

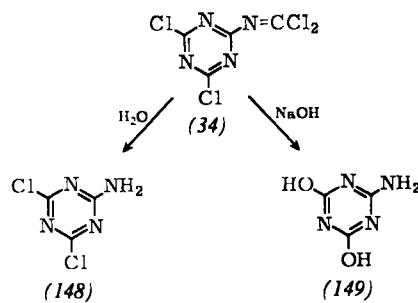
konnten Phenylisocyanat und Phenylisocyanid nachgewiesen werden, was auf eine komplizierte mehrstufige Reaktion schließen lässt.

8.3. Umwandlung zu Aminen und Salzen

Die Umwandlung eines Isocyaniddichlorids in das Amin hat nur dann eine Bedeutung, wenn das Amin auf anderem Wege schlecht zugänglich ist. So lässt sich Pentachlorphenylisocyaniddichlorid (70) mit konzentrierter Schwefelsäure bei 100 °C quantitativ zum Pentachloranilin, Fp = 232–233 °C, verseifen.

Durch Verseifung mit Wasser liefert das „tetramere Chlorcyan“ (34) 2-Amino-4,6-dichlor-triazin (148), während die Hydrolyse im alkalischen Medium bis zum 2-Amino-4,6-dihydroxy-triazin (149) weitergeht^[88].

[88] Y. Kodama, J. Soc. org. synth. Chem., Japan 21, 525 (1963).



Mit tertiären Aminen bilden die Isocyaniddichloride salzartige 1:1-Addukte, die meistens recht hygrokopisch sind.

Herrn Dr. H. Holtschmidt danken wir für die Überlassung von Isocyaniddichloriden, die durch Hochtemperatur-Chlorierung zugänglich sind, sowie für anregende Diskussionsbeiträge.

Eingegangen am 9. April 1968 [A 674]

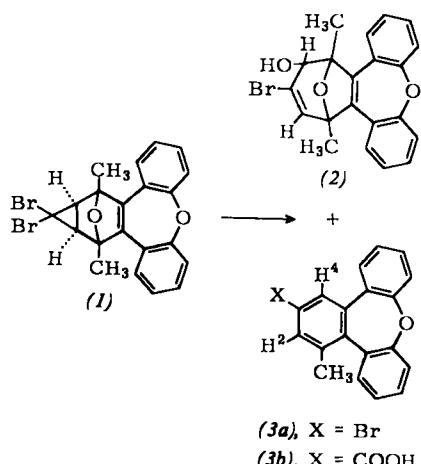
ZUSCHRIFTEN

Ein optisch aktives Tribenzo-oxepin[**]

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

Als Modellsubstanz für Arbeiten über die intramolekulare Beweglichkeit wannenförmiger siebgliedriger Ringe^[1] stellten wir die optisch aktive 1-Methyl-tribenzo-oxepin-3-carbonsäure (3b) her, da Sauerstoff-Heterocyclen häufig vergleichsweise niedrige Energiebarrieren für Umklappvorgänge haben^[2].

Das aus 1,4-Dimethyl-1,4-epoxy-1,4-dihydro-tribenzo-oxepin^[3] mit Bromoform und Kalium-tert.-butanolat in Benzol bei 25 °C zugängliche Dibromcyclopropan-Derivat (1) [31 % Ausbeute nach chromatographischer Abtrennung vom Ausgangsmaterial an Al₂O₃ mit CCl₄ und CHCl₃; Fp = 184–186 °C aus Cyclohexan; ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃)^[4]: τ = 2,5–2,9 (8H), M; τ = 7,53 (2H), S; τ = 8,05 (6H), S] liefert nach 48 Std. Erhitzen mit Silbersulfat im Molverhältnis 1:1,4 in 2 n H₂SO₄/Dioxan (1:2 v/v) auf 100 °C direkt^[5] 1-Methyl-3-brom-tribenzo-oxepin (3a) [33 % Ausbeute; Fp = 114–116 °C aus Cyclohexan; ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃): τ = 2,3–3,0 (10H), M; τ = 7,57 (3H), S] neben dem Cyclopropyl-Allyl-Umlagerungsprodukt (2) (44 % Ausbeute; Fp = 211–212 °C).



