

Verhältnis der Kopplungskonstanten im Sinne  $J_{5,6} > J_{6,7}$  erwarten lassen.

[15] M. Karplus, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2870 (1963); H. Conroy, Advan. Org. Chem. 2, 265 (1960).

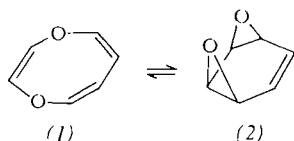
[16] A. C. Cope u. F. A. Hochstein, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2515 (1950).

[17] Die Darstellung von *syn*-Benzoldioxid, einer beständigen farblosen Verbindung vom Fp = 93°C, gelang H. J. Altenbach ausgehend von (9) (noch unveröffentlicht).

## 1,4-Dioxocin — *syn*-Benzoldioxid-Valenztautomerie<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans-Josef Altenbach und Emanuel Vogel<sup>[\*]</sup>

Oxepin und das valenztautomere Benzoloxid befinden sich bei Raumtemperatur in einem schnellen Gleichgewicht, in dem beide Komponenten in vergleichbarer Konzentration vorliegen<sup>[1]</sup>. Beim Übergang von Oxepin in Benzoloxid müssen sich somit die Aufhebung einer C=C-Doppelbindung und die Ausbildung einer Epoxid-C—C-Bindung energetisch annähernd die Waage halten<sup>[2]</sup>. Diese Feststellung impliziert die auf den ersten Blick überraschend erscheinende Möglichkeit, daß 1,4-Dioxocin (1) und *all-cis*-1,4,7-Trioxonin ebenfalls mit nachweisbaren Mengen ihrer Benzoloxid-Valenztautomeren, d. h. *syn*-Benzoldioxid (2) bzw. *syn*-Benzoltrioxid<sup>[3]</sup>, im Gleichgewicht stehen, denn auch bei der Isomerisierung dieser beiden Oxa-annulene entspricht dem Verlust einer Doppelbindung der Gewinn eines Epoxidrings. Wir erbringen hier den Nachweis für die Existenz einer — oberhalb ca. 50°C mobilen — 1,4-Dioxocin—*syn*-Benzoldioxid-Valenztautomerie<sup>[4, 5]</sup>.



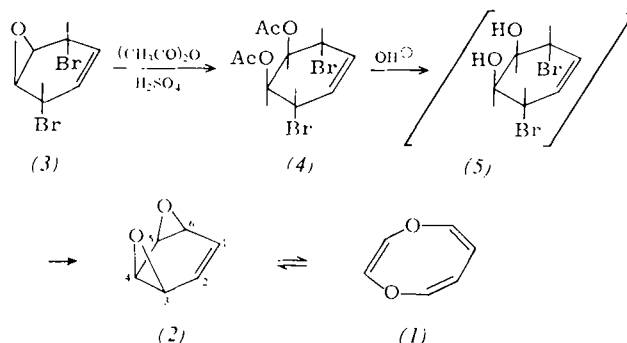
Das in der vorstehenden Mitteilung beschriebene 1,4-Dioxocin (1)<sup>[4]</sup> unterliegt, wie sich NMR-spektroskopisch leicht verfolgen läßt (Abb. 1a, 1b), bei 50–80°C in Benzol (nicht dagegen in CCl<sub>4</sub>) einer geringfügigen Isomerisierung, die sich bei fortdauernder Wärmeeinwirkung bemerkenswerterweise nicht verstärkt. Das Isomerisierungsprodukt ist einheitlich und kann nach destillativer Abtrennung (im Vakuum) des relativ flüchtigen (1) als kristalline Verbindung vom Fp = 93°C (aus Äther/Pentan) isoliert werden. Spektrenvergleich und Mischschmelzpunktsprobe beweisen die Identität des Isomeren mit dem durch eine unabhängige Synthese gewonnenen *syn*-Benzoldioxid (2).

Die Verfügbarkeit des *anti*-1,2-Epoxy-*cis*-3,6-dibrom-4-cyclohexens (3)<sup>[4, 6]</sup> ermutigte uns, die Darstellung des *syn*-Benzoldioxids auf konventionellem Wege über Benzol-bis(bromhydrine) [z. B. (5)] mit der für einen zweimaligen Epoxidringschluß geeigneten Konfiguration zu versuchen.

Wenn es gelänge, den Epoxidring in (3) einer *cis*-Öffnung unter Bildung von (5) [oder Estern von (5)] zu unterwer-

fen, hätte man ein Benzol-bis(bromhydrin) zur Hand, das bei der Einwirkung von Basen (2) liefern sollte.

