

Abb. 2. Projektion eines Teils der Struktur von 1-I (links) und 1-II (rechts) auf die Ebene der Benzocyclobutadien-diid-C-Atome. Wichtige Atomabstände [\AA], Bindungs- und Diederwinkel [$^\circ$] von 1-I (gemittelt) und 1-II (in eckigen Klammern): LiC1 2.14(1) [2.23(4)], LiC1' 2.20(1) [2.35(4)], LiC2 2.66(1) [2.37(4)], LiC2' 2.69(1) [2.36(4)], Li'C1 2.22(1) [2.35(4)], Li'C1' 2.15(1) [2.23(4)], Li'C2 2.45(1) [2.36(4)], Li'C2' 2.41(1) [2.37(4)], LiN (Mittelwert) 2.044 [1.94], C1C1' 1.53(1) [1.45(3)], C1C2 1.46(1) [1.48(1)], C1'C2' 1.45(1) [1.48(1)], C2C2' 1.44(1) [1.44(3)], C1C11' 1.42(1) [1.48(2)], C1'C11' 1.42(1) [1.48(2)]; C1C1'C11' 138(1) [138(2)], C1'C111 138(1) [138(2)]; C3C2C1C11 15(4) [16(5)], C3'C2'C1'C11' 20(3) [16(5)]. 1-I: C2/c; $a = 14.11(1)$, $b = 13.33(1)$, $c = 16.58(1)$ \AA , $\beta = 91.98(7)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.042 \text{ g/cm}^3$ bei 295 K. Geringere Dichte und höhere – hier auch kristallographisch realisierte – C₂-Symmetrie deuten auf eine Hochtemperatur-Modifikation hin, doch konnte ein Phasenübergang 1-II \rightarrow 1-I nicht beobachtet werden. Statt dessen tritt zwischen 273 und 225 K ein reversibler Phasenübergang in eine dritte Modifikation 1-III auf [10], so daß bei 295 K gemessen werden mußte. Wegen der dabei eintretenden raschen Zersetzung der Kristalle im Röntgenstrahl konnte bisher nur ein unvollständiger Datensatz geringerer Qualität ($R_w(F) = 0.13$ und $R_g(F^2) = 0.12$ für 536 unabhängige Reflexe) erhalten werden [11].

perimentelle Beleg dafür. Er lehrt, daß man bei der Diskussion von Lithium-Positionen in kristallinen Organolithium-Verbindungen – zumindest mit delokalizierter Ladung im „Carbanion“ – die entsprechende Vorsicht walten lassen sollte^[5a, 14].

Eingegangen am 29. Mai,
in veränderter Fassung am 5. Juli 1985 [Z 1317]

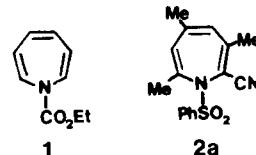
- [1] Zusammenfassung: A. Efraty, *Chem. Rev.* 77 (1977) 691.
- [2] a) G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Thiel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 132; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 345; b) *ibid.* 141 bzw. 133 und 355.
- [3] P. Main: *MULTAN80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data*, York 1980.
- [4] G. M. Sheldrick: *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- [5] Unsymmetrische Li-Doppelbrücken: a) P. von R. Schleyer, A. J. Kos, D. Wilhelm, T. Clark, G. Boche, G. Decher, H. Etzrodt, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 22 (1984) 1495; b) G. Boche, G. Decher, H. Etzrodt, H. Dietrich, W. Mahdi, A. J. Kos, P. von R. Schleyer, *ibid.* 22 (1984) 1493; c) A. J. Kos, P. Stein, P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) C1; d) D. Wilhelm, T. Clark, P. von R. Schleyer, H. Dietrich, W. Mahdi, *ibid.* 280 (1985) C6; d) [6c]; die allgemeine Bedeutung von Li-Doppelbrücken für die Struktur von Organolithium-Verbindungen ist hinreichend dokumentiert [6].
- [6] a) M. Walczak, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* 97 (1975) 313; b) *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5531; c) W. E. Rhine, J. H. Davis, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* 134 (1977) 139; d) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 355; e) *ibid.* 56 (1984) 151; f) A. Streitwieser, Jr., *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 353; g) P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353; im Druck.
- [7] A. J. Kos, E. D. Jemmis, P. von R. Schleyer, R. Gleiter, A. Fischbach, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4996.
- [8] E. Hey, F. Weller, K. Dehnicke, G. Maier, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 409, zit. Lit.
- [9] Die gegenseitige sterische Hinderung der beiden Phenylringe sollte in 1-I im Vergleich zu der in *cis*-Stilbenen gering sein, da der C1C1'-Abstand in 1-I mit 1.53 \AA sehr lang und die Winkel C1C1'C11' und C1'C1C11' stark aufgeweitet sind (138°).
- [10] Da 1-III – wohl infolge des Phasenüberganges – verzwilligt ist, ließ sich seine Struktur nicht lösen.
- [11] Durch röntgenographische Untersuchung weiterer Kristalle von 1-II soll dieses Ergebnis verbessert werden.
- [12] Herstellung von 1-I und 1-II: H. Etzrodt, *Dissertation*, Universität Marburg 1984.
- [13] R. J. Bushby, M. P. Tytko, *J. Organomet. Chem.* 270 (1984) 265.
- [14] Berechnung von $C_4H_4Li_2$ -Isomeren: A. J. Kos, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7929.