(2) wird durch Umkristallisation des Rohproduktes aus CCl₄ isoliert; die Chromatographie der Mutterlaugen an Al₂O₃ mit CCl₄ ergibt reines (3a). Polyphosphorsäure (2,5 Std., 130 °C) führt den Alkohol (2) ebenfalls in (3a) über (30% Ausb.).

Das gleiche Verfahren eignet sich auch zur Darstellung von 1-Methyl-3-brom-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten-9-on [(3a), C=O statt O], das mit LiAlH₄ zum bekannten 1-Methyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten-9-ol reduziert werden kann^[6].

Durch Einwirkung von petrolätherischem n-Butyllithium auf (3a) bei –50 °C in Tetrahydrofuran und anschließende Carboxylierung erhält man die Carbonsäure (3b) (80% Ausbeute; Fp = 220–222 °C aus Benzol), deren Struktur durch Elementaranalyse, IR- und ¹H-NMR-Spektrum [CDCl₃: Carboxylproton bei τ = 0,2; AB-System bei τ = 1,80 und 1,92 mit J_{AB} = 1,8 Hz (H⁴, H²), τ = 2,2–3,0 (8H), M; τ = 7,48 (3H), S] gesichert wurde.

Nach längerem Stehen äquimolarer Mengen (3b) und Brucin in Äthanol/Methanol (1:1:1:2 v/v) kristallisiert in 60-proz. Ausbeute^[7] ein Brucin-Salz aus, das bei 20,5 °C in Aceton schnelle Mutarotation zeigt (t_{1/2} = 200 sec; Änderung der auf t₀ extrapolierten spezifischen Drehung von [α]₄₃₆^{20,5} = +87 ° nach –43 °, c = 0,013 g/ml). Die rechtsdrehende Säure kann durch möglichst rasches Auflösen dieses Salzes in Aceton bei –20 °C und schnelles Fällen mit 2 n HCl gewonnen werden. Lösungen von (+)-(3b) in Aceton racemisieren bei +20,5 °C mit einer Halbwertszeit von 195 sec; nach 105 sec betrug [α]₄₃₆^{20,5} = +135 ° (auf t₀ extrapoliert: [α]₄₃₆^{20,5} = +190 °, c = 0,02 g/ml). Daraus errechnet sich für die Ring-inversion von (3b) eine freie Enthalpie der Aktivierung von ΔG_{20,5}[‡] = 20,8 kcal/mol, d.h. (3b) ist weit beweglicher als vergleichbare Systeme^[1].

Eingegangen am 23. Oktober 1968 [Z 893]

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] W. Tochtermann, C. Franke u. D. Schäfer, Chem. Ber. 101, 3122 (1968).

[2] K. Mislow, M. A. W. Glass, H. B. Hopps, E. Simon u. G. H. Wahl jr., J. Amer. chem. Soc. 86, 1710 (1964); R. K. Harris u. R. A. Spragg, J. chem. Soc. (London) B 1968, 684; dort weitere

Literatur; zur Beweglichkeit von Oxepinen s. E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967); H. Günther, R. Schubart u. E. Vogel, Z. Naturforsch. 22b, 25 (1967).

[3] W. Tochtermann, K. Oppenländer u. M. Nguyen-Duong Hoang, Liebigs Ann. Chem. 701, 117 (1967).

[4] Alle NMR-Spektren mit TMS als internem Standard; Varian A-60.

[5] Zur Diskussion dieser Reaktionsfolge siehe [1].

[6] W. Tochtermann u. D. Schäfer, unveröffentlicht; W. Tochtermann u. K. Stecher, Tetrahedron Letters 1967, 3847.

