

zuließe – um ein „bis-homoantiaromatisches“ System<sup>[5]</sup> handelte. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß primäre, offenkettige Homoallyl-Grignardverbindungen nicht wesentlich rascher invertieren als die entsprechenden gesättigten Verbindungen<sup>[6]</sup>.

Die Inversion der cyclischen Verbindung (1) hängt ähnlich wie bei primären Grignardverbindungen vom Medium ab<sup>[1,6]</sup>. Besonders bemerkenswert ist, daß nicht nur der Übergang von Diäthyläther zu THF die Inversionsgeschwindigkeit herabsetzt, sondern auch der Übergang zu stärker verdünnten Lösungen. Dies spricht gegen einen Ionisations-Rekombinations-Mechanismus bei der Inversion dieser Grignardverbindungen.

Eingegangen am 13. Januar 1971 [Z 359]

[1] a) G. M. Whitesides u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4878 (1965); b) M. Witanowski u. J. D. Roberts, ibid. 88, 737 (1966); c) G. M. Whitesides, M. Witanowski u. J. D. Roberts, ibid. 87, 2854 (1965); d) G. Fraenkel u. D. T. Dix, ibid. 88, 979 (1966).

[2] a) N. G. Krieghoff u. D. O. Cowan, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1322 (1966); b) F. R. Jensen u. K. L. Nakamaye, ibid. 88, 3437 (1966); c) E. Pechhold, Dissertation, Ohio State University, Columbus 1968.

[3] A. Maercker u. R. Geuß, Angew. Chem. 82, 938 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 909 (1970).

[4] Die Unabhängigkeit der Quintett-Signalform – auch bei 100 MHz als Meßfrequenz – von der Temperatur (–19 bis +94°C), vom Lösungsmittel, von der Konzentration und von Magnesiumbromid-Zusätzen, sowie beim Übergang zur Dialkylmagnesiumverbindung spricht gegen eine zufällige Gleichheit der *cis*- und *trans*-Kopplungskonstanten.

[5] R. Breslow, R. Pagni u. W. N. Washburn, Tetrahedron Lett. 1970, 547.

[6] A. Maercker u. K. Weber, noch unveröffentlicht.

## Stabile 2,4,6-Cycloheptatrien-1-ylmethyl-Kationen<sup>[1]</sup>

Von Werner Betz und Jörg Daub<sup>[\*]</sup>

Die Untersuchung stabiler 2,4,6-Cycloheptatrien-1-ylmethyl-Kationen sollte Aussagen ermöglichen über den Einfluß des Substituenten an C-1 auf das Gleichgewicht Cycloheptatrien  $\rightleftharpoons$  Norcaradien<sup>[2]</sup>. Stabile 2,4,6-Cycloheptatrien-1-ylmethyl-Kationen sind bisher in der Literatur nicht beschrieben. Reaktionen an derartigen Cycloheptatriensystemen, die über kationische Zwischenstufen formuliert

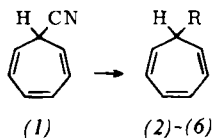


Tabelle 1. Substituierte Cycloheptatriene aus 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbonitril (1), Kp = 78–80°C/12 Torr, das aus Tropyliumtetrafluorborat dargestellt wurde [a].

Verb. [a]	R	Darstellung	Kp (°C/Torr)
(2)	COOCH <sub>3</sub>	HCl/CH <sub>3</sub> OH	87/12
(3)	COOH	CH <sub>3</sub> OH/H <sub>2</sub> O/NaHCO <sub>3</sub> /NaOH	76/0.005
(4)	COCl	analog [8]	74/1
(5) [b]	CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	aus (4) mit HN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	93–95/0.001
(6) [c]	CONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl	aus (4) mit 2 mol Aziridin	Fp. 97°

[a] Alle Verbindungen geben korrekte Elementaranalysen-Werte.

[b]  $\nu_{\text{CO}} = 1640 \text{ cm}^{-1}$ .

[c]  $\nu_{\text{CO}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ .

