

Die Struktur von 1,5-Dihydropentalen (4) wird weiterhin dadurch sichergestellt, daß sich (4) aus dem Rohproduktgemisch mit Hexafluor-2-butan abfangen läßt (50–60% Ausbeute)^[6]. Das primäre Diels-Alder-Addukt von (4) reagiert erneut mit dem Dienophil zum 1:2-Addukt (7), das bereits auf unabhängigem Weg synthetisiert wurde^[6].

Für die Bildung von (4), (5) und (6) bei der Reaktion von (3) mit Methylolithium ergeben sich folgende Möglichkeiten: 1,2,4,6,7-Octapentaen (6) dürfte durch zweifache Cyclopropylen-Allen-Umlagerung entstanden sein. Propadienylcyclopentadien (5) kann als Produkt einer Carben-Carben-Umlagerung^[7] mit 1,3-Kohlenstoff- und nachfolgender 1,2-Wasserstoffverschiebung und einer zusätzlichen Cyclopropylen-Allen-Umlagerung aufgefaßt werden. Die Reihenfolge dieser konkurrierenden Umlagerungen läßt sich nicht feststellen.

Die Entstehung von (4) kann als Resultat einer Sequenz von Carben-Carben-Umlagerungen^[7] und 1,2-Wasserstoffverschiebungen verstanden werden. Aus (3) wird zunächst mit nur einem Moläquivalent Methylolithium das Carben (8) erzeugt, das durch Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung (9) und durch nachfolgende 1,2-Wasserstoffverschiebung (10) ergibt. Reaktion von (10) mit dem zweiten Moläquivalent Methylolithium erzeugt (12), das nun wiederum über eine strukturell integrierte Vinylcyclopropylen-Einheit verfügt. Erneute Carben-Carben-Umlagerung (12) → (11) und anschließende 1,2-Wasserstoffverschiebung führen zu 1,5-Dihydropentalen (4). Für konsekutive Carben-Carben-Umlagerungen dieses Typs schlagen wir den Begriff Tandem-Carben-Carben-Umlagerung vor.

Die Reaktion von (3) (C-2', C-2'' = ¹²C)^[8] und Umsetzung des Rohproduktgemisches mit Hexafluor-2-butan unter den angegebenen Bedingungen bestätigen diese mechanistische Interpretation. Der Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren (CDCl₃) von markiertem und nicht markiertem 3,4,9,10-Tetrakis(trifluormethyl)tetracyclo[6.2.1.1^{2,5}.0^{1,6}]dodeca-3,6,9-trien (7) zeigt das Fehlen der Signale bei δ = 73.1 und 45.5, die in (7) mit natürlicher Isotopenverteilung C-1 und C-2 zugeordnet wurden. C-2' und C-2'', im Edukt (3) durch fünf Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen getrennt, sind nach Tandem-Carben-Carben-Umlagerung in 1,5-Dihydropentalen (4) miteinander verknüpft.

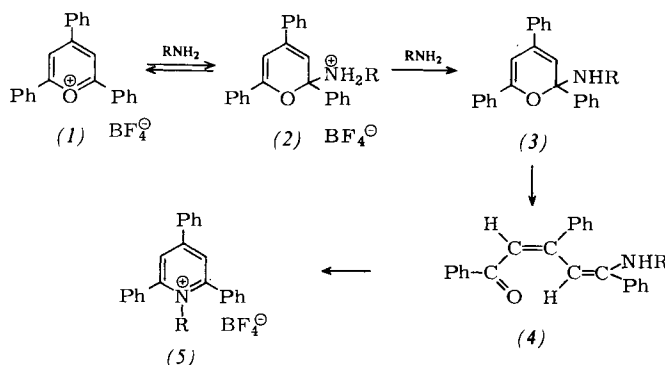
Eingegangen am 22. Oktober 1979 [Z 425]

