

(K<sup>0</sup>-Salz in [D<sub>8</sub>]THF) erscheint bei  $\delta = 206.7$  [s]. Dieser Befund ist keinesfalls mit einem planaren Enolat<sup>[3d]</sup> vereinbar, jedoch mit einem nicht-konjuguierten Methylketon. Wieder bestätigt die MNDO-Rechnung das Experiment: Das orthogonale Anion o-3° ist um 7.9 kcal/mol stabiler als das planare 3°.

Beim Anion des Cyclopentadienyl-methyl-ketons 2a° ist nach MNDO die planare Konformation etwas (4.2 kcal/mol) stabiler als die orthogonale, so daß (Ester-)Enolate dieses Typs konformativ labil sein sollten. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tabelle 1) von 2a-c°Li° bestätigen diese Voraussage.

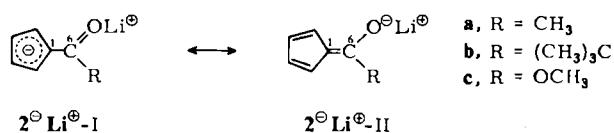


Tabelle 1. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ( $\delta$ -Werte, bezogen auf das Lösungsmittel [D<sub>8</sub>]Tetrahydrofuran (THF)) von 2a-c°Li° mit 2 Äquiv. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT). Signalindizes: ohne Index = scharf; lb = leicht verbreitert; b = verbreitert; sb = stark verbreitert.

	T	C <sup>1</sup>	C <sup>2,5</sup>	C <sup>3,4</sup>	C <sup>6</sup>
	[°C]				
2a°Li°	27	124.6	117.7	116.0	114.0
					114.0
					183.3
2b°Li°	27	120.9	115.6		112.9
	-21	120.7	114.8 (sb)		111.0 (b)
	-34	120.7	115.6 (b)	114.0 (b)	111.4 (b)
	-62	120.6	115.4 (lb)	113.8 (lb)	111.1 (lb)
					110.3 (lb)
					193.5
2c°Li°	27	107.8	113.4		111.0
	-20	107.7	113.7 (sb)	113.2 (sb)	111.1 (sb)
	-40	107.8	113.9 (lb)	113.0 (lb)	111.5 (lb)
					111.0 (lb)
					168.7
					168.7
					168.5

**Methylenolat 2a°Li°:** Von -60 bis 55 °C erhält man dieselben Spektren wie bei 27 °C. Die stets scharfen und verschiedenen Signale von C<sup>2</sup> und C<sup>5</sup> lassen nur eine Interpretation zu: Die Rotation um die C<sup>1</sup>C<sup>6</sup>-Bindung ist langsam bezüglich der NMR-Zeitskala.

**tert-Butylenolat 2b°Li°:** C<sup>2</sup> und C<sup>5</sup> sowie C<sup>3</sup> und C<sup>4</sup> ergeben bei 27 °C jeweils ein scharfes Signal; bei -21 °C sind diese Signale verbreitert und bei -34 °C in je zwei Linien aufgespalten, die bei -62 °C lediglich leicht verbreitert sind. C<sup>1</sup> und C<sup>6</sup> weisen dagegen stets scharfe Signale auf. Diese Spektren sind nur mit einem dynamischen Prozeß vereinbar, der auf der Rotation um die C<sup>1</sup>C<sup>6</sup>-Bindung beruht. Andere Ursachen, wie Protonierung-Deprotonierung oder aldolartige Reaktionen mit etwa vorhandenem tert-Butyl-cyclopentadienyl-keton, würden alle C-Atome am dynamischen Prozeß beteiligen und sollten außerdem auch bei 2a°Li° auftreten. Aus der Koaleszenztemperatur der Signale von C<sup>2</sup> und C<sup>5</sup> erhält man für die Rotation bei  $-21 \pm 4$  °C  $k = 96.5 \text{ s}^{-1}$  und  $\Delta G^+ = 12.4 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ . Da die Spektren von 2b°Li° in [D<sub>8</sub>]THF ohne HMPT nahezu gleich sind, kommt Aggregations- und Ionenpaareffekten bei der Rotation um die C<sup>1</sup>C<sup>6</sup>-Bindung in 2b°Li° somit bemerkenswerterweise keine entscheidende Bedeutung zu<sup>[14c]</sup>. Das unterschiedliche Verhalten von 2a°Li° und 2b°Li° beruht auf der sterischen Hinderung des

Grundzustands von 2b°Li°. Die „Übergangszustände“ o-2a°Li° und o-2b°Li° sollten von vergleichbarer Energie sein<sup>[14c]</sup>.