[7] Hier scheint eine asymmetrische Umwandlung 2. Art vorzuliegen; aus der Mutterlauge des Brucinsalzes wurde schwach rechtsdrehendes (3b) erhalten.

Hydrierung zu (6)^[8], ferner durch Dehydrierung mit Chloranil in Benzol bei 20 °C zu (7)^[8] bewiesen. (3) reagiert bei 20 °C nicht mit Maleinsäureanhydrid, was offensichtlich auf ein verdrilltes 1,3-Cyclohexadiensystem hinweist, das nur in der *trans*-Verbindung enthalten sein kann. (NMR-Spektrum^[6] von (3): schmales Multiplett bei $\tau = 4,28$ (10H), Pseudosingulett bei $\tau = 6,55$ (2H); UV-Maximum^[6] liegt bei 252 nm, $\epsilon = 6000$.)

Die Bildung von (2) und (3) in einem Schritt bei der Photolyse von (1) ist auszuschließen. Sie sind mit größter Wahrscheinlichkeit die Endprodukte einer Folge photolytisch und thermisch ausgelöster elektrocyclischer Reaktionen, die der Woodward-Hoffmann-Regel^[9] gehorchen und die [12]-Annulene als instabile Zwischenstufen einschließen können.

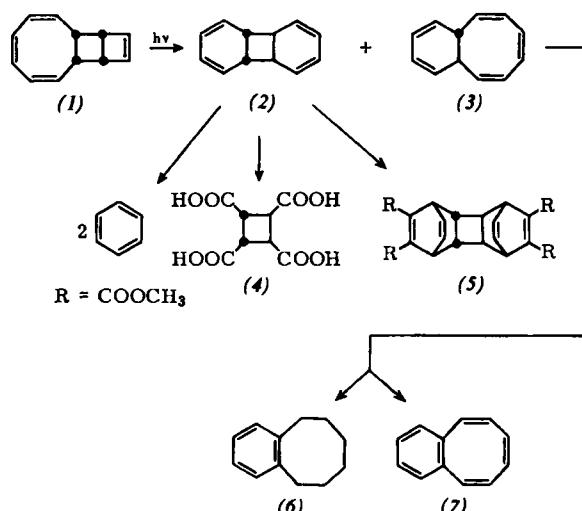
Eingegangen am 28. Oktober 1968 [Z 894]

Zwei neue Valenzisomere des [12]Annulens

Von G. Schröder, W. Martin und H. Rötteler^[*]

Wir berichten über *cis,anti,cis*-Tricyclo[6.4.0.0^{2,7}]dodeca-3,5,9,11-tetraen (dimeres Benzol) (2) und *trans*-Bicyclo[6.4.0]dodeca-2,4,6,9,11-pentaen (trans-4a,10a-Dihydrobenzocycloocten) (3), zwei neue Valenzisomere des [12]Annulens, das noch nicht nachgewiesen werden konnte^[1,2].

Bestrahlte man 2,8 g des leicht zugänglichen *syn*-Tricyclo[8.2.0.0^{2,9}]dodeca-3,5,7,11-tetraens (1)^[3] in 240 ml Äther bei ca. -30 °C 10 Std. mit einer Niederdruck-UV-Lampe, so erhält man ein wenigstens vier Substanzen enthaltendes Gemisch. Nicht umgesetztes (1) (~ 70%) wird daraus zum größten Teil in Tetrahydrofuranlösung durch Zugabe von festem AgBF₄ als kristalliner Komplex abgeschieden. Durch Säulenchromatographie (zuerst an Kieselgel, imprägniert mit 0,7% AgBF₄, anschließend an neutralem Al₂O₃; jeweils mit Pentan als Eluierungsmittel) können (2) (geringere Retentionszeit) und (3) zu 90–95% rein erhalten werden. Unter den angegebenen Bedingungen betragen die Ausbeuten an (2) und (3) [bezogen auf eingesetztes (1)] 9 bzw. 11%^[4].



