

allgemein erniedrigt, doch würden die aus der Tabelle zu entnehmenden bathochromen Verschiebungen, die im Falle der 1L_a -Bandenmaxima bis zu $6650\text{ cm}^{-1} = 19\text{ kcal/mol}$ betragen, beim Fehlen konjugativer Wechselwirkungen einem beachtlichen (+I)-Effekt β -ständiger $R_3\text{Si}$ -Gruppen entsprechen. Daß dies tatsächlich zutrifft, wird durch die Charge-Transfer-Maxima ν_{CT}^{\max} der Tetracyanoäthylen(TCNE)-Komplexe von Alkyl-, Silyl- und Silylalkylbenzolen (Abb. 1) belegt, die bei gleichem Akzeptor, annähernd konstantem Gleichgewichtsabstand der Komplexpartner sowie hohem Ionisationspotential des Donators mit den Energien der obersten bindenden Zustände des Donators korreliert werden können^[5].

Wie ersichtlich absorbiert der TCNE-Komplex des Trimethylsilylbenzols kürzerwellig als der des tert.-Butylbenzols, ein Befund, der sich auf eine dem (+I)-Effekt der $R_3\text{Si}$ -Gruppe entgegengesetzte d/π -Wechselwirkung^[1,6] zurückführen läßt. Ersetzt man dagegen den $C(\text{CH}_3)_3$ -Rest im Neopentylbenzol gegen die $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe, so wird die längerwellige der beiden CT-Banden^[7] derartig stark bathochrom verschoben, daß im Gegensatz zu allen anderen Monoalkylbenzolen im Benzyltrimethylsilan/TCNE-Komplex zwei deutlich voneinander abgesetzte CT-Maxima zu beobachten sind. Dieses CT-Dublett beruht auf der beträchtlichen Aufspaltung der beim Benzol entarteten e_{1g} -Molekülorbitale ψ_s und ψ_{as} durch den Rest $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und beweist den aufgrund der Elektronenspektren postulierten beachtlichen (+I)-Effekt β -ständiger $R_3\text{Si}$ -Gruppen. Im Bis(trimethylsilyl)-*p*-xylo (3) steigt bei weitgehend lagekonstanter Bande II ($\epsilon_{as,1} = \epsilon_{as,4} = 0$) der Abstand $\Delta\nu$ zur Bande I auf den doppelten Betrag. Diese Additivität der Störungen spricht im Rahmen der HMO-Theorie für eine ausschließlich induktive Beeinflussung des Grundzustandes durch $R_3\text{Si}-\text{CH}_2$ -Substituenten, bei denen die $R_3\text{Si}$ -Gruppe durch ein tetraedrisches C-Atom vom π -Elektronensystem isoliert ist.

In Aromaten, in denen eine $R_3\text{Si}$ -Gruppe direkt an einem Ring-C-Atom steht, sollte daher eine induktive Polarisierung $\delta^+\text{Si}-\text{C}^\delta-$ die Anregungsenergie der CT-Bande I ebenfalls stark erniedrigen. Tatsächlich liegt die CT-Bande^[7] von Trimethylsilylbenzol jedoch kürzerwellig als die anderer Monoalkylbenzole, woraus wiederum auf eine erhebliche konjugative $\text{Si}d \leftarrow \text{C}_\pi$ -Elektronenrückgabe^[1,6] in der $\text{Si}/\text{C}_{sp^2}$ -Bindung zu schließen ist.

Eingegangen am 3. August 1967 [Z 609]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Bock and Dipl.-Chem. H. Alt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[**] III. Mitteilung über d-Orbital-Effekte in silicium-substituierten π -Elektronensystemen. — II. Mitteilung: [1].

[1] H. Alt, H. Bock, F. Gerson u. J. Heinzer, *Angew. Chem.* 79, 933 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, Nr. 11 (1967).

[2] Bezüglich der unterschiedlichen Substituenten-Effekte vgl. z.B. C. Eaborn: *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London 1960, S. 98, 486; V. A. Petukhov, V. F. Mironov u. P. P. Shorygin, *Bull. Acad. Science USSR* 1964, 2099; C. Eaborn, G. A. Skinner u. D. R. M. Walton, *J. organomet. Chem.* 6, 438 (1966).

[3] Zur Methode vgl. R. L. Merker u. M. J. Scott, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2243 (1963).

[4] Darstellung von α,α' -Bis(trimethylsilyl)-*p*-xylo (3): G. R. Wilson, G. M. Hutzel u. A. G. Smith, *J. org. Chemistry* 24, 381 (1959).

