

Abb. 1. ESR-Spektrum des Benzolradikal-Anions in THF/DME bei -30°C in Gegenwart von Alkalimetall.

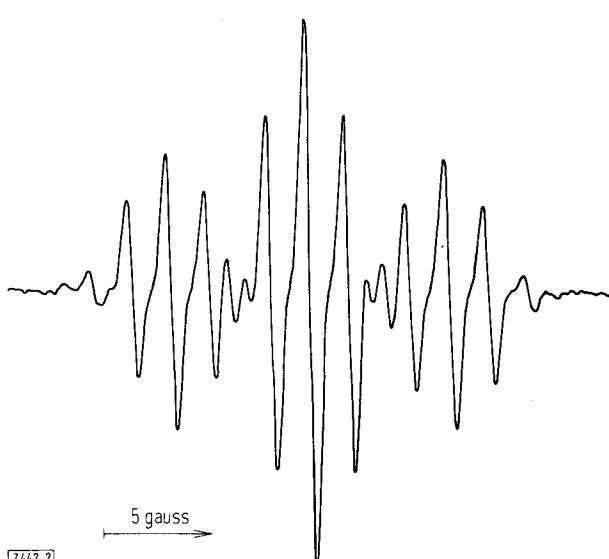
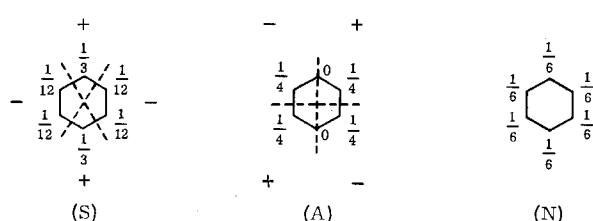


Abb. 2. ESR-Spektrum des Benzolradikal-Anions in THF/DME bei -30°C nach Aufwärmen auf 0°C und Wiederabkühlen in Abwesenheit von Metall.

Gegenwart von Alkalimetall schlägt die Farbe wieder nach grün um, und es wird erneut das ursprüngliche 7-Linien-Spektrum gefunden. In Abwesenheit von Metall bleibt bei der Abkühlung die gelbbraune Lösung mit dem 15-Linien-Spektrum erhalten.

Nach der Hückel-MO-Theorie ergeben sich für das Benzolradikal-Anion zwei energiegleiche (entartete) Zustände, die sich in der Spindichteverteilung des ungepaarten Elektrons auf die sechs C-Atome unterscheiden und deren Elektroneneigenfunktionen in Bezug auf eine zur Ringebene senkrechte, durch zwei gegenüberliegende C-Atome verlaufende Symmetrieebene symmetrisch (S) bzw. antisymmetrisch (A) sind^[2]. (Die Zahlen an den Formeln stellen die Elektronenspindichten an den einzelnen C-Atomen dar; + und - sind die Vorzeichen der Elektroneneigenfunktionen an den C-Atomen.) In dem aus den beiden Einzelzuständen resultierenden



Normalzustand des ungestörten Benzolradikal-Anions (N) ist die Spindichte an allen C-Atomen gleich groß und das ESR-Spektrum zeigt das bekannte Septett.

Durch Störung der Symmetrie kann die Entartung aufgehoben werden. So wird z.B. bei den Radikal-anionen des Mono-deuteriobenzols^[3] und des Mono- und *p*-Dialkylbenzols^[4] der Zustand (A) bevorzugt besetzt; entsprechend besteht das ESR-Spektrum dieser Anionen im Prinzip aus einem Quintett, dessen Linien weitere Feinaufspaltung zeigen können. Das von uns beobachtete 15-Linien-Spektrum kann auf die Aufhebung der Entartung zugunsten des Zustandes (S) durch Wechselwirkung mit Alkali-Ionen zurückgeführt werden. Denn entsprechend der Verteilung der Elektronenspindichten muß das ESR-Spektrum dieses Zustands aus einem Triplet mit einer Quintettstruktur der drei Linien bestehen, wobei die Tripletaufspaltung viermal so groß sein muß wie die Quintettaufspaltung.

Die Messungen wurden mit dem ESR-Spektrometer AEG 20-X durchgeführt. Zur Herstellung der Proben wurden die durch Destillation oder Trocknen über LiAlH₄ gereinigten Reagentien (25 mg K und 15 mg Na; 4 ml THF [Merck, für Chromatographie], 2 ml DME [Merck, zur Synthese] und 0,5 ml Benzol [Merck, für Gaschromatographie]) in das an ein Vakuumsystem angeschlossene Reaktionsgefäß mit angesetztem ESR-Meßröhren eindestilliert.