Eine frühe, bisher unerkannt gebliebene 1H-Azepin-Synthese**

Von Hartwig Perst*, Werner Massa, Michael Lumm und Gerhard Baum

Professor Karl Dimroth zum 75. Geburtstag gewidmet

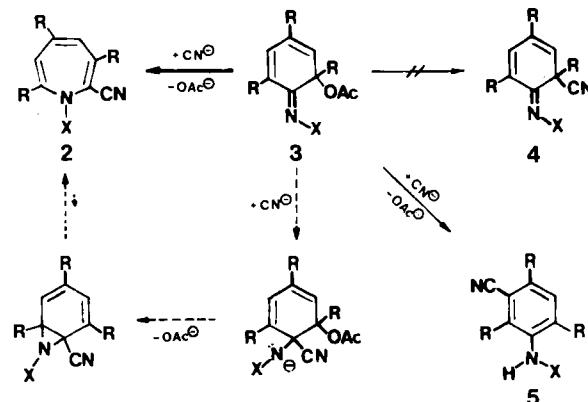
Als erstes monocyclisches, 1-substituiertes 1H-Azepin wurde 1963 das *N*-Ethoxycarbonyl-Derivat 1 beschrieben^[1].



Ein bereits 1956 von Adams und Brower gefundener Zugang zum monocyclischen 1H-Azepin 2a blieb bisher verborgen, weil die Autoren die Konstitution 2a damals nicht erkennen konnten. Bei Einwirkung von Triethylammoniumcyanid auf das linear konjugierte 6-Benzolsulfonylimino-cyclohexadienylacetat 3a erhielten sie – außer dem erwarteten 3-Cyan-anilid-Derivat 5a (18.5% Ausbeute) – eine blaßgelbe Verbindung (55% Ausbeute)^[2]. Die vermutete Konstitution des 6-Cyan-cyclohexadienylidenamids 4a^[3] ist nach unseren jetzigen Befunden durch die 1H-Azepin-Struktur 2a zu ersetzen.

Beim Nacharbeiten ließ sich die leichte Bildung von 2a (58% Ausbeute) bestätigen; außerdem konnten wir diesen bequemen Zugang zu 2-Cyan-1H-azepinen 2 analog auf die Imine 3b–d übertragen^[4], die ihrerseits glatt durch Bleitetraacetat-Oxidation entsprechender Anilide zu erzeugen sind^[5].

Durch Cyanid-Angriff am Imin-Kohlenstoffatom von 3 gefolgt von Stickstoff-Nachbargruppen-Beteiligung unter Austritt des Acetat-Restes resultieren die 1H-Azepine 2a–d (via Azanorcaradien-Zwischenstufen)^[6]. Die konkurrierende Michael-Addition des Cyanid-Ions führt zu 3-Cyan-aniliden 5 und läuft ausgehend von Trimethyl-Derivaten



2–5	R	X	Ausb. 2 [%]
a	Me	Ph-SO ₂	58
b	Me	p-MeC ₆ H ₄ SO ₂	61
c	Me	Me-SO ₂	59
d	Ph	p-MeC ₆ H ₄ SO ₂	22

[*] Prof. Dr. H. Perst, Priv.-Doz. Dr. W. Massa, Dipl.-Chem. M. Lumm, G. Baum
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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

3a-c nur mit maximal 20%, beim Triphenyl-Derivat 3d hingegen bevorzugt (zu ca. 75%) ab^[7]. Ein 6-Cyan-cyclohexadienylidenamid 4 ließ sich in keinem Fall nachweisen.

Die 1H-Azepin-Konstitutionen der Verbindungen 2a-c (blaßgelb) und 2d (intensiv gelb) sind durch Röntgen-Strukturanalyse von 2a gesichert^[8] (siehe Abb. 1). 1H- und ¹³C-NMR-Daten erlaubten zwar, eine Cyclohexadienylidenamid-Formulierung 4 auszuschließen, ermöglichten jedoch keine eindeutige Entscheidung zugunsten von 2^[9].

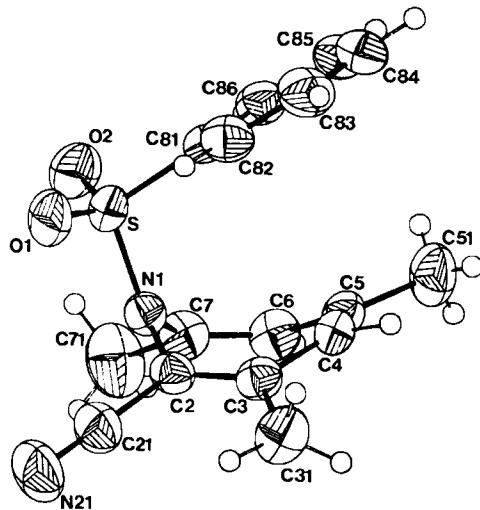


Abb. 1. Struktur von 2a im Kristall. ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: N1-C2 143.1(3), C2-C3 134.2(3), C3-C4 144.8(3), C4-C5 134.8(3), C5-C6 145.5(3), C6-C7 133.1(3), C7-N1 144.1(3), N1-S 165.1(2), S-O1 142.6(2), S-O2 142.5(2), S-C81 176.0(2), C2-C21 144.0(3), C21-N21 113.9(3), C2-N1-C7 115.9(2), N1-S-C81 106.9(1), O1-S-O2 121.1(1), C2-C21-N21 177.8(3).

Der siebengliedrige Ring in 2a liegt in der für 1H-Azepine typischen Bootform^[1c,6] vor; die Winkel zwischen den Ebenen C2, C3, C6, C7 und N1, C2, C7 bzw. C3, C4, C5, C6 betragen 128.7 bzw. 154.4°. Das leicht pyramidale Stickstoff-Zentrum N1 liegt 18 pm außerhalb der Ebene C2, C7, S; die N1-S-Bindung ist um 20.0° (in Richtung auf axiale Position) abgeknickt. Der zum Siebenring endständige Phenylring ist nahezu parallel zur Ebene C3, C4, C5, C6 orientiert^[11] (Abweichung 6.8°).

Eingegangen am 31. Mai 1985 [Z 1322]

[1] a) Vor 1963 waren nur benzoanellierte 1H-Azepine bekannt; zur Synthese von Monobenzo-Derivaten vgl. K. Dimroth, H. Freyshlag, *Chem. Ber.* 89 (1956) 2602; 90 (1957) 1628; b) zur Synthese von 1: K. Hafner, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1041, zit. Lit.; vgl. auch W. Lwowski, T. J. Marićich, T. W. Mattingly, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1200; c) neuere Übersicht: R. K. Smalley in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7, Pergamon Press, Oxford 1984, Kap. 5.16.

[2] R. Adams, K. R. Brower, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 4770.

[3] R. Adams' vorsichtige Formulierung „... a new quinonoid substance probably having structure X“, vgl. [2], wird bei Registrierung von 4a (=X) in *Beilsteins Handbuch*, 4. Erg.-W., Bd. 11, Springer, Berlin 1984, S. 80, durch den Zusatz „(?) ... vermutlich ...“ berücksichtigt.

[4] Die Synthesevorschrift folgt [2]; anstelle von Blausäure wird jedoch Trimethylsilylcyanid verwendet. Ansatz: 2.0 mmol 3a-d, 10.0 mmol SiMe₃CN, 4.0 mmol NEt₃ in 25 mL 95proz. EtOH. Für die Synthese von 2d sei cand. chem. B. Ziegler (Marburg) gedankt.

[5] a) R. Adams, L. Werbel, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 5799, zit. Lit.; vgl. auch [2]; b) H. H. Eckhardt, H. Perst, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2125.

[6] Vgl. die analog realisierbare 1H-Azepin-Synthese durch Nucleophil-Einwirkung auf 4-Methoxy-2,5-cyclohexadienylidenamide: H. H. Eckhardt, D. Hege, W. Massa, H. Perst, R. Schmidt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 699, zit. Lit.

[7] Nucleophil-Angriff am Imin-C-Atom ist bei 2,4-Cyclohexadienyliden-aminen die Ausnahme, Michael-Addition hingegen die Regel, vgl. [2]; dies gilt ähnlich für 2,4-Cyclohexadienone. Übersicht: J. Bracht, E.-L. Dreher, A. Rieker, P. Schneider in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. VII/3b, Thieme, Stuttgart 1979, S. 749, zit. Lit.

[8] 2a: Inversionszwillling (ca. 1:1) in Raumgruppe P3₁ (P3₂); $a = 1105.4(2)$, $c = 1101.3(3)$ pm, $Z = 3$, $\rho_c = 1.284 \text{ g cm}^{-3}$; 1443 unabhängige Reflexe, davon 1423 mit $F_0 > 3\sigma$ verwendet. $R_F(F^2) = 0.024$, $R_w(F) = 0.020$, $R(F) = 0.023$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51503, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] Ausgewählte NMR-Daten für 2a ($\text{Fp} = 161^\circ\text{C}$; 156-157°C [2]): ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ , TMS int.): 5.90 (br, 1H, H-6), 5.48 (br, 1H, H-4), 2.27 (d, 3H, $J = 1.0$ Hz, Me-71), 2.08 (s, 3H, Me-31), 1.54 (d, 3H, $J = 1.2$ Hz, Me-51); ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, δ (CDCl₃) = 77.0): 151.6 (C3), 144.1 (C5), 138.8 (C7), 128.1 (C6), 127.8 (C4), 116.3 (C21), 102.1 (C2), 24.1 (C51), 23.3 (C71), 19.7 (C31) [10]. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten für 2b ($\text{Fp} = 141^\circ\text{C}$), 2c ($\text{Fp} = 134^\circ\text{C}$) und 2d ($\text{Fp} = 200^\circ\text{C}$) sind weitgehend analog. – IR (KBr): für 2a-d $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ zwischen 2210 [2] und 2200 cm⁻¹. 2a-d wurden zusätzlich durch Elementaranalysen und Massenspektren charakterisiert.

[10] Priv.-Doz. Dr. S. Berger (Marburg) sei für die Bestimmung der ¹³C-Konkurrenz mit der INADEQUATE-Technik gedankt. Vgl. dazu H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1984, S. 66, zit. Lit.

[11] Zwei andere N-Arylsulfonyl-1H-azepin-Derivate weisen im Unterschied zu 2a *exo*-Aryl-Orientierung auf; vgl. J. C. Paul, S. M. Johnson, L. A. Paquette, J. M. Barrett, R. J. Haluska, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5023; R. Allmann, A. Frankowski, J. Streith, *Tetrahedron* 28 (1972) 581.

Vortäuschung von CC-Bindungen durch ungewöhnlich große $^2J_{\text{CC}}$ -Werte – ein Problem bei der Anwendung der INADEQUATE-¹³C-NMR-Spektroskopie**

Von Hans Bauer, Joachim Buddrus*, Wolfgang Auf der Heyde und Wolfgang Kimpfenhaus
Professor Robert Kosfeld zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Konstitutionsaufklärung organischer Verbindungen werden ¹³C-¹³C-Kopplungen zunehmend herangezogen^[1-6]; bewährt hat sich dabei die Doppelquantenkonkurrenz-NMR-Spektroskopie mit der Pulsfolge INADEQUATE^[7]. Dabei setzt man voraus, daß eine CC-Kopplung oberhalb eines bestimmten Wertes von einer CC-Bindung herrührt. Dies trifft jedoch, wie wir nun fanden, nicht immer zu.

Das eindimensionale INADEQUATE-¹³C-NMR-Spektrum von 3-Butoxy-2,4,4-trichlor-cyclobutenon 2d weist neben den erwarteten ¹³C-¹³C-Kopplungen eine unerklärlich große Kopplung zwischen C-2 und C-4 (64.1 Hz) auf (Abb. 1); dies ist ein typischer Wert für Kopplungen zwischen direkt verknüpften C-Atomen. Da an der Konstitution kein Zweifel besteht^[8], kann es sich nur um eine Kopplung über zwei Bindungen handeln. $^2J_{\text{CC}}$ -Werte^[9] sind in der Regel nicht größer als 5 Hz, in Ausnahmefällen, wozu die Kopplung in Ketonen über die Carbonylgruppe gehört, übersteigen sie nicht 20 Hz. Wir haben deshalb weitere Verbindungen untersucht, die Strukturmerkmale von 2d aufweisen.

Bei Aceton 1a und den chlorierten Derivaten 1b-1e (Schema 1) steigt $^2J_{\text{CC}}$ von +16.1 Hz in 1a^[10] auf 31.5 Hz

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Buddrus, Dr. H. Bauer
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
Postfach 778, D-4600 Dortmund 1

Dr. W. Auf der Heyde, Dr. W. Kimpfenhaus
Zentralbereich Forschung und Entwicklung, Abteilung Analytik
Chemische Werke Hüls AG
Postfach 1320, D-4370 Marl

[**] Wir danken Herrn H. Herzog, Dortmund, für seine Hilfe bei Herstellung und NMR-Messung einiger Verbindungen sowie Herrn Priv.-Doz. Dr. K. Roth, Berlin, für einige Hinweise.