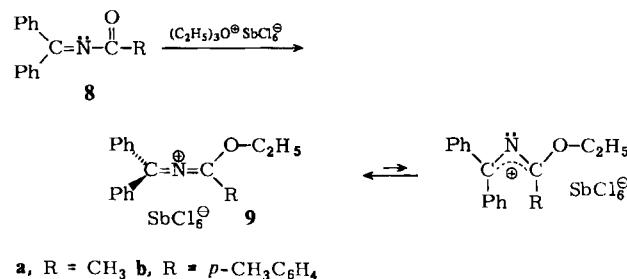
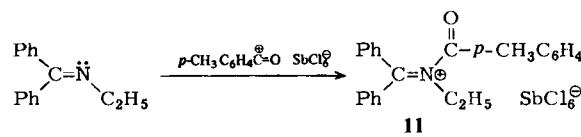


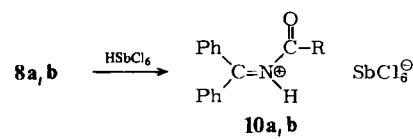
den ^{13}C -NMR-Spektren 1-Ethoxy-2-aza-allenium-Struktur (Typ 5). Entscheidend für diese Zuordnung sind die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der CH_2 -Kohlenstoffatome (9b: $\delta = 73.32$; Etherbereich). Für die beiden Phenylgruppen findet man auch bei tiefer Temperatur (z. B. 9a: -70°C , CDCl_3 , 25.15 MHz) nur vier Signale, was ebenfalls im Einklang mit der Allenstruktur (C_s -Symmetrie) ist. Starke Banden im IR-Spektrum bei 1695 bzw. 1700 cm^{-1} könnten von den $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ -Heteroallenvalenzschwingungen herrühren^[7].



Aus *N*-Diphenylmethylene(ethyl)amin und *p*-Methylbenzoylum-hexachloroantimonat wurde als Isomer zu 9b das *N*-acylierte Methylenammonium-Salz 11 hergestellt. Die ^{13}C -chemische Verschiebung der CH_2 -Gruppe ($\delta = 55.33$) ist typisch für *N*-Ethyl(methylen)ammonium-Salze. Die beiden Phenylgruppen ergeben bei 25°C in Übereinstimmung mit der planaren C_s -Struktur 11 acht Signale. Diese spektroskopischen Daten beweisen indirekt die Alkylierung von *N*-Methylencarbonsäureamiden am Sauerstoffatom.



Die ^{13}C -NMR-Spektren der protonierten Verbindungen 10a, b deuten auf eine enge Verwandtschaft von 10 und 11. Insbesondere bei der Verwendung von flüssigem Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel und Trifluormethansulfonsäure im Überschuß kann bei tiefen Temperaturen die bevorzugte Stickstoffprotonierung aus den ^{13}C -NMR-Spektren abgeleitet werden: Man findet je ein Signal bei $\delta = 189.99$ ($\text{C}=\text{N}$) und 170.00 ($\text{C}=\text{O}$), dazu acht Signale für die beiden Phenylgruppen. Die IR-Daten (Banden bei 1758 bzw. 1735 cm^{-1}) stützen diese Interpretation (vgl. auch^[8]).



Quantenmechanische Berechnungen (ab initio, 3-21G^[9]) ergänzen die experimentellen Ergebnisse. Für das unsubstituierte *N*-Methylenformamid wird als günstigste Struktur eine verdrillte Form (Diederwinkel $\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{O}$: 25.4°) vorhergesagt; die *s-cis*-Form ist um 0.11 kcal/mol , die *s-trans*-Form um 2.90 kcal/mol energiereicher. Für die Protonierung von Formamid sagen die Berechnungen in Übereinstimmung mit den Experimenten eine deutliche Bevorzugung des Angriffs am Sauerstoffatom voraus. *N*-Methylencarbonsäureamide dagegen sollten eher am Stickstoffatom protoniert werden; die Sauerstoffatom-Protonierung

zum 1-Hydroxy-2-aza-allenium-Ion soll um 7.00 kcal/mol ungünstiger sein. 1-Hydroxy-2-aza-allyl-Kationen sind viel energiereicher (19.6 kcal/mol) als die linearen Allenium-Ionen.