Eingegangen am 16. Februar 1967 [Z 442]

[*] Dr. W. Köhnlein

Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe
Neue Anschrift: Institut für Strahlenbiologie der Universität
44 Münster, Hittorfstraße 17
Dr. K. W. Böddeker und Doz. Dr. U. Schindewolf
Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen
Hochschule und des Kernforschungszentrums
75 Karlsruhe, Postfach 947

- [1] T. R. Tuttle u. S. I. Weissman, J. Amer. chem. Soc. 80, 5342 (1958); J. R. Bolton, Molecular Physics 6, 219 (1963).
- [2] C. A. Coulson: Valence. Oxford University Press, 1961; A. Streitwieser: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley, New York 1961.
- [3] R. G. Lawler, J. R. Bolton, G. K. Fraenkel u. T. H. Brown, J. Amer. chem. Soc. 86, 520 (1964).
- [4] J. R. Bolton, A. Carrington, A. Forman u. L. E. Orgel, Molecular Physics 5, 43 (1962).

Synthese eines optisch aktiven Tribenzothiepin-S,S-dioxids^[1]

Von W. Tochtermann und C. Franke^[*]

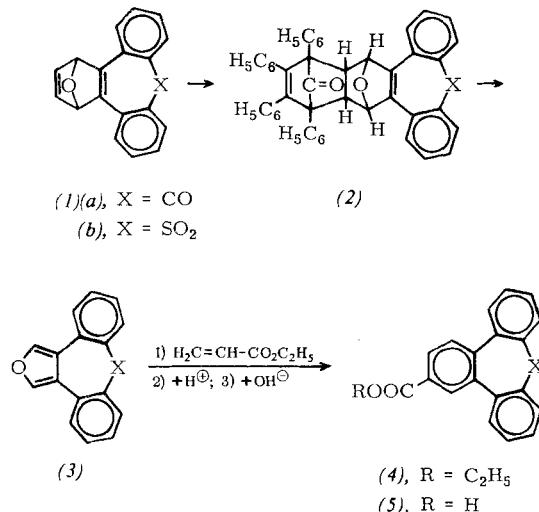
Tribenzocyclohepten-9-ylideneessigsäure^[1a] und Methylen-dibenzocycloheptene^[2] konnten in optische Antipoden gespalten werden.

Um zu prüfen, ob optische Antipoden auch erhalten werden können, wenn der siebengliedrige Ring ein Heteroatom enthält, synthetisierten wir das Tribenzothiepin-2-carbonsäure-S,S-dioxid (5b).

Wie die Formeln zeigen, eignet sich das gleiche Verfahren zur Synthese der 9-Oxotribenzocyclohepten-2-carbonsäure (5a), bietet daher einen allgemein anwendbaren Zugang zu chiralen benzologen Siebenringssystemen.

Die aus den Epoxiden (1)^[3] und Tetraphenylcyclopentadienon entstehenden Diels-Alder-Addukte (2) zerfallen in siedendem Xylol zu Kohlenmonoxid, 1,2,3,4-Tetraphenylbenzol und den Furan-Derivaten (3), die mit Acrylsäureäthylester unter erneuter Dien-Synthese reagieren^[4]. Man erhitzt (1) und Tetraphenylcyclopentadienon (Molverhältnis 1,1:1) unter Stickstoff in siedendem Xylol bis zum Verschwinden der für das Keton charakteristischen Farbe, fügt dann Acrylsäureäthylester im Überschuß hinzu und kocht weitere 16 Stunden. Dann trennt man 1,2,3,4-Tetraphenylbenzol (Ausbeute 80 bis 90 %) vom Acrylester-Addukt [Aus-

beute aus (1a) 50 %, aus (1b) 25 %] durch Chromatographie mit CCl_4 und CHCl_3 an Al_2O_3 . Dabei erhält man jeweils zwei stereoisomere Addukte [aus (1a): $\text{Fp} = 173\text{--}175^\circ\text{C}$ sowie $\text{Fp} = 153\text{--}154^\circ\text{C}$, die sich mit Essigsäureanhydrid (10 min bei 140°C , Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure) zu (4) dehydratisieren lassen [(4a): $\text{Fp} = 132\text{--}133^\circ\text{C}$, Ausb. 75 %; (4b): $\text{Fp} = 197\text{--}199^\circ\text{C}$, Ausb. 50 %]. Die Verseifung von (4) liefert die Carbonsäuren (5a), $\text{Fp} = 280\text{--}281^\circ\text{C}$, bzw. (5b), $\text{Fp} = 335\text{--}337^\circ\text{C}$, deren Strukturen durch Elementaranalyse, IR- und UV-Spektren gesichert wurden.



Tribenzothiepin-2-carbonsäure-S,S-dioxid (5b) lässt sich mit Brucin in die Enantiomeren zerlegen, da aus Aceton/Äthanol (1:1, v/v) bevorzugt das Brucin-Salz der linksdrehenden Säure kristallisiert. Die spezifischen Drehungen für (5b) betragen $[\alpha]_{436}^{24} = -250^\circ$ und $[\alpha]_{436}^{24} = +200^\circ$ (c = 0,01 g/ml in Diglyme). Beim Erhitzen der Lösungen tritt Racemisierung ein. Die Halbwertszeit beträgt bei 92°C ca. 5 Std. Daraus folgt, daß bei (5b) das Umklappen des wannenförmigen siebengliedrigen Ringes eine Energie von etwa 29 kcal/mol erfordert.