**Esterenolat 2c°Li°:** Für 2c°Li° gilt dasselbe wie für 2b°Li° (Tabelle 1); der HMPT-Einfluß ist ebenfalls minimal. Bei  $-14 \pm 4$  °C beträgt  $k = 51.4 \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta G^+ = 13.0 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ . Was unterscheidet 2c°Li° von 2a°Li°? Da die sterischen Verhältnisse ähnlich sein sollten, muß es die geringere Acceptorstärke der Methoxycarbonyl-Gruppe sein, die beim Esterenolat der Grenzstruktur 2c°Li°-I relativ größeres Gewicht gibt, was leichterer Rotation entspricht.

Die Signale der „Carbonyl“-C-Atome (C<sup>6</sup>) von 2a,b°Li° liegen nahe bei denen in den entsprechenden Ketonen ( $\Delta\delta = 13.0$  bzw. 7.2 ppm; Silylenolether:  $\Delta\delta = 21.2$  bzw. 22.4 ppm). Dagegen ähneln bei „normalen“ Enolaten<sup>[3d]</sup> die Werte eher denen der Silylenolether. Dies bestätigt die Konformationsstabilität „normaler“ Enolate und ist damit in Einklang, daß bei 2b,c°Li° entsprechend der MNDO-Vorhersage<sup>[19]</sup> leichte Rotation um die CC-„Doppelbindung“ auftritt. Dieser Effekt war bei (Ester-)Enolaten bisher nicht bekannt.

Eingegangen am 25. März 1982 [Z 178]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982, 1535-1544*

- [3] d) H. O. House, A. V. Prabhu, W. V. Philipp, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1209; j) J. Y. Lee, T. J. Lynch, D. T. Mao, D. E. Bergbreiter, M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6215, dort weitere Lit.
- [4] R. Amstutz, W. B. Schweitzer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2617.
- [5] G. Boche, F. Heidenhain, W. Thiel, R. Eiben, *Chem. Ber.*, im Druck. Für die Instabilität der planaren Konformation beim Neunring-Anion ist die erhebliche sterische Wechselwirkung zwischen H<sup>2</sup> und H<sup>9</sup> sowie dem Sauerstoffatom und der CH<sub>3</sub>-Gruppe von wesentlicher Bedeutung.
- [14] c) G. Boche, K. Buckl, D. Martens, D. R. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 1135.
- [19] Leichte Rotation um die CC-Bindung in Azaallyl-Lithiumverbindungen wurde erstmals vor kurzem in [3] beschrieben.

### Alkylsubstituierte 3,4-Dihydro-2H-pyrane: Massenspektrometrie, Synthese und Identifizierung als Insekteninhaltsstoffe\*\*

Von Wittko Francke\* und Wolfgang Mackenroth  
Professor Hermann Schildknecht zum 60. Geburtstag gewidmet

Viele der als Insekteninhaltsstoffe bekannten Stickstoffheterocyclen mit fünf- und sechsgliedrigen Ringstrukturen werden aus sauerstoffhaltigen Vorstufen gebildet. So dürften cyclische Azomethine<sup>[1,2]</sup> aus Hydroxyketonen entstehen. Die direkte Cyclisierung dieser Vorstufen sollte zu den bisher aus Insekten nicht isolierten cyclischen Enethern führen. Wir haben die massenspektroskopische Fragmentierung alkylsubstituierter 3,4-Dihydro-2H-pyrane 1 untersucht, um die Identifizierung solcher Substanzen in biologischem Material zu erleichtern. Schema 1 zeigt Schlüsselionen dieser Verbindungen; weitere Bruchstücke