[\*] Dipl.-Chem. W. Betz, Dr. J. Daub  
Institut für Organische Chemie der Universität  
7 Stuttgart, Azenbergstraße 14

werden können, lieferten meist unter Ringverengung Benzolderivate<sup>[3–6]</sup>.

2,4,6-Cycloheptatrien-1-ylmethyl-Kationen, bei denen die positive Ladung durch  $\alpha$ -ständige Heteroatome stabilisiert ist, konnten wir aus den Carbonsäurederivaten (5) und (6) darstellen, die wiederum aus 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbonsäurechlorid (4) zugänglich sind (Tab. 1). Zur Darstellung von (3) hat sich unser Reaktionsweg über (1) und (2) als günstiger erwiesen als ältere Synthesen<sup>[5,7,8]</sup>.

Durch Umsetzung von (5) mit Triäthylxoniumtetrafluorborat bzw. von (6) mit AgBF<sub>4</sub> erhält man die öligen Komplexe (7) bzw. (8).

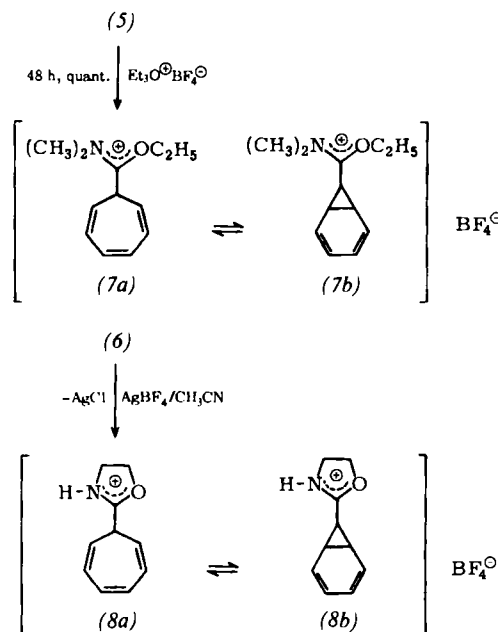


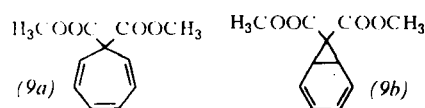
Tabelle 2. Chemische Verschiebungen ( $\tau$ -Werte in ppm).

Verb.	H <sup>1</sup>	H <sup>2,7</sup>	H <sup>3,4,5,6</sup>	T(°C)
(5) [a]	7.7 (t)	4.6 (q)	3.2–4.0	30
(6) [b]	7.4 (t)	4.5 (q)	3.2–3.9	30
(7) [c,d]	6.85 [f]	5.3	3.4–3.8	30
(7) [c]	[f]	5.0 (t)	3.15–3.7	–45
(8) [b,e]	6.9 (t)	4.9 [f]	3.25–3.8	30
(8) [b]	7.0 (t)	4.8 [f]	3.1–3.7	–42
(9a) [9]		4.28		
(9b) [9]		7.14		

[a] In CCl<sub>4</sub>. [b] In CDCl<sub>3</sub>. [c] In CD<sub>3</sub>C≡N. [d] >N–CH<sub>3</sub>: 6.65 (d); –O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>: 8.6 (t); 5.4 (q). [e] >N–H: 0; >N–CH<sub>2</sub>–: 5.9 (t); –O–CH<sub>2</sub>–: 4.95 (t). [f]  $\tau$ -Wert nicht genau bestimmbar.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 2) geben Auskunft über die Struktur von (7) und (8). Die  $\tau$ -Werte der H<sup>2,7</sup>-Protonen von (7) und (8), die in beiden Fällen um 0.4 ppm bei höherem Feld erscheinen als die entsprechenden von

(5) und (6), und der Vergleich der chemischen Verschiebungen von (7) und (8) mit denen von 2,4,6-Cycloheptatrien-1,1-dicarbonsäure-dimethylester (9a) und Norcaradien-7,7-dicarbonsäure-dimethylester (9b)<sup>[9]</sup> zeigen, daß weder Cycloheptatriene (7a) und (8a) noch Norcaradiene (7b) und (8b) vorliegen. Diese Werte sind jedoch zu



erwarten für Gleichgewichte (7a)  $\rightleftharpoons$  (7b) und (8a)  $\rightleftharpoons$  (8b), bei denen jeweils die Cycloheptatrienstruktur die niedrigere freie Enthalpie hat. Die Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (7) und (8) ist außerdem ein starker Hinweis für mobile Gleichgewichte.