Eingegangen am 16. Februar 1967 [Z 459]

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Tochtermann und cand. chem. C. Franke
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[1a] W. Tochtermann u. H. Küppers, Angew. Chem. 77, 173 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 156 (1965).

[2] A. Ebnöther, E. Jucker u. A. Stoll, Chimia 18, 404 (1964); Helv. chim. Acta 48, 1237 (1965).

[3] W. Tochtermann, K. Oppenländer u. U. Walter, Chem. Ber. 97, 1318 (1964); W. Tochtermann, K. Oppenländer u. M. Nguyen-Duong-Hoang, Liebigs Ann. Chem. 701, 117 (1967).

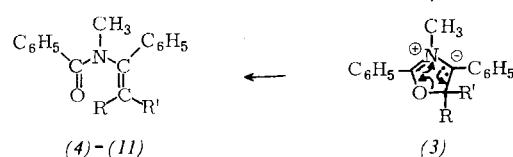
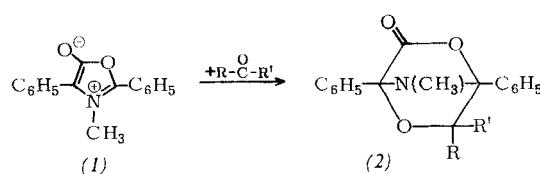
[4] In Abwesenheit von Dienophilen kann (3) isoliert werden [(3a): $\text{Fp} = 101\text{--}102^\circ\text{C}$; (3b): $\text{Fp} = 203\text{--}204^\circ\text{C}$].

1,3-Cycloadditionen mesoionischer Oxazolone an Carbonylverbindungen

Von R. Huisgen und E. Funke [*]

Das mesoionische Oxazolon (1) ist ein hochaktives Azomethin-ylid; seine 1,3-Addukte mit Acetylen-Derivaten oder Olefinen stabilisieren sich unter Kohlendioxid-Abgabe zu Pyrrol-[¹¹] bzw. Δ^2 -Pyrrolin-Abkömmlingen [²¹]. Auch Aldehyde, α -Diketone und α -Ketocarbonester vermögen die Eliminierung von Kohlendioxid aus (1) zu induzieren. Dabei entstehen die N-Benzoyl-alkenylamine (4) bis (11).

Konstitutionsbeweise: (4) wird hydriert und mit authentischem N-Methyl-N-phenäthyl-benzamid identifiziert. (5) gibt mit einer sauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin

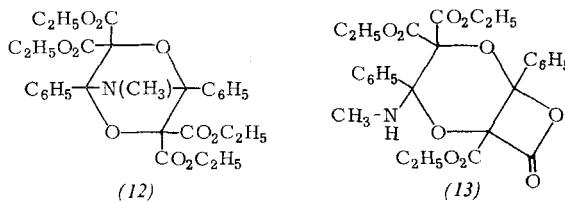


R	R'	Reaktions-temp. (°C)	% CO ₂ aus (1)	Ausb. (%)	Fp (°C)
(4)	H	80	48	45	93--94
(5)	CH ₃	[a]		32	139
(6)	C ₆ H ₅	33	49	46	110,5--111,5
(7)	(4)-ClC ₆ H ₄	37	59	52	140--141
(8)	(4)-CH ₃ OCC ₆ H ₄	36	66	45	149--150
(9)	CO-C ₆ H ₅	100	73	60	191
(10)	CH ₃	20	49	51	103--103,5
(11)	CO ₂ C ₂ H ₅	20	66	57	103--104,5

[a] Aus (15) bei 120°C .

92 % des Propiophenon-Derivats. Analog wird (6) mit 81 % Ausbeute in Desoxybenzoin-2,4-dinitrophenylhydrazon übergeführt. Das Benzil-Addukt (9) liefert mit 85-proz. Phosphorsäure 63 % ω,ω -Dibenzoyltoluol. Bei der gleichen Behandlung ergibt (11) Acetophenon, Benzoësäure, Methylamin und CO₂. Die Amid-I-Bande findet sich für (4) bis (11) bei $1627\text{--}1655\text{ cm}^{-1}$.

Röhrt man (1) langsam in die ätherische Lösung überschüssigen Mesoxalsäure-diäthylesters ein, so konkurriert die Addition des Dipolarophils an die Zwischenstufe (3), die ein neues cyclisches Azomethin-ylid ist, mit deren Ringöffnung zu (11). Man erhält das bicyclische Bisaddukt (12), das bei milder Behandlung mit Säure das β -Lacton (13)



(C=O bei $1820, 1755, 1737\text{ cm}^{-1}$) und bei der energischen Hydrolyse in Gegenwart von 2,4-Dinitrophenylhydrazin das Phenylglyoxal-osazon ergibt. Bei 160°C zerfällt (12) in Mesoxalester und 80 % (11).

Die Umsetzung von (1) mit Acetaldehyd bei 0°C erbringt ohne Abspaltung von Kohlendioxid 73 % eines Bisaddukts (15). Vermutlich wird hier die Zwischenstufe (2) durch An-

