

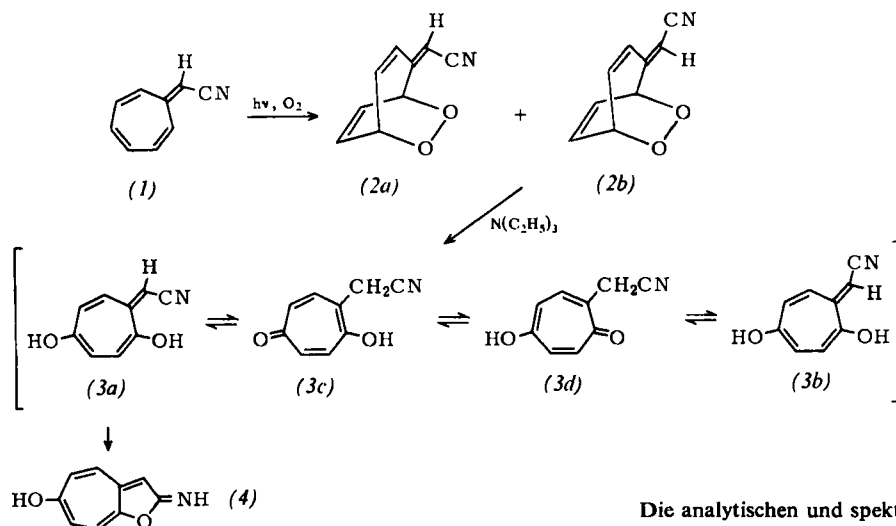
Photo-Oxygenierung von 8-Cyanheptafulven

Von M. Oda und Y. Kitahara^[*]

Bei unseren Versuchen zur photochemischen (8+8)- π -Dimerisation von Heptafulvenen konnten wir an 8-Cyanheptafulven^[1] (1) in Gegenwart von Sauerstoff eine photosensibilisierte Oxygenierung feststellen.

Beim Bestrahlen einer Lösung von (1) in Aceton unter Sauerstoff (100-W-Quecksilberhochdrucklampe, wassergekühltes Pyrex-Filter) nimmt die Verbindung langsam äquimolare Mengen O₂ auf, und es entsteht ein Epidioxid (2) in farblosen Kristallen (Fp = 41–45 °C), das bei 106 °C im Kapillarröhrchen explodierte. Die Reaktion ist in Anwesenheit eines Sensibilisators (Bengalrosa) nach 2 Std. beendet: Ausbeute 85 % (bei Verwendung einer 300-W-Wolframlampe betrug die Ausbeute 80.5 %).

Während im Dünnschichtchromatogramm an Silicagel das Epidioxid (2) einheitlich erschien, wies das NMR-Spektrum ein Isomerengemisch mit zwei Komponenten aus. Das IR-Spektrum dieses Gemisches (2) zeigt Banden bei 3050, 2960, 2230, 1634, 1620, 1580, 1364, 972, 955, 933, 917, 896, 838 und 700 cm⁻¹, und im UV-Spektrum beobachtet man eine Bande bei 254 nm, woraus auf $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigte Cyanid-Gruppierungen sowie Epidoxy-Gruppen geschlossen werden



kann. Das ¹H-NMR-Spektrum (Solvens CDCl₃; Standard TMS, intern) mit Signalen bei 7.02–6.09 (kompliziertes Multipl. 4H), 5.62 (Doppelquartett, J = 7.1, 2.7 und 1 Hz; 0.5H), 5.33 (Dublett?; 1H) und 5.15–4.77 ppm (Multipl.; 1.5H) läßt sich auf ein angenähert 1:1-Gemisch der Isomeren (2a) und (2b) zurückführen.