Das dimere Benzol (2) ist eine bis ca. 15 °C kristalline, farblose, thermolabile Substanz, deren NMR-spektroskopisch bestimmte Halbwertszeit in CCl₄-Lösung bei 40 °C 3½ Std. beträgt. Beim Zerfall entsteht ausschließlich Benzol^[5]. (NMR-Spektrum^[6] von (2): zwei Singulets bei $\tau = 4,4$ (8H) und 6,78 (4H); UV-Spektrum^[6]: $\lambda_{\text{max}} = 266$ nm, $\epsilon = 4100$). Ozonolyse in 90-proz. Essigsäure und Nachoxidation mit Perhydrol führen zur bekannten Tetracarbonsäure (4)^[7]. Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester erhält man das bekannte Diaddukt (5)^[3].

Die Konstitution von (3) wurde durch basische Isomerisierung (Kalium-tert.-butanolat in DMSO) und anschließende

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Schröder, Dr. W. Martin und Dr. H. Rötteler
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe
Richard-Willystätter-Allee

[1] R. Wolovsky u. F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. 87, 5720 (1965).

[2] G. Wilke, Angew. Chem. 69, 397 (1957).

[3] G. Schröder u. W. Martin, Angew. Chem. 78, 117 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 130 (1966).

[4] Die vierte noch nicht identifizierte Substanz – bislang stets durch (3) verunreinigt – zeigt in ihrem NMR-Spektrum u.a. Absorption im aromatischen Bereich.

[5] Der Zerfall gehorcht nicht der Woodward-Hoffmann-Regel für Cycloadditionen [5a] und ist somit wohl diradikalisch zu formulieren. Es ist bemerkenswert, daß das *syn*-2:2-Dimere des Cyclooctatetraen erst bei ca. 100 °C langsam u.a. in 2 Moleküle Cyclooctatetraen zerfällt [5b].

[5a] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 87, 2046 (1965).

[5b] G. Schröder u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 79, 458 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 414 (1967).

[6] Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman-DK-2-Gerät in Cyclohexan, die NMR-Spektren mit einem Varian A 56/60a-Gerät in CCl₄ mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

[7] R. Criegee u. H. Höver, Chem. Ber. 93, 2521 (1960); G. W. Griffin, A. F. Velluro u. K. Furukawa, J. Amer. chem. Soc. 83, 2725 (1961). (4) wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert.

[8] NMR-, IR- und UV-Spektren sowie C,H-Analysen stehen mit (6) bzw. (7) in Einklang. Der Brechungsindex von (6), Fp und IR-Spektrum von (7) stimmen mit den Angaben in [8a] überein.

[8a] R. Huisgen u. W. Rapp, Chem. Ber. 85, 826 (1952); G. Wittig, H. Eggers u. P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958).

[9] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965).

Cycloadditionen von Ketenen an Inamine

Von M. Delaunois und L. Ghosez^[*]

Die *cis*-stereospezifische Bildung von Cyclobutanonen^[1] aus Ketenen mit Olefinen, Dienen und Vinyläthern verläuft als einstufige Mehrzentren-Cycloaddition. Mit Enaminen reagieren Ketene dagegen über ein intermediäres dipolares Produkt^[2].

Wir haben gefunden, daß Ketene mit Inaminen selbst bei tiefen Temperaturen leicht reagieren, offenbar ebenfalls über eine zwitterionische Zwischenstufe^[3].

Die Addition von Diphenylketen (1a) an *N,N*-Diäthylphenyläthinylamin (2a) oder von Bis(*N,N*-Diäthylamino)acetylen (2b) bei -50 °C in ätherischer Lösung führt zur fast quantitativen Bildung des Cyclobutenons (5) bzw. (6). Die Strukturbestimmung beruht auf Infrarot- und Kernresonanzmessungen. Aus Diphenylketen (1a) und *N,N*-Diäthylpropinyl-