

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 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 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-

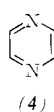
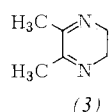
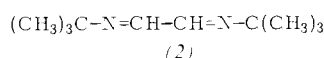
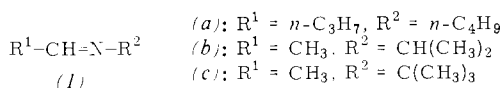


Tabelle 1. Hydrierungswärmen der Verbindungen (1) bis (4) in Methanol mit 5% Pd/Aktivkohle als Katalysator.

| | 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. 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^[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].