[5] G. Briegleb: *Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe*, Springer Verlag, Heidelberg 1961.

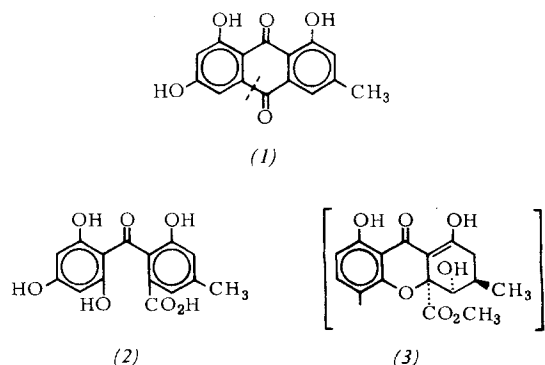
[6] H. Bock u. H. Alt, *Angew. Chem.* 79, 932 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, Nr. 11 (1967).

[7] Substituierte Benzole sollten allgemein wegen Aufhebung der Entartung der e_{1g} -Orbitale zwei CT-Banden aufweisen. Die gegenüber Benzol ($\Delta\nu_{1/2} = 5800\text{ cm}^{-1}$) erhöhten Halbwertsbreiten in Trimethylsilyl- ($\Delta\nu_{1/2} = 6050\text{ cm}^{-1}$) und tert.-Butylbenzol ($\Delta\nu_{1/2} = 6750\text{ cm}^{-1}$) deuten auf eine Überlagerung der beiden zu erwartenden CT-Banden hin, wobei die Lage des Maximums vorwiegend durch die intensivere längerwellige und substituentenabhängige CT-Absorption bestimmt wird.

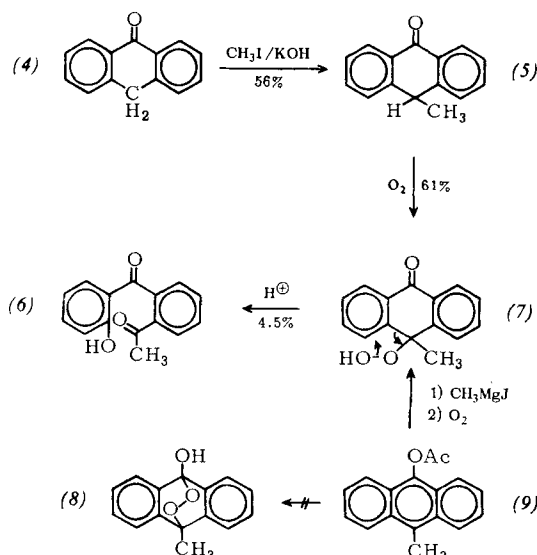
Modellreaktion zur biologischen Ringöffnung der Anthrachinone^[1]

Von B. Franck, V. Radtke und U. Zeidler^(*)

Während die Biosynthese der mehr als 100 natürlichen Anthrachinon-Farbstoffe weitgehend aufgeklärt werden konnte^[3,4], weiß man über deren biologischen Abbau erst wenig. Dieser muß mit einer oxidativen Öffnung des chinoiden Ringes beginnen. Eine solche Ringöffnung konnten wir erstmalig als Stoffwechselreaktion nachweisen^[2]. Durch Verfüttern radioaktiv markierter Vorstufen ließ sich zeigen, daß die Ergochrome^[5], z.B. Secalonsäure A (3), aus Emodin (1) über die Säure (2) entstehen. Wir fanden nun eine Reaktionsfolge, die zur Erklärung dieser in der Anthrachinonchemie bisher unbekannten oxidativen Ringöffnung (1) \rightarrow (2) dienen kann.



Zunächst stellten wir fest, daß sich 19 systematisch ausgewählte Hydroxyanthrachinone, darunter auch Emodin (1), gegenüber Perbenzoesäure, Peressigsäure und Trifluorperessigsäure, die am ehesten eine Ringöffnung bewirken könnten, inert verhalten, während Benzophenon glatt gespalten wird. Danach ist wenig wahrscheinlich, daß die biologische Ringöffnung am Anthrachinon selbst eintritt. Dagegen kommen Anthrone (4), die biogenetischen Vorstufen^[3] oder Reduktionsprodukte der Anthrachinone, als Ausgangsprodukte der Ringöffnung in Betracht.