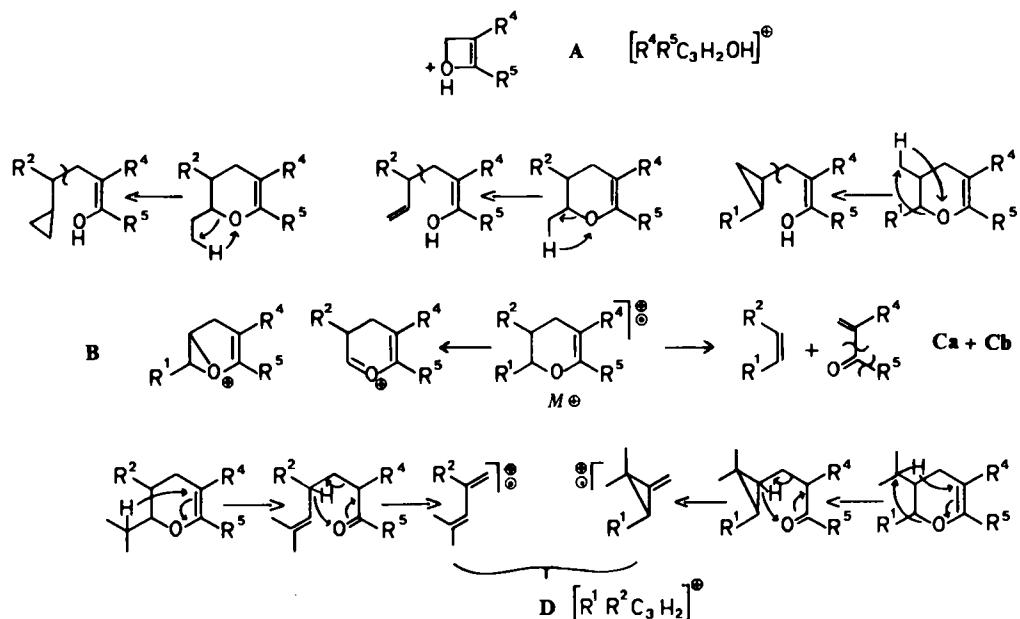
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
1a	Me	H	H	H	Me
1r	Et	Me	H	Me	Et

[\*] Priv.-Doz. Dr. W. Francke, W. Mackenroth  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

sind wenig signifikant. Die exakte Zusammensetzung aller Ionen wurde durch Hochauflösung bestimmt. Sämtliche in Schema 1 aufgeführten Wasserstoffwanderungen wurden

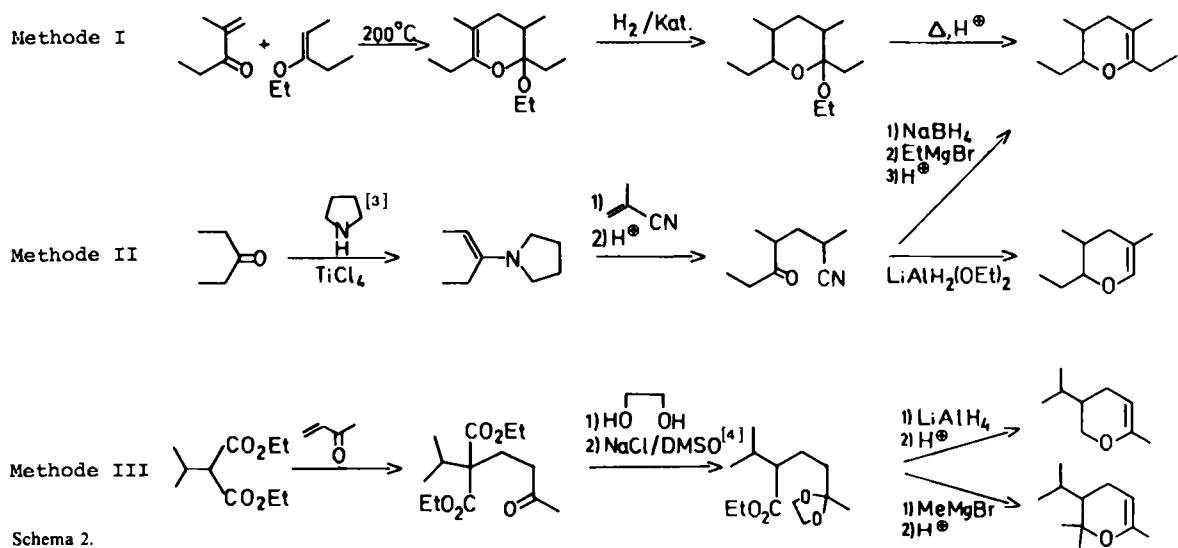
Die alkylsubstituierten 3,4-Dihydro-2H-pyrane 1 wurden auf den in Schema 2 skizzierten Wegen synthetisiert. Es gelang uns, die 3,4-Dihydro-2H-pyrane 1a und 1r