Eingegangen am 14. Januar 1971 [Z 360]

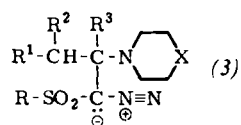
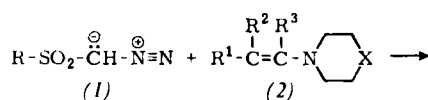
- [1] Teil der Diplomarbeit W. Betz, Universität Stuttgart 1970.  
 [2] Übersicht: G. Maier, Angew. Chem. 79, 446 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 402 (1967); R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907; H. Günther, *ibid.* 1970, 5173; und dort zit. Lit.  
 [3] M. E. Vol'pin, I. S. Akhrem u. D. N. Kursanov, Khim. Nauka i Prom. 2, 656 (1957); Chem. Abstr. 52, 4294 (1958).  
 [4] C. R. Ganellin u. R. Pettit, J. Chem. Soc. 1958, 576.  
 [5] W. v. E. Doering u. D. W. Wiley, Tetrahedron 11, 183 (1960).  
 [6] G. D. Sargent, N. Lowry u. S. D. Reich, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5985 (1967).  
 [7] H. J. Dauben jr., persönliche Mitteilung an G. D. Sargent, zitiert in [6].  
 [8] M. J. S. Dewar u. R. Pettit, J. Chem. Soc. 1956, 2021.  
 [9] J. A. Berson, D. R. Hartier, H. Klinger u. P. W. Grubb, J. Org. Chem. 33, 1669 (1968); M. Görlitz u. H. Günther, Tetrahedron 25, 4467 (1969).

## Elektrophile Alkylierung von $\alpha$ -Diazosulfonen mit Enaminen

Von A. M. van Leusen, B. A. Reith, R. J. Mulder und J. Strating<sup>[\*]</sup>

Bei Reaktionen von Diazoverbindungen mit Enaminen scheint der Verlauf hauptsächlich vom Typ der Diazoverbindung abzuhängen. Während einer Untersuchung der Photolyse von  $\alpha$ -Diazosulfonen<sup>[1]</sup> wurde gefunden, daß sich  $\alpha$ -Diazosulfone (1) ohne Bestrahlung an Enamine (2) zu  $\alpha$ -alkylierten  $\alpha$ -Diazosulfonen (3) addieren. Erstaunlicherweise bleibt die Diazogruppe dabei unverändert.

Die alkylierten Diazosulfone (3) entstehen in hohen Ausbeuten, entweder durch Reaktion von (1)<sup>[2]</sup>, das in über-



[\*] Dr. A. M. van Leusen, Drs. B. A. Reith und Prof. Dr. J. Strating  
 Department of Organic Chemistry  
 University of Groningen  
 Groningen, Zernikelaan (Niederlande)  
 Dr. R. J. Mulder, jetzige Adresse  
 Koninklijke Zwavelzuurfabrieken v/h Ketjen N.V.,  
 Amsterdam (Niederlande)

	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X
(3a)	p-Tolyl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	O
(3b)	p-Tolyl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub>
(3c)	p-Tolyl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	O
(3d)	p-Tolyl	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O
(3e)	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	O
(3f)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	O