Aus dem Gemisch (2) und Triäthylamin entsteht in Methylenchlorid^[2] bei Raumtemperatur schon nach wenigen Minuten 2-Imino-1,2-dihydro-1-oxaazulen-6-ol^[3] (4) in 90-proz. Ausbeute, was als weiterer Hinweis auf die Struktur von (2) gelten mag. (4) kristallisiert in gelben Nadeln, Fp = 179 bis 180 °C (Zers.); IR ν_{\max} (KBr): 3240, 3070, 1658, 1555, 1465, 1323, 1270, 1206, 872, 859 und 800 cm⁻¹; UV λ_{\max} (C₂H₅OH): 232 nm (log ϵ = 4.23), 285 (3.62), 301 (3.69), 338 (3.95) und 414 (3.90). Zwischenstufen dieser Reaktion sollten die 1,4-Dihydroxy-8-cyanheptafulvene (3a) und (3b) sein, die sich besonders bei basischen Bedingungen über die Tropenderivate (3c) und (3d) ineinander umwandeln könnten. Die Verbindung (4) kann durch intramolekulare Cyclisierung aus (3a) gebildet werden.

Eingegangen am 9. Juni 1969 [Z 41]

[*] Dipl.-Chem. M. Oda und Prof. Dr. Y. Kitahara
Department of Chemistry
Faculty of Science, Tohoku University
Katahira-cho, Sendai 980 (Japan)

[1] M. Oda u. Y. Kitahara, Chem. Commun. 1969, 352.

[2] Vgl. C. Dufraisse, G. Rio u. W. A. Burris, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 244, 2674 (1957).

[3] Die Struktur ist durch Vergleich des IR- und UV-Spektrums mit den Spektren von 3-Cyan-1,2-dihydro-1-oxaazulen-2-imin [4] gesichert.

[4] T. Nozoe, T. Mukai u. T. Suzuki, Bull. chem. Soc. Japan 36, 38 (1963).

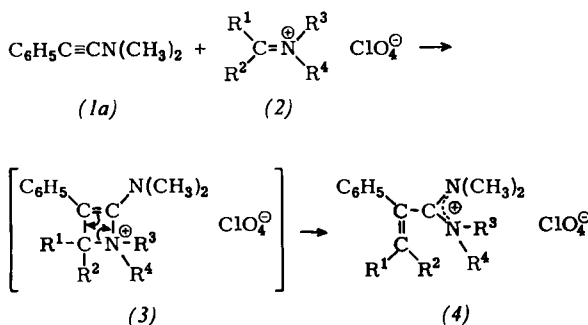
Reaktionen der Inamine mit Iminiumsalzen^[1]

Von R. Fuks, G. S. D. King und H. G. Viehe^[*]

Inamine sind sehr reaktive nucleophile Alkinderivate^[2], die leicht Cycloadditionen mit Carbonylverbindungen^[3], Iminen^[3,4] und anderen Verbindungen mit isolierten^[5–9], konjugierten und kumulierten Mehrfachbindungen eingehen^[4,9–12]. Wir beschreiben hier die Kondensation der Inamine mit Iminiumsalzen.

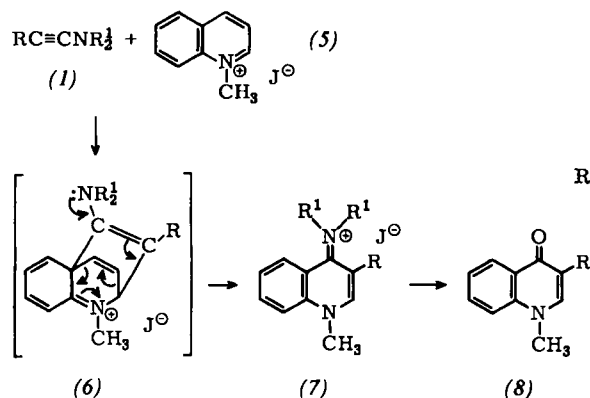
N,N-Dimethylphenyläthynylamin (1a) reagiert bereits bei Raumtemperatur in Chloroform mit den aliphatischen Iminiumsalzen (2a)–(2e) — offenbar über den cyclischen Zwischenzustand (3) — zu den Acrylamidiniumperchloraten (4a)–(4e); bei (2c)–(2e) bedeutet dies eine Ringerweiterung um zwei C-Atome.

Die analytischen und spektralen Daten bestätigen die vorgeschlagene Struktur (4). Bei der Hydrolyse mit 30-proz. NaOH liefert (4) β,β,N,N -Tetramethyl- α -phenylacrylamid (Ausbeute 84 %). Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (56 °C) stimmen mit denen der Substanz aus (1a) und Aceton überein^[3].



