

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. Jung u. B. R. Baker, J. Org. Chem. 25, 1673 (1960). Die Verbindung läßt sich bequem durch Exoxidierung 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 Häfelinger 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 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-

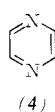
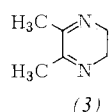
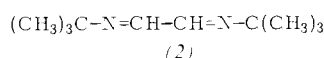
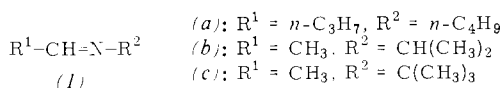


Tabelle 1. Hydrierungswärmen der Verbindungen (1) bis (4) in Methanol mit 5% Pd/Aktivkohle als Katalysator.

	Hydrierungswärme		Zahl der unabhängigen Bestimmungen
	[kcal/mol]	[kJ/mol]	
(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 LiAlH_4 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. Häfelinger, 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^[1] 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 – Pseudophenfulvene und Pseudophenfulvalene^[**][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 CO_2 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].

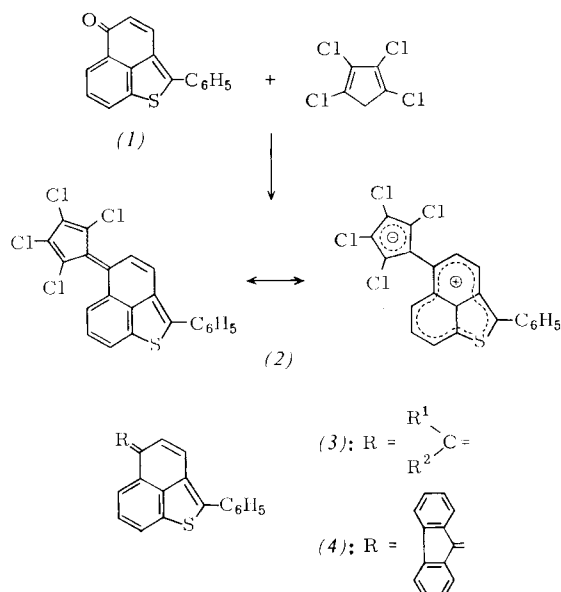


Tabelle 1. Synthetisierte Verbindungen vom Typ (3).

Reaktion von (1) mit	Produkt	R ¹	R ²	Fp [°C]	Ausb. [%]	Farbe
1,3-Dimethylbarbitursäure	(3a)	—CO—N(CH ₃)—CO—N(CH ₃)—CO—		285	86	schwarz-grün
2-Thiobarbitursäure	(3b)	—CO—NH—CS—NH—CO—		> 350	67	schwarz
N-Benzoylglycin	(3c)	C ₆ H ₅ —CO—NH—	—CO ₂ H	296	75	schwarz-blau-metallisch
1,3-Indandion	(3d)	—CO—(1,2-Phenylen)—CO—		233	69	schwarz-blau
CH ₂ (CN) ₂	(3e)	—CN	—CN	279	16	rot-violett
NC—CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	(3f)	—CN	—CO ₂ C ₂ H ₅	159	20	rot-violett
(C ₆ H ₅) ₂ C=C=O	(3g)	—C ₆ H ₅	—C ₆ H ₅	138	84	gelb

Tabelle 2. Spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen (2), (3g) und (4).

(2): ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 7.51–8.05 ppm (H ₃ , H ₄ , H ₇ , Phenylprotonen), 8.20 (d, H ₆ , J = 7.6 Hz), 8.04 (d, H ₈ , J = 7.6 Hz); UV (n-Heptan): λ _{max} = 334 nm (ε = 8347), 568 (20353); (CH ₃ CN): 326 (8052), 568 (19663); (CH ₃ OH): 330 (6949), 580 (18795).
(3g): UV (CH ₃ OH): λ _{max} = 413 nm (ε = 22131), 307 (13319), 277 (12909); ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 7.51–8.05 (H ₃ , H ₄ , H ₇ , Phenylprotonen), 8.20 (d, H ₆ , J = 7.6 Hz), 8.04 (d, H ₈ , J = 7.6 Hz).
(4): UV (n-Heptan): λ _{max} = 344 nm (ε = 13076), 532 (30192); (CH ₃ CN): 340 (15702), 532 (33471); (CH ₃ OH): 334 (12986); 532 (29762).