Berechnungen der Struktur des 1-Hydroxy-2-aza-allenium-Ions zeigen dessen ungewöhnliche dynamische Eigenschaften. Mit dem geringen Energieaufwand von nur 4 kcal/mol lässt sich das Allenform-Isomer (180°) in ein gewinkeltes Isomer (150°) umwandeln; die Methylengruppen bleiben dabei verdrillt. Günstige Überlappungen von π -Elektronensystemen mit den freien Elektronenpaaren auch bei verdrillten Formen bedingen die hohe molekulare Flexibilität, die für diese Ionen vorhergesagt wird.

Eingegangen am 28. Oktober,
in veränderter Fassung am 20. Dezember 1982 [Z 190]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 264-270

- [4] M. C. Lasne, J.-L. Ripoll, A. Thuillier, *J. Chem. Res. (S)* 1982, 214.
- [5] *N*-Acyl(methylen)ammonium-Salze als Amidoalkylierungsmittel: z. B. H. E. Zaugg, *Synthesis* 1970, 49; als isoliertes Salz: z. B. T. Cohen, J. Lipowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2514.
- [7] E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* 93 (1981) 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 99 und unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Nachweis der *N*-Protonierung mit $^1\text{H}^1\text{H}$ -NMR-Kopplungen: G. R. Krow, C. Pyun, C. Leitz, K. Marakowski, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2449.
- [9] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 939.

Unerwartete Ringöffnung von Benzocyclobutenen bei der Umsetzung mit Lithium in Tetrahydrofuran

Von Adalbert Maercker*, Willi Berkulin und Peter Schiess

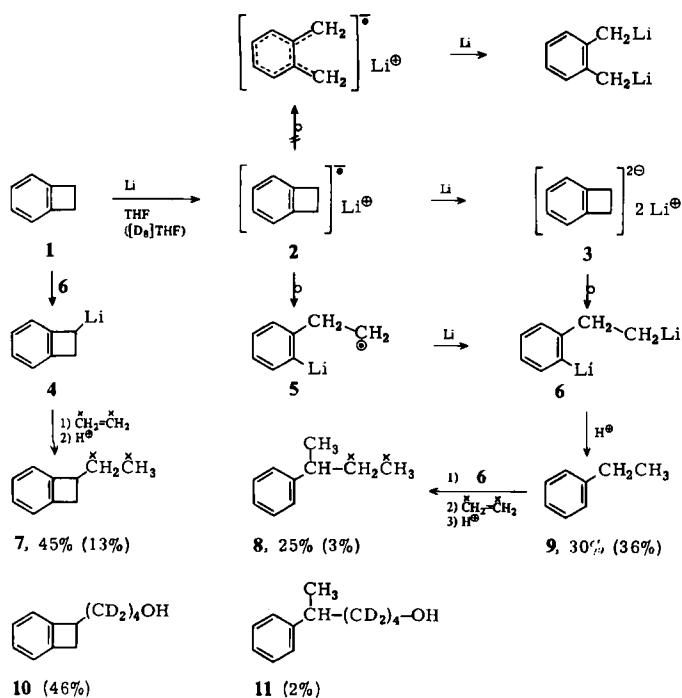
Die conrotatorische Ringöffnung des Benzocyclobuten-Radikalanions ist zwar thermisch erlaubt, früher mitgeteilte Ergebnisse hierzu wurden jedoch kurze Zeit später widerrufen^[1]. Eine völlig andere Reaktionsweise – Spaltung einer $\text{C}_{\text{Aryl}}-\text{CH}_2$ -Bindung – fanden wir bei der Umsetzung von Benzocyclobuten (1,2-Dihydrocyclobutabenzo[*z*])^[**] 1^[2] mit Lithiumpulver in Tetrahydrofuran (THF). Das erwartete *o*-Xylool war nicht einmal in Spuren nachweisbar. Stattdessen erhielten wir nach der Hydrolyse Ethylbenzol 9 und dessen Folgeprodukt 8, die über die Dilithioverbindung 6 entstanden sein dürften (Schema 1; die Relativausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt, der Umsatz betrug nach vier Wochen bei Raumtemperatur nur 20%). 6 metalliert bei der langen Reaktionszeit einen Teil des Edukts 1 und des Produkts 9 in Benzylstellung. Das Lösungsmittel wird unter Bildung von Ethylen gespalten, das sich leicht an Benzyllithiumverbindungen addiert^[3]; auf diese Weise entstehen die Ethylenaddukte 7 und 8.