Aus Anthron (4) dargestelltes 10-Methylantrone (5) ergab mit O_2 /Azo-bisisobutyronitril in Benzol das noch nicht beschriebene 10-Methylantrone-hydroperoxid (7) vom Fp = $159-161^\circ\text{C}$ (Zers.). Mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/4\text{ N H}_2\text{SO}_4$ (4:3) ließ sich dieses unter Ringöffnung zum 2-Hydroxy-2'-acetylbenzophenon (6) (Fp = 108°C) umlagern. Außerdem entstand dabei unter Methanol-Eliminierung mit etwa gleicher Aus-

beute Anthrachinon. Die Struktur von (6) ist durch Elementaranalyse, UV-Spektrum in CH_3OH ($\lambda_{\text{max}} = 253, 328 \text{ nm}$), IR-Spektrum in KBr ($\nu_{\text{C=O}}$, cheliert = 1635 , $\nu_{\text{C=O}} = 1685 \text{ cm}^{-1}$) und Massenspektrum [$m/e = 240$ (M^+ , 100 %), 197 ($\text{M}-\text{CH}_3\text{CO}$), 147 ($\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$), 121 ($\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$)] gesichert. Die protonenkatalysierte Umlagerung von (7) ist der des Cumolhydroperoxides analog und könnte nach demselben Mechanismus erfolgen. Versuche von Money^[6] und uns, diese Ringöffnung mit Anthron (4) oder Anthranol statt (5) zu erreichen, hatten wegen der Unbeständigkeit der entsprechenden Hydroperoxide nicht zum Ziel geführt.

Außer durch Autoxidation von 10-Methylanthon (5) ließ sich 10-Methylanthon-hydroperoxid (7) auch auf einem Weg darstellen, der nach Julian, Cole und Diemer^[7] angeblich zum 10-Methyl-9,10-epidioxanthranol (8) führt. Einwirkung von CH_3MgI auf 10-Methylanthranolacetat (9) und anschließende Autoxidation lieferte ein Produkt, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$, das nach Fp und weiteren Eigenschaften dem Hydroperoxid (7) und dem früher als (8)^[7] beschriebenen Produkt entspricht. Es hat aber eindeutig die Struktur (7)^[8], was u.a. aus seinem anthron-ähnlichen UV-Spektrum in Cyclohexan ($\lambda_{\text{max}} = 219, 271 \text{ nm}$) und IR-Spektrum in KBr ($\nu_{\text{C=O}} = 1640 \text{ cm}^{-1}$) hervorgeht. Ferner entsprechen Massen- und NMR-Spektrum der Struktur (7).

Eingegangen am 7. August 1967 [Z 604]

[*] Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. V. Radtke und Dipl.-Chem. U. Zeidler
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Neue Universität, Olshausenstraße 40–60

[1] 16. Mitteilung über Mutterkorn-Farbstoffe. – 15. Mitteilung [2].

[2] B. Franck, F. Hüper, D. Gröger u. D. Erge, Angew. Chem. 78, 752 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 728 (1966).

[3] J. H. Richards u. J. B. Hendrickson: The Biosynthesis of Steroids, Terpenes and Acetogenins. Benjamin, New York 1964, S. 151.

[4] E. Leistner u. M. H. Zenk, Tetrahedron Letters 1967, 475.

[5] B. Franck, E.-M. Gottschalk, U. Ohnsorge u. F. Hüper, Chem. Ber. 99, 3842 (1966); B. Franck, E.-M. Gottschalk, U. Ohnsorge u. G. Baumann, Angew. Chem. 76, 438 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 441 (1964).

[6] T. Money, Nature 199, 592 (1963).

[7] P. L. Julian, W. Cole u. G. Diemer, J. Amer. chem. Soc. 67, 1721 (1945).

[8] C. Dufrasse, A. Etienne u. J. Rigaudy, Bull. Soc. chim. France 15, 804 (1948), hatten schon für das analoge 10-Phenylanthon-hydroperoxid nachgewiesen, daß es nicht, wie ebenfalls früher angenommen [7], als transannulares Peroxid entsprechend (8) vorliegt.

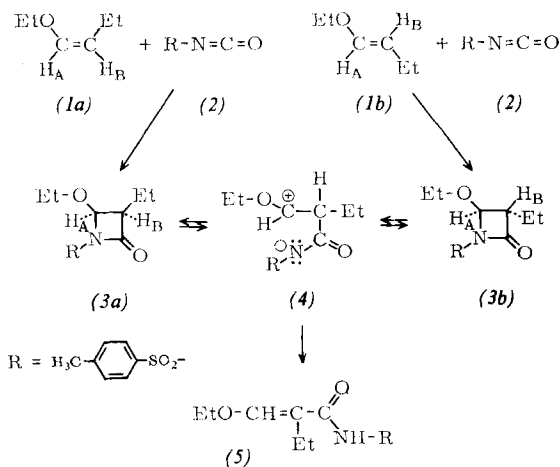
Stereochemie der Cycloaddition von Sulfonylisocyanaten und N-Sulfinylsulfonamiden an Enoläther^[1]

