmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Die Hydrierungswärme einer isolierten C=N-Doppelbindung ist also kleiner als die einer isolierten C=C-Doppelbindung [die für ca. 50 Monoolefine gemessenen^[11] Werte lagen zwischen 25.2 und 32.8 kcal/mol (105.2 und 137.3 kJ/mol)], aber sie ist größer als die Hydrierungswärme einer isolierten C=O-Doppelbindung [14.3 ± 2.4 kcal/mol (59.6 ± 10 kJ/mol) für fünf Verbindungen^[5]].

Wie zu erwarten zeigen die 1,4-Diimine (2) bezogen auf (1c) und (3) bezogen auf (1a) eine geringe empirische Delokalisierungsenergie (eDE) von 1.0 ± 1.4 bzw. 0.5 kcal/mol.

Bezogen auf die mittlere Hydrierungswärme zweier isolierter C=N-Doppelbindungen und auf die Hydrierungswärme von gelöstem Cyclohexen (26.8 kcal/mol)^[6] beträgt die eDE beim cyclisch konjugierten Pyrazin (4) 22.3 ± 3.3 kcal/mol (93.3 ± 13.8 kJ/mol) und erreicht damit nur 62% des eDE-Wertes von Benzol (36 kcal/mol). Die eDE von (4) wurde aus Bindungsenergieinkrementen zu 16 kcal/mol^[7], 18 kcal/mol^[8] und 38 bis 57.4 kcal/mol^[9] berechnet und aus verbrennungskalorimetrischen Messungen zu 14 kcal/mol^[7] und 24.3 kcal/mol^[10] bestimmt.

Eingegangen am 20. Oktober 1976 [Z 587]

[1] L. Steinmann, Dissertation, Universität Tübingen 1975.
 [2] E. Bretschneider u. D. W. Rogers, Mikrochim. Acta 1970, 482.
 [3] L. M. Jackman u. D. J. Packham, Proc. Chem. Soc., London 1957, 349.
 [4] A. F. Bedford, P. B. Edmondson u. C. T. Mortimer, J. Chem. Soc. 1962, 2927.
 [5] M. A. Dolliver, T. L. Gresham, G. B. Kistiakowsky, E. A. Smith u. W. E. Vaughan, J. Am. Chem. Soc. 60, 440 (1938); J. B. Conn, G. B. Kistiakowsky u. E. A. Smith, ibid. 61, 1868 (1939).
 [6] D. W. Rogers u. F. J. McLafferty, J. Chem. Educ. 48, 548 (1971); Tetrahedron 27, 3765 (1971).
 [7] J. Tjebbes, Acta Chem. Scand. 16, 916 (1962).
 [8] J. D. Cox, Tetrahedron 19, 1175 (1963).
 [9] P. George, Chem. Rev. 75, 85 (1975).
 [10] A. F. Bedford, A. E. Beezer u. C. T. Mortimer, J. Chem. Soc. 1962, 2927.

Fulvene und Fulvalene eines heterocyclischen Systems mit 12 π -Elektronen – Pseudophenafulvene und Penta-pseudophenafulvalene^{[**][1]}

Von Richard Neidlein und Arnold D. Kraemer^[*]

Wir haben kürzlich über die erstmalige Synthese tieffarbiger Kationen berichtet^[2], die wir aus dem 2-Phenyl-5H-naphtho[1,8-bc]thiophen-5-on (1)^[3] herstellen konnten. Es gelang uns jetzt, tieffarbige Fulvene (3) und Fulvalene [(2), (4)] dieses Systems zugänglich zu machen.

Erhitzt man (1) mit 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien in Essigsäureanhydrid, so bildet sich das tiefblaue, kristalline Fulvalen (2). Analog reagieren die in Tabelle 1 angegebenen Verbindungen mit (1) unter Bildung der Fulvene (3a) bis (3f).

Behandelt man (1) in wasserfreiem Benzol unter Stickstoff bei Raumtemperatur mit der äquivalenten Menge Diphenylketen, so bildet sich unter Eliminierung von CO₂ die Verbindung (3g). Mit Fluorenketen schließlich reagiert (1) zum Fulvalen (4) (spektroskopische Eigenschaften siehe Tabelle 2).

[*] Prof. Dr. R. Neidlein, Dr. A. D. Kraemer
Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

[**] 2. Mitteilung über Heterocyclische 12- π - und 14- π -Systeme. Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 1. Mitteilung: [2].