Schema 1. Fragmentierungsmuster alkylsubstituierter 3,4-Dihydro-2H-pyrane 1.

durch Deuteriummarkierung gesichert. Zwar sind die Ionenstrukturen unbekannt, doch werden Strukturen vorgeschlagen, die Elemente der Edukte aufweisen, um Hinweise auf das ursprüngliche Substitutionsmuster deutlich zu machen.

erstmals als Insekteninhaltsstoffe zu identifizieren. Das äußerst flüchtige 1a kommt in den Köpfen von Arbeiterinnen der Honigbiene *Apis mellifica* vor, während 1r ein Sexualpheromon weiblicher Tabakkäfer *Lasioderma serricorne* ist. Bei Verhaltensversuchen<sup>[8]</sup> zeigte racemisches 1r



Schema 2.

Alle Spektren zeigen ausgeprägte Molekülionen und erwartungsgemäß intensive Ionen B. Die Produkte C der Retro-Diels-Alder-Spaltung, insbesondere die Kohlenwasserstofffragmente, tauchen mit hohen relativen Häufigkeiten auf; Folgeionen von C erscheinen mitunter besonders intensiv.

Die Ionen A und D werden durch Wasserstoffwanderung, insbesondere aus den Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, gebildet; ihre Intensität ist daher stark vom Substitutionsmuster abhängig. Ist R<sup>1</sup> Ethyl oder ein höherer Alkylrest, dann wird A häufig zum Basisonium des Spektrums.

im Vergleich zum ebenfalls im Tabakkäfer vorkommenden offenkettigen Hydroxyketon<sup>[9]</sup> eine 10<sup>3</sup>fache biologische Aktivität.

Eingegangen am 23. März 1982 [Z 177]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1556-1566

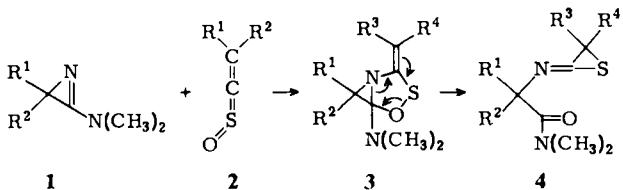
- [1] D. J. Pedder, H. M. Fales, T. Jaouni, M. Blum, J. MacConnell, R. M. Crewe, *Tetrahedron* 32 (1976) 2275.  
[2] J. M. Brand, M. S. Blum, H. M. Fales, J. MacConnell, *Toxicon* 10 (1972) 259.

- [3] W. A. White, H. Weingarten, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 213.
  - [4] A. P. Krapcho, A. P. Lovey, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1091.
  - [8] H. Z. Levinson, A. R. Levinson, W. Francke, W. Mackenroth, V. Heemann, *Naturwissenschaften* 68 (1981) 148.
  - [9] T. Chuman, M. Kohno, K. Kato, M. Noguchi, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2361.

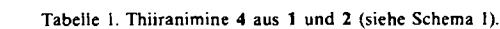
## Eine neue Thiiranimin-Synthese\*\*

Von *Ernst Schaumann\**, *Hildegard Nimmesgern* und  
*Gunadi Adiwidjaja*

Thiiranimine – heterocyclische Analoga von Methylen-cyclopropanen – wurden bisher wenig untersucht<sup>[1]</sup>. In der Umsetzung von 3-Dimethylamino-2H-azirinen **1** mit Thio-keten-S-oxiden **2** fanden wir einen überraschend einfachen Zugang zum Thiiranimin-System **4**. Wahrscheinlich findet zunächst eine 1,3-dipolare Cycloaddition unter Bildung des nicht isolierten, stark gespannten Bicyclus **3** statt, der sich zu **4** umlagert. Die Ausbeuten an **4** sind im allgemeinen sehr gut (Tabelle 1); nur beim 2-Methyl-2-phenylazirin-Derivat **1c** treten Nebenreaktionen ein. Es ist bemerkenswert, daß auch das 2-monosubstituierte Azirin **1b** glatt reagiert, denn sonst stabilisiert sich diese Verbindung stets unter Wasserstoffverschiebung<sup>[4]</sup>.