Von F. Effenberger und G. Kiefer^[*]

4-Alkoxyazetidin-2-one (3) entstehen unter milden Bedingungen bei der Cycloaddition von Sulfonylisocyanaten an Enoläther^[2]. Wir haben jetzt die Stereochemie dieser Reaktion untersucht, um zwischen einem Synchronmechanismus, wie er von Huisgen et al. für die Cycloaddition von Keten an Enoläther vorgeschlagen wurde^[3], und einer Zweistufenreaktion mit einer Zwischenverbindung des Typs (4) unterscheiden zu können.

Die durch präparative Gaschromatographie trennbaren *cis*- und *trans*-Äthyl-1-butenyl-äther (1a) und (1b) wurden in DCCl_3 mit *p*-Tosylisocyanat (2) im Molverhältnis 1:1 gemischt und der zeitliche Verlauf der Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt (Tabelle).

Eine Minute nach dem Zusammengeben der Komponenten sind die NMR-Signale von (1a) (H_A = Dublett bei $\tau = 4,18$,



Umsetzung von (2)					
Rkt.-Dauer (min)	mit (1a)		Rkt.-Dauer (min)	mit (1b)	
	(3a) (%)	(3b) (%)		(3a) (%)	(3b) (%)
1	95	—	1	10	90
3	90	10	5	15	85
7	80	20			
10,5	75	25			
18	65	36			
23	54	46	24	20	80
62	30	70	63	23	77
1440	27	73	1440	27	73

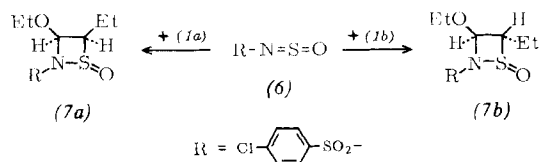
H_B = Quadruplett bei $\tau = 5,74$; $\text{J}_{AB} = 6,3 \text{ Hz}$) und (1b) (H_A = Dublett bei $\tau = 3,82$, H_B = 2 Triplets bei $\tau = 5,32$; $\text{J}_{AB} = 12,6 \text{ Hz}$) verschwunden, woraus auf eine sehr rasch verlaufende Reaktion mit (2) geschlossen werden kann.

Der Anteil an gebildetem β -Lactam (3a) bzw. (3b) (Tabelle) kann aus den neu auftretenden Resonanzsignalen des Protons H_A in (3a) bzw. (3b) auf ca. $\pm 4\%$ genau angegeben werden. (3a): H_A gibt ein Dublett bei $\tau = 4,5$, $\text{J}_{AB} = 5,3 \text{ Hz}$; (3b): H_A liefert ein Dublett bei $\tau = 4,81$, $\text{J}_{AB} = 2 \text{ Hz}$. Die Zuordnung der Strukturen (3a) und (3b) stützt sich auf die Kopplungskonstanten J_{AB} ^[4].

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß (1a) stereospezifisch, (1b) stereoselektiv mit (2) reagiert, daß jedoch nach etwas mehr als einer Stunde, sowohl aus reinem (1a) als auch aus reinem (1b) ein Gleichgewichtsgemisch aus 27 % (3a) und 73 % (3b) entsteht. Die Isomerisierung (3a) \rightleftharpoons (3b) ist über die resonanzstabilisierte polare Zwischenstufe (4) zu formulieren.

Bei mehrtägigem Stehen in DCCl_3 wandelt sich das Gleichgewichtsgemisch aus (3a) und (3b) in die thermodynamisch stabilere Verbindung (5) um, wobei ebenfalls (4) als Zwischenstufe anzunehmen ist.

Mit N-Sulfinylsulfonamiden (6) treten Enoläther zu 1,2-Thiazetidin-1-oxiden (7) zusammen^[5]. Die NMR-spektro-



skopische Verfolgung dieser Cycloaddition in DCCl_3 zeigt für (1a) und (1b) einen stereospezifischen Verlauf. (7a) und (7b) isomerisieren nicht und lagern sich auch bei längerem Stehen in DCCl_3 nicht um.

Die Ergebnisse zeigen, daß auch bei der Reaktion von Enoläthern mit polaren Partnern die kinetisch kontrollierte Cycloaddition weitgehend synchron verläuft, wobei im Übergangszustand durchaus verschieden lange Bindungen zu dis-