Arbeitsvorschriften

Synthese von (2): 2 mmol (1) und 2 mmol Tetrachlorcyclopentadien werden in 10 ml Essigsäureanhydrid 6 h unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel ab und chromatographiert mit Benzol an Kieselgel 60 (Merck). Nach Umkristallisation aus Benzol tiefblaue Kristalle; Ausbeute 21 %, Fp = 166 bis 168 °C.

Synthese von (3a) bis (3f): 2 mmol (1) und 2 mmol der in Tabelle 1 genannten Verbindung werden in 7.7 ml Essigsäureanhydrid und 3.8 ml Eisessig 10 min unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie für (2) beschrieben.

Synthese von (4): Unter Stickstoff werden 2 mmol (1) in 10 ml wasserfreiem Benzol gelöst, mit 2 mmol Fluorenketen versetzt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels chromatographiert man mit Benzol an Kieselgel 60 (Merck). Umkristallisation aus n-Hexan, blauschwarze, metallisch glänzende Nadeln; Ausbeute 38 %, Fp = 169 °C.

Eingegangen am 18. Oktober 1976 [Z 589]

- [1] Nach Vorträgen von R. Neidlein in Tel-Aviv, Jerusalem, Haifa, Rehovot, Heidelberg und Hamburg.
 [2] R. Neidlein u. H. Seel, Angew. Chem. 88, 810 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 775 (1976).
 [3] D. G. Hawthorne u. Q. N. Porter, Aust. J. Chem. 19, 1909 (1966).

Diradikal-artiges Verhalten von Tri-tert-butylcyclobutadien^{[1][**]}

Von Günther Maier und Wolfgang Sauer^[*]

Die Geometrie von Cyclobutadienen sowie die Multiplizität des Grundkörpers und seiner Alkyl-Derivate im Grundzustand sind ungeklärt. Beide Aspekte sind miteinander verknüpft, denn die meisten Berechnungen fordern, daß quadratisches Cyclobutadien einen Triplett-Grundzustand, Cyclobutadien mit einem Ringgerüst niedrigerer Symmetrie dagegen einen Singulett-Grundzustand haben soll.

Das IR-Spektrum des unsubstituierten Cyclobutadiens spricht für eine „effektiv quadratische“ Struktur^[2]. Mit der

Annahme eines dynamischen Jahn-Teller-Effektes wird verständlich, warum das Molekül entgegen den theoretischen Voraussagen keinen Triplett-, sondern Singulett-Charakter aufweist^[2].

In dieser Mitteilung zeigen wir erstmals, daß auch das Umgekehrte möglich ist: Tri-tert-butylcyclobutadien (1)^[3], für das eine Rechteck-Struktur anzunehmen ist^[4], kann Reaktionen eingehen, die für ein Triplett-Molekül typisch sind.

Tri-tert-butylcyclobutadien (1) ist trotz der großen sterischen Hinderung nicht nur zu synchronen Cycloadditionen, sondern auch zu ionischen Additionen befähigt, bei denen es sich als außergewöhnlich gutes Nucleophil und starke Base erweist^[5]. Die Autoxidation von (1) zu einem isolierbaren Dioxetan-Derivat^[6] haben wir der Klasse der radikalischen Additionen zugeordnet, jedoch mit Zögern, da diese ungewöhnlich schnelle Reaktion durch den notwendigen Multiplizitätswechsel nicht beeinträchtigt zu sein scheint. Inzwischen haben wir gefunden, daß die Autoxidation ihre Parallele findet in der im Dunkeln und ohne Zugabe von Radikalbildnern schon bei Raumtemperatur ablaufenden Addition von Tetrahalogenmethanen.

Bringt man das durch Matrix-Bestrahlung von 2,3,4-Tri-tert-butylcyclopentadienen dargestellte Cyclobutadien (1)^[3] nach dem Auftauen mit einem Überschuß an Tetrachlorkohlenstoff zur Reaktion, so findet man kein Dimer von (1), sondern ausschließlich das Addukt (3a) [¹H-NMR (CCl₄):

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. W. Sauer
 Fachbereich Chemie der Universität
 Lahnberge, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.