	(4)	
	Ausb. (%)	Fp (°C)
(a), R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴ = CH ₃	60	114
(b), R ¹ = R ² = R ³ = CH ₃ ; R ⁴ = C ₆ H ₅	97	208
(c), R ¹ = CH ₃ ; R ² = C ₆ H ₅ ; R ³ = R ⁴ = -(CH ₂) ₄ -	72	172
(d), R ¹ = R ² = -(CH ₂) ₅ -; R ³ = R ⁴ = -(CH ₂) ₄ -	93	155
(e), R ¹ = R ³ = CH ₃ ; R ² = R ⁴ = -(CH ₂) ₃ -	83	116

Heteroaromatische Iminiumsalze kondensieren in Chloroform bei Raumtemperatur leicht mit Inaminen; (1) gibt z. B. mit *N*-Methylchinoliniumjodid 4-Amino-*N*-methylchinoliniumjodid-Derivate (7). Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über (6), das eine nicht identifizierte C₂-Einheit verliert. Durch Hydrolyse mit 10-proz. wäßriger NaOH liefert (7) 3-substituierte *N*-Methyl-4-chinolone (8).



	(7)		(8)	
	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)
(a), R = C ₆ H ₅ ; R ¹ = CH ₃	45	209	92	126
(b), R = C ₆ H ₅ ; R ¹ = C ₂ H ₅	50	200	90	126
(c), R = C(CH ₃) ₃ ; R ¹ = CH ₃	75	283	95	132

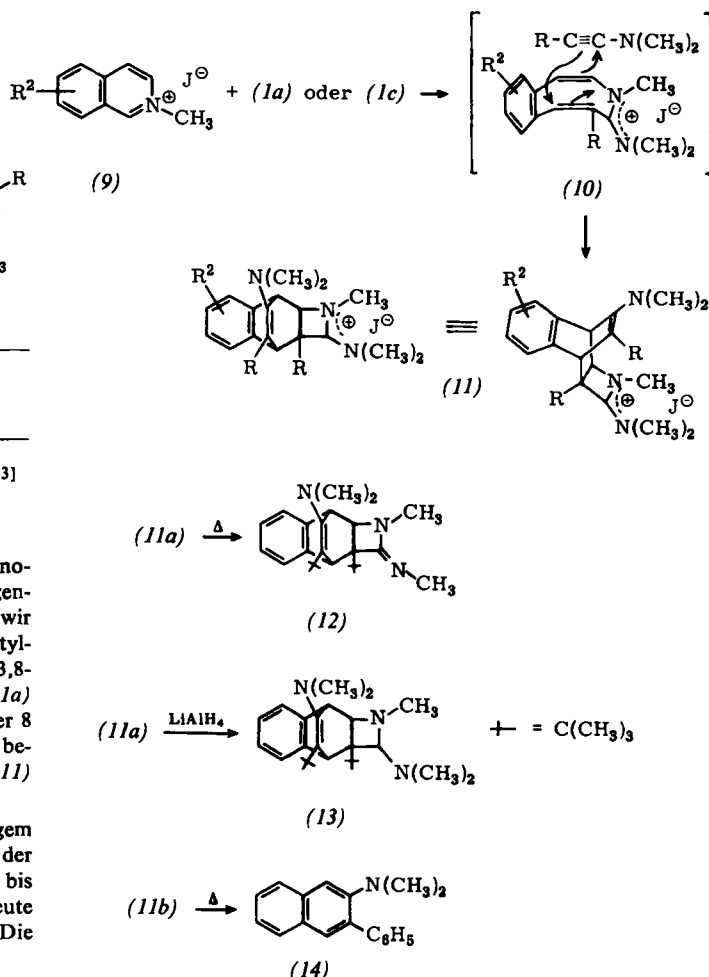
Die Inamine (1a) und (1c) reagieren mit *N*-Methylisochinoliniumjodid-Derivaten (9) zu 2:1-Addukten. Durch Röntgenstrukturanalyse (gemeinsam mit E. M. Poulter) konnten wir zeigen, daß aus (1c) und (9), R² = H, 2a,10-Di-tert.-butyl-2,9-bis(dimethylamino)-1-methyl-2a,3,8,8a-tetrahydro-3,8-ätheno-naphtho[2,3-*b*]-1-azetiniumjodid (11a) entsteht. (11a) kristallisiert in zwei monoklinen Formen (C_{2h}), die 4 oder 8 Moleküle in der Elementarzelle enthalten. Der R-Faktor beträgt derzeit 0.22. Als Zwischenstufe bei der Bildung von (11) könnte (10) fungieren.