Schema 1. **1a**,  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ ; **1b**,  $R^1 = \text{CON}(\text{CH}_3)_2$ ,  $R^2 = \text{H}$ ;  
**1c**,  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ; **2a**,  $R^1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $R^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;  
**2b**,  $R^1 + R^2 = -\text{C}(\text{CH}_3)_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{C}(\text{CH}_3)_2^-$ ; **2c**,  $R^1 = R^2 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ .



4	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR, $\tilde{\nu}$ (C≡N)
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	96	34	1730
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —		93	69	1735
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	91	72	1715
<b>d</b>	CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —		80	97	1745, 1725
<b>e</b>	CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	71	Öl	1730
<b>f</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —		11	136	1730

Wie für eine exocyclische Doppelbindung am Dreiring zu erwarten<sup>[5]</sup>, tritt die C=N-Valenzschwingung der Produkte **4** bei relativ hoher Wellenzahl auf (Tabelle 1). Von **4f** liegt eine Röntgen-Strukturanalyse vor (Fig. 1). Auffallend, aber auch bei anderen hetero-analogen Methylenthiranen beobachtet<sup>[11]</sup>, sind der deutlich über die Summe der Kovalenzradien hinausgehende S-C2-Abstand und der besonders kleine Bindungswinkel am Schwefel. Die exocyclische C=N-Bindung ist etwas kürzer als in cyclischen Thioimidäsureestern<sup>[7]</sup>.

Die Thiiranimine **4** sind thermisch relativ stabil. **4a** kann selbst durch Erhitzen (Diethylether, 35 °C, 48 h) mit Tributylphosphan nicht entschwefelt werden.

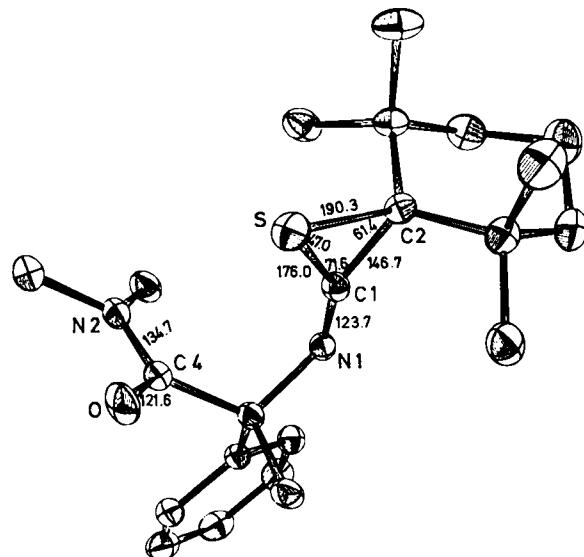


Fig. 1. Molekülstruktur von **4f** im Kristall mit wichtigen Bindungslängen [pm] und -winkeln [°] (ORTEP-Zeichnung).

Eingegangen am 28. April 1982 [Z 26]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982, 1567-1574*

- [1] Übersicht: G. L'abbé, *Angew. Chem.* 92 (1980) 277; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 276.
  - [4] E. Schaumann, S. Grabley, G. Adiwidjaja, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 264.
  - [5] H. Quast, P. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1921.
  - [7] G. L'abbé, L. Huybrechts, S. Toppet, J.-P. Declercq, G. Germain, M. Van Meersche, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87 (1978) 893; G. L'abbé, L. Huybrechts, J.-P. Declercq, G. Germain, M. Van Meersche, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 160.

## Cyclobutadien: Mesomerie oder Valenzisomerie?\*\*

Von *Günther Maier\**, *Hans-Otto Kalinowski* und  
*Klaus Euler*

Benzol und Cyclobutadien trennen Welten: In Benzol sind die  $\pi$ -Elektronen vollständig delokalisiert, die beiden Kekulé-Strukturen dienen lediglich zur Beschreibung des mesomeriestabilisierten Moleküls. In Cyclobutadien<sup>[11]</sup> hingegen sind die beiden Formen **a** und **b** - unter der Voraus-

[\*] Prof. Dr. G. Maier, Dr. H.-O. Kalinowski, K. Euler  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[\*\*] Kleine Ringe, 45. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 44. Mitteilung: G. Maier, K.-A. Schneider, K.-D. Malsch, H. Irmgartinger, A. Lenz, *Angew. Chem.* 94 (1982) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 437; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1072.

[\*] Prof. Dr. E. Schaumann, H. Nimmesgern  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13  
Dr. G. Adiwidjaja  
Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität  
Grindelallee 48, D-2000 Hamburg 13  
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.