- [1] W. M. Jones, U. H. Brinker in A. P. Marchand, R. E. Lehr: *Pericyclic Reactions*. Vol. I. Academic Press, New York 1977; L. Skattebøl, *Tetrahedron* 23, 1107 (1967); K. H. Holm, L. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2347; W. W. Schoeller, U. H. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 6012 (1978).
- [2] L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 79, 41 (1979).
- [3] T. J. Katz, M. Rosenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 865 (1962); T. J. Katz, M. Rosenberger, R. K. O'Hara, *ibid.* 86, 249 (1964).
- [4] U. H. Brinker, I. Fleischhauer, *Angew. Chem.* 91, 424 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 396 (1979).
- [5] Durch Vergleich mit den Retentionszeiten authentischer Verbindungen auf zwei Glaskapillarsäulen unterschiedlicher Polarität identifiziert.
- [6] P. J. van Vuuren, Dissertation, Cornell University, Ithaca 1970; *Diss. Abstr.* 31 B, 7201 (1971). Die dort zusätzlich beschriebenen Addukte von Hexafluor-2-butan an 1,6a- bzw. 1,4-Dihydropentalen ([2 + 2]- bzw. Diels-Alder-Addukte), die durch Reaktion von 8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien mit Methylolithium erzeugt worden waren, ließen sich bei der Umsetzung von (3) weder gaschromatographisch noch ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisen.
- [7] Zur Beteiligung von Carbenen oder Carbenoiden bei Vinylcyclopropylen-3-Cyclopentenyliden-Umlagerungen siehe P. Warner, S.-C. Chang, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3981; U. H. Brinker, L. König, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4738 (1979), Fußnote 4.
- [8] Synthetisiert durch ¹²CBr₂-Addition [9] an *trans*-1,3,5-Hexatrien.
- [9] Das ¹²CBr₂-Edukt ¹²CDBr₂ wurde aus ¹²CDCl₃ (¹²C-Gehalt > 99.95%, Hersteller Fa. E. Merck, Darmstadt) gewonnen; H. Soroos, J. B. Hinkamp, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1642 (1945).

Mechanismus der Pyrylium/Pyridinium-Umwandlung; milde Bedingungen für die Gewinnung von Pyridinium-Ionen aus Aminen

Von Alan R. Katritzky, Ruben H. Manzo, Jeremy M. Lloyd und Ranjan C. Patel^[*]

¹³C-NMR-Untersuchungen haben gezeigt, daß überschüssiges *n*-Butylamin mit 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat (1) unter schneller Ringöffnung zum „vinylogenen Amid“ (4) und anschließend unter langsamem Ringschluß zum Pyridiniumsalz (5) reagiert^[1]. Durch spektrophotometrische Studien der Kinetik mit zahlreichen Aminen ließ sich jetzt der Reaktionsmechanismus aufklären: Die UV-Spektren der Spezies (1), (4) und (5) sind gut zu unterscheiden.



Die Reaktionsfolge (1) → (4) verläuft basekatalysiert. Bei Aminen mit pK_a > 8 wirkt überschüssiges Amin als Base. Bei Anilin sowie *m*- und *p*-Nitroanilin wird die Sequenz (1) → (4) durch NEt₃ beschleunigt. Bei Pyryliumsalzen mit 2- oder 6-Phenyl- oder 2- oder 6-Methylsubstituenten ist das Gleichgewicht vom Typ (1) ⇌ (4) weitgehend auf die Seite von (4) verschoben; wenn jedoch sowohl 2- als auch 6-Position durch *tert*-Butylgruppen oder anellierte Ringe besetzt sind, befinden sich beträchtliche Mengen Pyryliumsalz im Gleichgewicht.

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Reaktion von (1) mit überschüssigem *n*-Butylamin ist der Ringschluß (4), R = *n*Bu, → (5), R = *n*Bu. Dieser Schritt ist erster Ordnung bezüglich (1) und nullter Ordnung bezüglich *n*BuNH₂. Die Geschwindigkeit hängt auch vom Solvens ab (in Dimethylformamid, Acetonitril und Dichlormethan wie 1:20:270).

Die Geschwindigkeit des Ringschlusses (4) → (5) variiert stark mit der Struktur des Amins. Setzt man diejenige für *n*BuNH₂ = 1, so gilt für Amine RCH₂NH₂ 1.3–0.7 und für Amine RR'CHNH₂ 0.01–0.002, während für Anilin und *m*-Nitroanilin 0.02 bzw. 0.0007 extrapoliert wurden. Elektronenentzug behindert den Ringschluß sowohl sterisch als auch elektronisch.

Der Ringschluß (4) → (5) wird durch Säure stark katalysiert. Zusatz von Essigsäure (2 mol) zu einer Mischung von (1) und Isopropylamin (je 1 mol) nach Bildung der Zwischenstufe (4) beschleunigt die Reaktion um den Faktor 325; die Reaktion von *n*Butylamin verlief unter diesen Bedingungen so schnell, daß sie nicht gemessen werden konnte. Die AcOH-Katalyse der Reaktionen von (1) mit *i*PrNH₂ und PhNH₂ gehorcht der Michael-Menten-Kinetik und weist damit auf ein vorgelagertes Gleichgewicht des vinylogenen Amids (4) und des Katalysators mit dem protonierten vinylogenen Amid hin. Dieses setzt sich anschließend in unimolekularer Reaktion um^[2].