(11a) ist bemerkenswert stabil; es bleibt bei mehrstündigem Kochen in 10-proz. wäßriger NaOH oder 6N HCl trotz der Enaminfunktion unverändert. Durch Pyrolyse bei 240 bis 270 °C entsteht unter Verlust von CH₃J in 97-proz. Ausbeute (12), das beim Behandeln mit CH₃J wieder (11a) ergibt. Die

Amidinium-Funktion kann mit LiAlH₄ zum Aminoal (13) reduziert werden. (11b) zersetzt sich bei 200–240 °C in 68-proz. Ausbeute zu 2-Dimethylamino-3-phenylnaphthalin (14).

Allgemeine Arbeitsvorschrift (gemeinsam mit M. A. Hartemink)

Das feste Iminiumsalz wird unter Rühren in kleinen Mengen zu einer mit Eis gekühlten Chloroformlösung des Inamins gegeben (15 ml für 2 mmol, 10% Überschuß). Nach halb-



Physikalische und spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen (11a)–(14).

Verbindung	Ausb. (%)	Fp (°C)	IR (in KBr) (μm)	UV (in CH ₃ OH) (nm) λ _{max} (ε · 10 ⁻³)	NMR (in CDCl ₃) [a] (τ)
(11a), R = C(CH ₃) ₃ ; R ² = H	94	266	5.89; 6.12	Sch. 263 (1.5); 212 (31.0)	2.65 (m/1 H), 2.9 (m/3 H), 5.45 (d/1 H) [b], 5.76 (s/1 H), 5.76 (d/1 H) [b], 6.34 (s/3 H), 6.45 (s/3 H), 6.57 (s/3 H), 7.62 (s/5 H), 8.83 (s/9 H), 9.17 (s/9 H)
(11b), R = C ₆ H ₅ ; R ² = H	53	181	5.84; 6.23	325 (3.2), 219 (48.6)	2.3–3.1 (m/14 H), 5.09 (d/1 H) [b], 5.24 (s/1 H), 5.58 (d/1 H) [b], 6.15 (s/3 H), 6.73 (s/3 H), 7.29 (s/6 H), 7.82 (s/3 H)
(11c), R = C ₆ H ₅ ; R ² = 5-OCH ₃	26	255	5.81; 6.2	325 (5.6), 293 (5.5), 210 (46.0)	2.3–3.0 (m/12 H), 3.48 (dd/1 H), 5.08 (d/1 H) [b], 5.27 (s/1 H), 5.53 (d/1 H) [b], 6.11 (s/3 H), 6.24 (s/3 H), 6.68 (s/3 H), 7.24 (s/6 H), 7.78 (s/3 H)
(11d), R = C ₆ H ₅ ; R ² = 7-NO ₂	57	220	5.83; 6.2	414 (1.2), 390 (1.3), Sch. 300 (7.4)	1.8–2.9 (m/13 H), 4.28 (d/1 H) [b], 4.67 (s/1 H), 5.6 (d/1 H) [b], 6.27 (s/3 H), 6.8 (s/3 H), 7.22 (s/6 H), 7.78 (3 H)
(12) [c]	94	132	5.87; 6.1	Sch. 262 (1.6), 205 (24.7)	2.9 (m/4 H), 5.87 (s/1 H), 6.05 (d/1 H) [b], 6.87 (d/1 H) [b], 6.98 (s/6 H), 7.68 (s/6 H), 8.82 (s/9 H), 9.23 (s/9 H)
(13)	80	180	6.11	Sch. 264 (1.6)	3.05 (m/4 H), 6.1 (s/1 H), 6.22 (d/1 H) [b], 6.8 (s/1 H), 7.1 (d/1 H) [b], 7.63 (s/3 H), 7.74 (s/6 H), 7.98 (s/6 H), 8.88 (s/9 H), 9.41 (s/9 H)
(14)	68	106	6.14; 6.26	345 (2.2), 263 (43.4), 237 (30.0), 211 (39.6)	2.2–2.8 (m/11 H), 7.43 (s/6 H)

[a] Wir danken Herrn R. Merényi für die Deutung der NMR-Spektren (TMS als interner Standard).