Daß die Ethylgruppe in diesen Verbindungen tatsächlich aus THF stammt, konnte durch Verwendung von Perdeuteriotetrahydrofuran ($[\text{D}_8]\text{THF}$) gezeigt werden (Relativausbeuten in Klammern, Umsatz nach 4 Wochen: 6%). Die mit einem Stern markierten Kohlenstoffatome tragen

[*] Prof. Dr. A. Maercker, W. Berkulin
Institut für Organische Chemie der Universität
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen 21

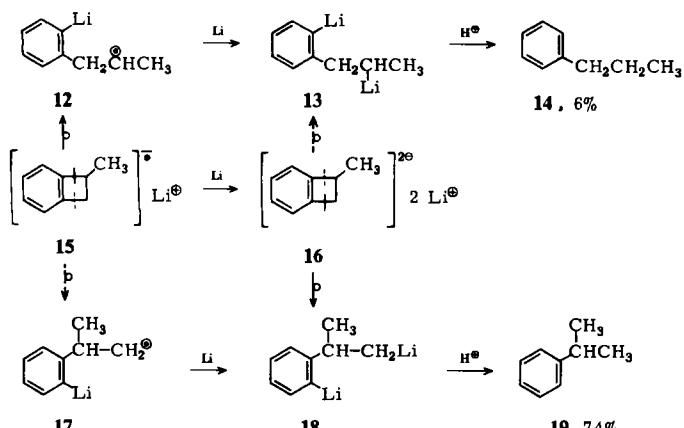
Prof. Dr. P. Schiess
Institut für Organische Chemie der Universität
St.-Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Nach den IUPAC-Regeln sind Benzocyclobutene als 1,2-Dihydrocyclobutabenzo[*z*]-ole zu bezeichnen.



Schema 1.

in diesem Falle jeweils zwei Deuteriumatome. Wegen des Isotopieeffektes wird das Lösungsmittel jedoch wesentlich langsamer zersetzt^[4], so daß dessen nucleophile Spaltung zu den Alkoholen 10 und 11 in den Vordergrund tritt.



Schema 2.

Die Ringöffnung des Benzocyclobutens 1 kann prinzipiell sowohl auf der Stufe des Radikalans 2 als auch auf der des Dianions 3 erfolgen. Zur Klärung dieser Frage setzten wir α -Methylbenzocyclobutens^[5] mit Li-Pulver in THF um (Schema 2). Der Umsatz betrug nach einer Woche bei Raumtemperatur 10%. Die Bildung von Cumol 19 und *n*-Propylbenzol 14 im Verhältnis von etwa 12:1 spricht für das Dianion 16 als Zwischenstufe, die bevorzugt über die primäre Alkylolithiumverbindung 18 abreagieren dürfte. Bei Öffnung des Ringes bereits auf der Stufe des Radikalans 15 sollte *n*-Propylbenzol 14 über das sekundäre Radikal 12 als Hauptprodukt entstehen. Daneben werden auch hier die entsprechenden Ethylenaddukte erhalten. Die Umsetzung eines Gemisches von α -Methylbenzocyclobutens und 1 zeigt, daß 1 etwa doppelt so rasch gespalten wird. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verschie-

dener Ansätze sind nicht vergleichbar, da die Ausbeuten stark von der Beschaffenheit des Lithiumpulvers sowie von der Durchmischung abhängen.