[*] Prof. Dr. A. R. Katritzky, Dr. R. H. Manzo, J. M. Lloyd, Dr. R. C. Patel
School of Chemical Sciences, University of East Anglia
Norwich NR4 7TJ (England)

Abbildung 1 zeigt den Einfluß der aufeinanderfolgenden Zugabe von basischem und saurem Katalysator auf die Reaktion von 2,4,6-Triphenylpyrylium-perchlorat mit Anilin. Eine derartige Katalyse kann die präparativen Bedingungen

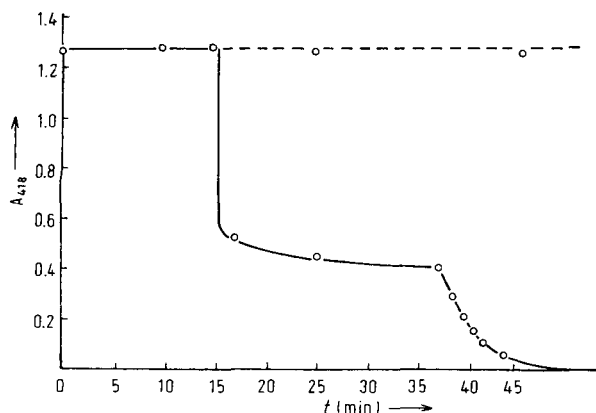


Abb. 1. Absorption einer Lösung von 2,4,6-Triphenylpyrylium-perchlorat ($6.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) und Anilin ($12.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) in CH_2Cl_2 bei 418 nm. Nach 16 min Zusatz von Triethylamin (bis die Meßlösung $6.1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ist), nach 37 min Zusatz von Essigsäure (bis die Meßlösung $2.46 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ist). Die gestrichelte Linie zeigt die Absorption ohne Zusatz von NEt_3 , aber mit Zusatz von AcOH nach 37 min.

bei der Pyrylium/Pyridinium-Umwandlung drastisch verbessern. Pyryliumsalz, Amin und Triethylamin (Molverhältnis 1:1:1) werden 5 min in CH_2Cl_2 gerührt; dabei entsteht das vinyloge Amid. Nach Zusatz von AcOH (2 mol pro mol Pyryliumsalz) wird die Mischung 15 min stehengelassen und mit Diethylether verdünnt, um das Pyridiniumsalz zu gewinnen.

Diese Arbeitsweise führt zu den folgenden Verbesserungen:

1. Bei Aminen RCH_2NH_2 werden die Reaktionszeiten von ca. 12 h (siehe [3]) auf 20 min verringert, wobei die Ausbeute mindestens gleich bleibt ($\geq 80\%$).

2. Bei Aminen $\text{RR}'\text{CHNH}_2$ werden die Reaktionszeiten von 12–30 h (für Iodide) auf 20 min herabgesetzt. Darüber hinaus erhält man statt der Iodide [4] die besser verwendbaren Tetrafluorborate in Ausbeuten $> 73\%$ [5].

3. Die Umsetzung mit Arylaminen erforderte vorher viel schärfere Bedingungen: 80°C für Anilin [4] und *m*-Nitroanilin [6] sowie siedendes Dimethylformamid für *p*-Nitroanilin [7]. Mit scharf getrockneten Reagentien entstehen mit der oben angegebenen Arbeitsweise 1-Phenyl- sowie 1-(*m*-Nitrophenyl)- und 1-(*p*-Nitrophenyl)pyridinium-tetrafluorborat in 77, 66 bzw. 47% Ausbeute. Die beiden letzten Ausbeuten erhöhen sich durch etwas längere Reaktionszeiten (bei 20°C) auf 81 bzw. 69%.

4. Unkatalysierte Reaktionen selbst von Aminen des Typs RCH_2NH_2 mit stärker substituierten Pyryliumsalzen können sehr langsam sein: Beispielsweise ist die Reaktion von *n*-BuNH₂ mit 2-*tert*-Butyl-5,6-dihydro-4-phenylnaphtho[1,2-*b*]pyrylium-tetrafluorborat nach 7 d bei 20°C noch nicht beendet. Die katalysierte Reaktion verläuft dagegen bei 20°C in 15 min quantitativ. Amine des Typs $\text{RR}'\text{CHNH}_2$ setzen sich mit 5,6-Dihydro-2,4-diphenylnaphthopyrylium-salz in Abwesenheit von AcOH nicht um; die katalysierte Reaktion ist dagegen bei 20°C in ca. 10 min beendet.