[b] J ≈ 4 Hz.

[c] Mit 22% eines Isomeren verunreinigt.

stündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert aus Chloroform, Methanol, Methanol/Aceton/Methylacetat (oder Äther) sowie Chloroform/Aceton/Methylacetat (oder Äther).

Eingegangen am 15. April 1969 [Z 46]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Dr. R. Fuks, G. S. D. King und Prof. Dr. H. G. Viehe [**]
Union Carbide European Research Associates S. A.
95, rue Gatti de Gamond, Brüssel 18 (Belgien)

[**] Neue Adresse: Universität Louvain.

[1] Heterosubstituierte Acetylene, 22. Mitteilung. — 21. Mitteilung: V. Jäger u. H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 81, 259 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 273 (1969).

[2] Übersicht s. H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 79, 744 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 767 (1967); H. G. Viehe: *Chemistry of Acetylenes*. Kap. 12, Marcel Dekker, New York 1969.

[3] R. Fuks, R. Buille u. H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 78, 594 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 585 (1966); R. Fuks u. H. G. Viehe, *Chem. Ber.*, im Druck.

[4] M. E. Kuehne u. P. J. Sheeran, *J. org. Chemistry* 33, 4406 (1968).

[5] H. G. Viehe, R. Fuks u. M. Reinstein, *Angew. Chem.* 76, 571 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 581 (1964).

[6] J. Ficini u. C. Barbara, *Bull. Soc. chim. France* 1964, 871.

[7] M. Franck-Neumann, *Tetrahedron Letters* 1966, 341.

[8] M. H. Rosen, *Tetrahedron Letters* 1969, 647.

[9] W. E. Truce, R. H. Bavy u. P. S. Bailey, *Tetrahedron Letters* 1968, 5651.

[10] H. G. Viehe, R. Buille, R. Fuks, R. Merényi u. J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 79, 53 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 77 (1967).

[11] M. Delaunols u. L. Ghosez, *Angew. Chem.* 81, 33 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 72 (1969).

[12] J. Ficini u. A. Krief, *Tetrahedron Letters* 1968, 947.

[13] W. J. Adams u. D. H. Hey, *J. chem. Soc. (London)* 1951, 1525.

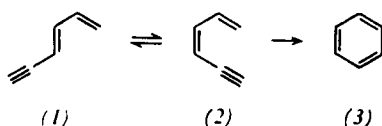
Benzol durch Pyrolyse von *cis*- und *trans*-1,3-Hexadien-5-in

Von H. Hopf und H. Musso[*]

Zu polycyclischen Kohlenwasserstoffen führende Photoisomerisierungen von Benzol und einigen seiner Derivate sind seit längerer Zeit bekannt^[1]. Unter bestimmten Photolysebedingungen treten jedoch auch acyclische Kohlenwasserstoffe auf. So wird Benzoldampf durch Licht der Wellenlänge 1849 Å primär in Fulven und *cis*-1,3-Hexadien-5-in (2) umgewandelt; (2) geht sekundär in das *trans*-Isomere (1) über. Mit Licht der Wellenlänge 2537 Å erfolgt im Gaszustand eine rasche *cis-trans*-Isomerisierung von (1) und (2) sowie eine langsame Umsetzung dieser Verbindung in Benzol und Fulven^[2].

Bei der Cyclisierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist das Wechselspiel von thermischer und photochemischer Anregung von Interesse^[3], weshalb wir die Pyrolyse der Hexadiene (1) und (2) untersuchten.

Gaschromatographisch reine Proben von (1) und (2)^[4] sind im Gaszustand (35–70 Torr) bis mindestens $224 \pm 1^\circ\text{C}$ stabil. Bei $274 \pm 1^\circ\text{C}$ lagern sich jedoch beide unter gleichzeitiger *cis-trans*-Isomerisierung in Benzol um.