Eingegangen am 15. Oktober 1982 [Z 179]

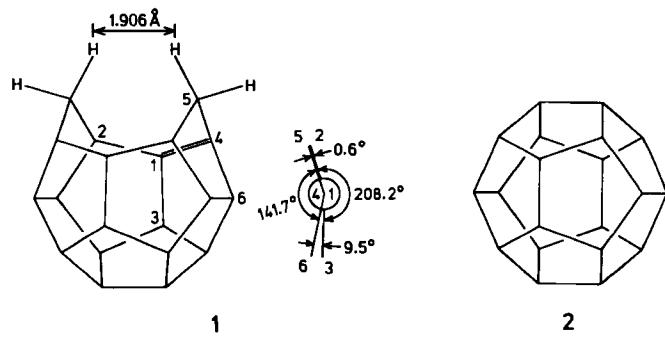
- [1] N. L. Bauld, F. Farr, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2788; N. L. Bauld, F. Farr, G. R. Stevenson, *Tetrahedron Lett.* 1970, 625; vgl. auch N. L. Bauld, J. Cessac, C.-S. Chang, F. R. Farr, R. Holloway, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4561.
- [2] P. Schiess, M. Heitzmann, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 844; P. Schiess, M. Heitzmann, S. Rutschmann, R. Stäheli, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4569.
- [3] A. Maercker, J. Troesch, *J. Organomet. Chem.* 102 (1975) C 1.
- [4] A. Maercker, W. Theysohn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 747 (1971) 70.
- [5] P. Schiess, S. Rutschmann, V. V. Toan, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3665, 3669. IUPAC-Nomenklatur: 1-Methyl-1,2-dihydrocyclobutabenzol.

Warnendes Beispiel struktureller Fehlschlüsse infolge kristallographischer Fehlordnung**

Von Otto Ermer*

Fehlordinungerscheinungen erweisen sich bei Kristallstrukturanalysen oft als nicht eindeutig zu klärende Störfaktoren, die zu unzuverlässigen Strukturparametern führen oder im Extremfall sogar die Ableitung eines qualitativ korrekten Strukturmodells verhindern können. Dies sei hier am „spektakulären“ Beispiel der Kristallstrukturanalyse (Raumtemperatur) des Secododecahedrens 1^[1] demonstriert. Empirische Rechnungen mit unserem Kraftfeld^[2] ergaben für 1 ausgeprägte pyramidale Verzerrungen an den C(sp^2)-Atomen („out-of-plane bending“; vgl. die berechneten Torsionswinkel im Formediagramm) und einen kurzen H...H-Abstand (1.906 Å).

Kristalle von 1 waren optisch isotrop und lieferten Röntgenaufnahmen mit der Laue-Symmetrie m3(T_h), entsprechend einem kubischen Kristallsystem. Die systematischen Auslöschungen ließen auf ein allseitig flächenzentriertes Gitter und die Raumgruppe F23 oder Fm3 schließen. Auf einem Vierkreisdiffraktometer wurde die Zellkonstante $a = 10.895(5)$ Å gemessen. Mit vier Formeleinheiten $C_{20}H_{20}$ pro Elementarzelle resultiert eine plausible Dichte $\rho_{ber} = 1.337$ g cm⁻³ (keine makroskopische Dichtemessung mangels Substanz). Aus diesen Kristalldaten folgt bei geordneter Struktur eine Molekülsymmetrie T bzw. T_h . Diese kann auf das unsymmetrische Secododecahedren 1 selbstverständlich nicht zutreffen, so daß auf eine fehlgeordnete Struktur geschlossen werden muß: Die hohen kristallographischen Symmetrien sind nur mit einer zeitlich und/oder räumlich *gemittelten* Moleküstruktur zu deuten.



[*] Priv.-Doz. Dr. O. Ermer

Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

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