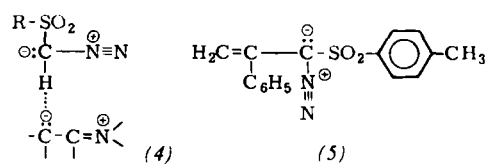
	Ausb. (%)	Fp (°C)	IR (cm <sup>-1</sup> )	
			$\nu$ N $\equiv$ N	$\nu$ SO <sub>2</sub>
(3a) [a]	89	103–104	2067	1330, 1155
(3b)	77	82– 83.5	2072	1335, 1157
(3c)	50	109–111	2060	1308, 1150, 1120
(3d)	78	86– 87	2100	1330, 1155
(3e)	88	91– 92	2072	1315, 1155
(3f)	82	84– 85	2076	1318, 1120

[a] NMR-Daten (in CDCl<sub>3</sub>) von (3a) [typisch für die Verbindungen (3)]:  $\delta$ (R)=2.43 (3 H/s), 7.73(2 H/d), 7.33(2 H/d), J=8 Hz;  $\delta$ (R<sup>1</sup>)=0.58 (3 H/d);  $\delta$ (R<sup>2</sup>)=1.02 (3 H/d), J=6 Hz;  $\delta$ (H)=1.1–2.3 (1 H/m);  $\delta$ (R<sup>3</sup>)=2.95 (1 H/d), J=11 Hz;  $\delta$ (Morpholino)=2.39 (4 H/m), 3.63 (4 H/m).

schüssigem (2) gelöst ist, oder durch Umsetzung äquimolarer Mengen (1) und (2) in Acetonitril (2–5 Tage bei Raumtemperatur im Dunkeln). Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Methanol oder Äther/Petroläther umkristallisiert.

Diese Reaktion ist eine der sehr wenigen, bei denen in einer Diazoverbindung ein  $\alpha$ -Wasserstoffatom durch eine Alkylgruppe ersetzt wird<sup>[3]</sup>. Außerdem kann die Reaktion als nucleophile Addition an C <sub>$\alpha$</sub>  eines Enamins angesehen werden. Derartige Reaktionen sind zwar bei Iminiumsalzen, nicht aber bei unprotonierten Enaminen üblich<sup>[4]</sup>.

$\alpha$ -Diazoketone und  $\alpha$ -Diazooester, die ein  $\alpha$ -Wasserstoffatom haben, reagieren anders mit Enaminen: Durch 1,3-dipolare Cycloaddition unter Beteiligung der Diazofunktion entstehen Pyrazole<sup>[5]</sup>. Diesen Unterschied versuchen wir wie folgt zu erklären: Da die Fähigkeit des Methinprotons zur Mitwirkung an Wasserstoffbrücken vermutlich bei  $\alpha$ -Diazosulfonen größer als bei  $\alpha$ -Diazoketonen ist<sup>[6]</sup>, könnte das mit Diazosulfonen reagierende Enamin etwas Iminium-Charakter bekommen, wie in (4) angedeutet<sup>[7]</sup>. Mit dieser Vorstellung ließe sich verstehen, warum der nucleophile Angriff an C <sub>$\alpha$</sub>  des Enamins bei  $\alpha$ -Diazosulfonen leichter vonstatten geht als bei  $\alpha$ -Diazoketonen.



Die Eigenschaften der Produkte (3) sind ebenfalls bemerkenswert. Während  $\alpha$ -Tosyldiazoäthan<sup>[1b]</sup> thermisch instabil und sehr reaktiv ist, bleibt beispielsweise (3a) unter zahlreichen Bedingungen stabil. Die Diazogruppe in (3a) kann auch nur schwierig ausgetauscht werden.

Mit HCl in Äther bildet (3a) ein Salz (laut NMR-Spektrum Protonierung am Morpholino-Stickstoff), in dem die Diazogruppe noch vorhanden ist. An der Luft gibt es langsam HCl ab und geht wieder in (3a) über. Offenbar entsteht das Salz auch in wässriger 2NHCl, in der sich das wasserunlösliche (3a) auflöst. Behandlung mit NaOH setzt (3a) wieder frei. Mit Chlor in 2NHCl wird allerdings die Diazogruppe gegen zwei Chloratome ausgetauscht; die gleichzeitige Hydrolyse führt zu 1,1-Dichlor-3-methyl-1-tosyl-2-butanon (Fp=87–89°C, 69% Ausbeute).