Ausgehend von (1) erhält man in 90 min bei 274°C neben geringen Mengen polymeren Materials ein Gemisch aus 64% (1), 11% (2) und 25% (3); aus (2) analog 9% (1), 55% (2)

und 36% (3) (nach der Dreiecksmethode gaschromatographisch bestimmt: 50-m-Golaysäule, Polypropylenglykol, 30°C ; relative Retentionszeiten: (1) 1.00, (2) 0.91 und (3) 0.73).

Da es aus geometrischen Gründen unwahrscheinlich ist, daß (3) direkt aus (1) entsteht, wird bei der Bildung von (3) aus (1) zunächst eine Isomerisierung von (1) zu (2) angenommen. Bei der präparativen Umwandlung von (2) (0.6 g) bei 510°C im Stickstoffstrom kann (3) mit 50% Ausbeute isoliert werden^[5], wenn das Gasmisch nur 45 s im mit Raschigringen gefüllten Rohr verweilt. Dabei fällt mit ca. 20% ein höher siedendes Gemisch aus mindestens fünfzehn Komponenten an, in dem gaschromatographisch bisher Styrol und Naphthalin erkannt wurden.

Weitere Versuche müssen zeigen, ob es sich hier — wie es nach den Nebenprodukten zu erwarten ist — um eine Radikalreaktion und um den letzten Schritt bei der Berthelotschen Benzolsynthese handelt^[6].

Eingegangen am 13. Juni,
in veränderter Form am 11. Juli 1969 [Z 48]

[*] Dr. H. Hopf und Prof. Dr. H. Musso
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe 1, Postfach 6380

[1] H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 77, 768 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 746 (1965); D. Bryce-Smith, *Pure appl. Chem.* 16, 47 (1968); D. M. Lemal u. J. P. Lokensgard, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 5934 (1966).

[2] L. Kaplan, S. P. Walch u. K. E. Wiltzsch, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 5646 (1968).

[3] Zusammenfassung: G. B. Gill, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* 22, 338 (1968).

[4] F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim u. Y. Gaoni, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1682 (1961).

[5] Kp und Spektren stimmten mit den Daten von authentischem Benzol überein.

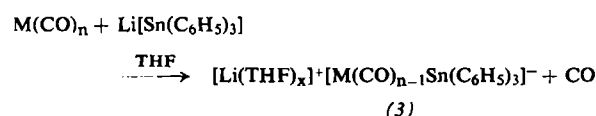
[6] M. Berthelot, *Liebigs Ann. Chem.* 141, 173 (1867).

Komplexchemisches Verhalten von Stannanidionen: Tetrakis(trichlorstannanido)niccolat(0)^[1]

Von Th. Kruck und B. Herber[*]

Nicht nur Silanidionen $[\text{SiR}_3]^-$ (R = Alkyl und Aryl)^[1] haben zu Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen eine hohe Komplexbildungstendenz, sondern auch die homologen Stannanidionen $[\text{SnR}_3]^-$ (R = Aryl, Halogen). Dies konnte bei der Umsetzung von Triphenylstannanid $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^-$ (1) und Trichlorstannanid $[\text{SnCl}_3]^-$ (2) mit Metallcarbonylen gezeigt werden.

Die heftige Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit dem Lithiumsalz^[2] von (1) (Molverhältnis 1.5:1) in Diäthyläther/Tetrahydrofuran (THF) liefert nach



nahezu quantitativ die monosubstituierten Carbonylmetallate (3). Sie wurden als solvatisierte Lithiumsalze und in Form der thermisch und gegenüber Luft besonders stabilen Komplexsalze $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (gelbgrüne Kristalle, $\nu_{\text{CO}} = 2001 (\text{A}_1)$, $1923 (\text{A}_1)$, $1897 (\text{E}_1)$ und $1877 (\text{E}_1) \text{ cm}^{-1}$; Suspension in Nujol) und $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Ni}(\text{CO})_3\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (bronzefarbene Blättchen, $\nu_{\text{CO}} = 2001 (\text{A}_1)$ und $1962 (\text{E}) \text{ cm}^{-1}$; Lösung in Dimethylsulfoxid (DMSO)) isoliert.

Eine weitere CO-Substitution war wegen der beträchtlichen Verfestigung der Metall-CO-Bindung durch die Monosubstitution noch nicht möglich. Primär unter Disproportionierung