Eingegangen am 11. Oktober 1979 [Z 426]

[1] A. R. Katritzky, R. T. C. Brownlee, G. Musumarra, Tetrahedron, im Druck.

[2] Siehe z. B. K. B. Wiberg: Physical Organic Chemistry. Wiley, New York 1964, S. 329.

[3] A. R. Katritzky, U. Gruntz, D. H. Kenny, M. C. Rezende, H. Sheikh, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1979, 430.

[4] A. R. Katritzky, N. F. Eweiss, P.-L. Nie, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1979, 433.

[5] Für alle neuen Verbindungen wurden korrekte Analysenwerte erhalten.

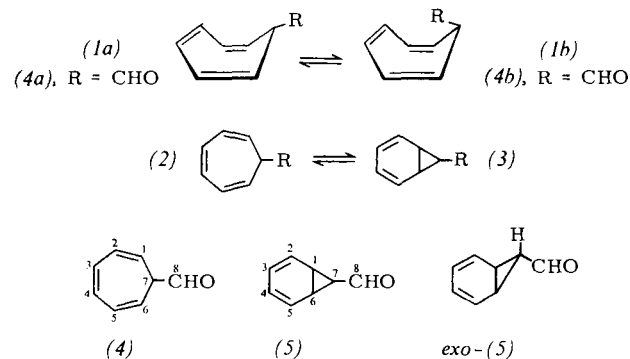
[6] A. R. Katritzky, A. Kratošiková, C. A. Ramsden, J. Lewis, Coll. Czech. Chem. Commun. 43, 2046 (1978).

[7] E. A. Zvezdina, M. P. Zhdanova, V. A. Bren', G. N. Dorofeyenko, Khim. Geterotsikl. Soedin. 1974, 1461.

Das dynamische Verhalten von 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbaldehyd^[**]

Von Metin Balci, Hartmut Fischer und Harald Günther^[*]

Als dynamische Prozesse sind bei Cycloheptatrienen Ringinversion und Valenztautomerie bekannt^[1]. Während bei C-7-substituierten Derivaten für die Lage des Konformationsgleichgewichts $(1a) \rightleftharpoons (1b)$ neben möglichen elektronischen Faktoren hauptsächlich sterische Effekte eine Rolle spielen^[2], wird das Cycloheptatrien \rightleftharpoons Norcaradien-Gleichgewicht $(2) \rightleftharpoons (3)$ vorwiegend von den Acceptoreigenschaften des Substituenten R gesteuert^[3]. Nach MO-Rechnungen^[4] sollten diese in der Reihe $\text{CN} < \text{COOH} < \text{CHO}$ zunehmen; diese Vorhersage konnte experimentell bisher für $\text{R} = \text{CN}$ und COOH bestätigt werden^[5]. Den Einfluß der Aldehydgruppe haben wir jetzt durch Hochfeld-NMR-Spektroskopie (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz) am Cycloheptatrien-carbaldehyd^[6] (4) geprüft. Dabei fanden wir, daß die Dynamik des Moleküls komplizierter als erwartet ist.



Bereits bei Raumtemperatur läßt die hohe Lage des H(1,6)-Signals ($\delta = 5.28$) einen beträchtlichen Gleichgewichtsanteil an 7-Norcaradien-carbaldehyd (5) vermuten. In Einklang damit kommt es beim Abkühlen der Probe zu starken Verbreiterungen der H(7)- und H(1,6)-Signale, bis man ab -100°C die Spektren von (4) und (5) beobachtet (Tabelle 1). Weitere Temperaturniedrigung führt dann zu einer – zunächst überraschenden – erneuten Linienverbreiterung im Spektrum von (4), das schließlich nach Signalaufspaltungen sowohl für H(7) als auch für H(8) zwei Signale vergleichbarer Intensität aufweist. Demnach muß im untersuchten System neben der Valenztautomerie $(4) \rightleftharpoons (5)$ auch ein Konformations-Gleichgewicht $(4a) \rightleftharpoons (4b)$ vorliegen (Abb. 1).

Die Deutung des ^1H -NMR-Spektrums wird durch die Temperaturabhängigkeit des ^{13}C -NMR-Spektrums (Tabelle 1) bestätigt. Auch hier zeigen zunächst die für die Valenztau-

[*] Dr. M. Balci, Dipl.-Chem. H. Fischer, Prof. Dr. H. Günther
Gesamthochschule Siegen, FB 8, OC II
Postfach 210209, D-5900 Siegen 21

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt.