

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 [Å], Bindungs- und Diederwinkel [°] 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], LiC1' 1.53(1) [1.45(3)], LiC2 1.46(1) [1.48(1)], Li'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'C1C11 138(1) [138(2)], C3C2C1C11 15(4) [16(5)], C3'C2'C1'C11' 20(3) [16(5)]. 1-II: C2/c; $a = 14.11(1)$, $b = 13.33(1)$, $c = 16.58(1)$ Å, $\beta = 91.98(7)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.042$ g/cm³ 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 → 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 ($R_w(F^2) = 0.13$ 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 delokalisierte Ladung im „Carbanion“ – die entsprechende Vorsicht walten lassen sollte^[5a, 14].

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

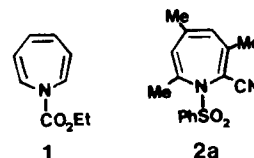
- [1] Zusammenfassung: A. Efraty, *Chem. Rev.* 77 (1977) 691.
- [2] a) G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Thiel, *Angew. Chem.* 94 (1982) 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 132; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 345; b) *ibid.* 141 bzw. 133 und 355.
- [3] P. Main: *MULTAN80, A System of Computer 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. 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 Å sehr lang und die Winkel C1C1'C11' und C1'C1C11 stark aufgeweitet sind (138°).
- [10] Da 1-III – wohl infolge des Phasenüberganges – verzwillingt 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 C₄H₄Li₂-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

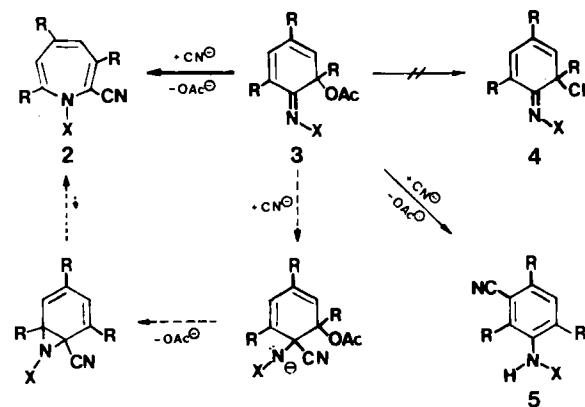
Als erstes monocyclisches, 1-substituiertes 1H-Azepin wurde 1963 das N-Ethoxycarbonyl-Derivat 1 beschrieben^[1].



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-Benzosulfonylimino-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-cyclohexadienyldenamid **4** ließ sich in keinem Fall nachweisen.

Die 1*H*-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 Cyclohexadienyldenamid-Formulierung **4** auszuschließen, ermöglichten jedoch keine eindeutige Entscheidung zugunsten von **2**^[9].

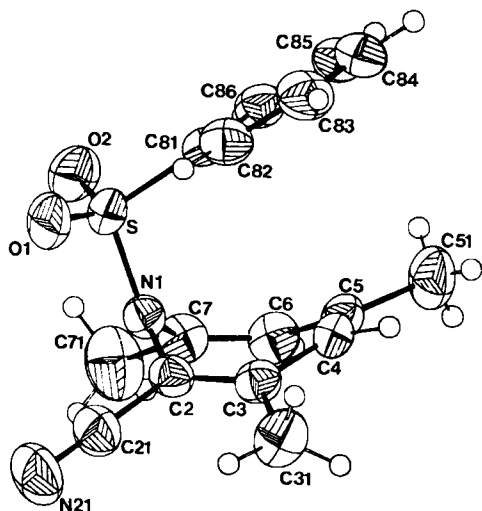


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall. ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: N1–C2 143.1(3), C2–C3 134.2(3), C3–C4 144.8(3), C4–C5 134.8(3), C5–C6 145.5(3), C6–C7 133.1(3), C7–N1 144.1(3), N1–S 165.1(2), S–O1 142.6(2), 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 1*H*-Azepine typischen Bootform^[10,6] 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) abgelenkt. Der zum Siebenring *endo*-ständige 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 1*H*-Azepine bekannt; zur Synthese von Monobenzo-Derivaten vgl. K. Dimroth, H. Freyschlag, *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. Marich, 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 Syntheseschrittfolge [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 1*H*-Azepin-Synthese durch Nucleophil-Einwirkung auf 4-Methoxy-2,5-cyclohexadienyldenamide: 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-Cyclohexadienyldenaminen 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**: Inversionszwilling (ca. 1 : 1) in Raumgruppe P3₁ (P3₂); $a = 1105.4(2)$, $c = 1101.3(3)$ pm, $Z = 3$, $\rho_c = 1.284$ 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-51 503, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Ausgewählte NMR-Daten für **2a** (Fp = 161°C; 156–157°C [2]): ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃, δ , TMS int.): 5.90 (br., 1 H, H-6), 5.48 (br., 1 H, H-4), 2.27 (d, 3 H, $J = 1.0$ Hz, Me-7), 2.08 (s, 3 H, Me-3), 1.54 (d, 3 H, $J = 1.2$ Hz, Me-5); 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 (C2), 102.1 (C2), 24.1 (C5), 23.3 (C7), 19.7 (C3) [10]. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten für **2b** (Fp = 141°C), **2c** (Fp = 134°C) und **2d** (Fp = 200°C) sind weitgehend analog. – IR (KBr): für **2a–d** ν_{CN} 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-Konktivitäten 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-1*H*-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_{CC}-Werte – ein Problem bei der Anwendung der INADEQUATE-¹³C-NMR-Spektroskopie**

Von Hans Bauer, Joachim Buddrus*,

Wolfgang Auf der Heyde und Wolfgang Kimpenhaus

Professor Robert Kosfeld zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Konstitutionsaufklärung organischer Verbindungen werden ¹³C-¹³C-Kopplungen zunehmend herangezogen^[1–6]; bewährt hat sich dabei die Doppelquantenkohärenz-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_{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_{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. Kimpenhaus
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.