Die Umsetzung von (3) mit Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure (Raumtemperatur), bei der am ehesten mit einer *cis*-Öffnung des Epoxidrings (Diacetatbildung) gerechnet werden konnte<sup>[7]</sup>, führte in 90-proz. Ausbeute zu einem einheitlichen Diacetat vom Fp = 98°C. Bei dieser Verbindung handelt es sich jedoch offenbar nicht um das erwartete (4).



denn ihr NMR-Spektrum zeigt die Gegenwart von zwei verschiedenen Acetylgruppen an. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß man es mit dem (4) entsprechenden *trans*-Diacetat zu tun hat. Ungeachtet der noch bestehenden Unsicherheit über Struktur<sup>[8]</sup> und Konfiguration des Diacetats vom Fp = 98°C behandelten wir die Verbindung bei Raumtemperatur mit methanolischem Kaliumhydroxid. Dabei entstand in 60-proz. Ausbeute eine nichtphenolische Substanz vom Fp = 93°C mit der Summenformel C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, die aufgrund ihres NMR- und IR-Spektrums als eines der stereoisomeren Benzoldioxide identifiziert wurde.

Das NMR-Spektrum (100 MHz; CDCl<sub>3</sub>) zeigt ein Triplett bei  $\tau = 3.53$  (H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup>) und Multipletts bei  $\tau = 6.29$  (H<sup>4</sup>, H<sup>5</sup>) und 6.61 (H<sup>3</sup>, H<sup>6</sup>). Die Zuordnung der Epoxid-Protonen, nach der den allylischen Protonen H<sup>3</sup> und H<sup>6</sup> das Multiplett bei höherem Feld zukommt, basiert auf Doppelresonanzaufnahmen. Die Einstrahlung bei  $\tau = 6.61$  reduziert die beiden anderen Signalgruppen jeweils zu Singulets, während die bei  $\tau = 6.29$  lediglich das Multiplett bei  $\tau = 6.61$  zu einem Triplett werden läßt. Wird bei  $\tau = 3.53$  eingestrahlt, so vereinfacht sich das Multiplett bei höherem Feld in der Weise, daß es nunmehr zusammen mit dem bei tieferem Feld gelegenen Multiplett ein AA'BB'-System bildet. Durch Analyse des AA'BB'-Systems erhält man für die Epoxid-Protonen die Kopplungskonstanten  $J_{3,4} = 3.52$ ,  $J_{4,6} = 0.43$ ,  $J_{4,5} = 2.83$  und  $J_{3,6} = 0.01$  Hz<sup>[9]</sup>. Eine Wieder-gabe des NMR-Spektrums in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> findet sich in Abbildung 1.

Das IR-Spektrum weist im Bereich von 750 bis 950 cm<sup>-1</sup>, in dem zahlreiche Epoxide absorbieren, zwei ausgeprägte Banden auf; UV-Absorption oberhalb 220 nm ist nicht vorhanden.

Die *syn*-Konfiguration dieses Benzoldioxids folgt aus dem chemischen Befund, daß die Verbindung bei der katalytischen Hydrierung mit Pd/C in Essigester das bekannte *cis*-1,2,3,4-Diepoxy-cyclohexan<sup>[10]</sup> ergibt.

*syn*-Benzoldioxid (2) ist im kristallinen Zustand bei Raumtemperatur einige Zeit haltbar. Wie es das thermische Verhalten des 1,4-Dioxocins erwarten ließ, lagert sich (2) jedoch in Lösung oberhalb 50°C relativ rasch — bis zur Erreichung eines Gleichgewichts in das Valenztautomere mit achtegliedrigem Ring um. Unabhängig davon, von

[\*] Dipl.-Chem. H.-J. Altenbach und Prof. Dr. E. Vogel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

[\*\*] Anmerkung bei der Korrektur (22. Sept. 1972): *anti*-Benzoldioxid, das letzte noch unbekannte Benzoloxid, konnte inzwischen ebenfalls synthetisiert werden [Fp = 58–59°C; NMR (CDCl<sub>3</sub>): Triplett bei  $\tau = 3.9$  sowie Multipletts bei  $\tau = 6.2$  und 6.9]. Die Verbindung entsteht aus 1,2-Epoxy-*trans*-3,6-dibrom-4-cyclohexen durch Reaktion mit Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure und anschließende Behandlung des dabei erhaltenen Diacetats (Fp = 101°C) mit Natriumhydroxid in Äther.

welcher Seite die Gleichgewichtseinstellung erfolgt, liegen (2) und (1) bei 60°C (in Benzol) im Mengenverhältnis von 5:95 nebeneinander vor. Die kinetische Auswertung

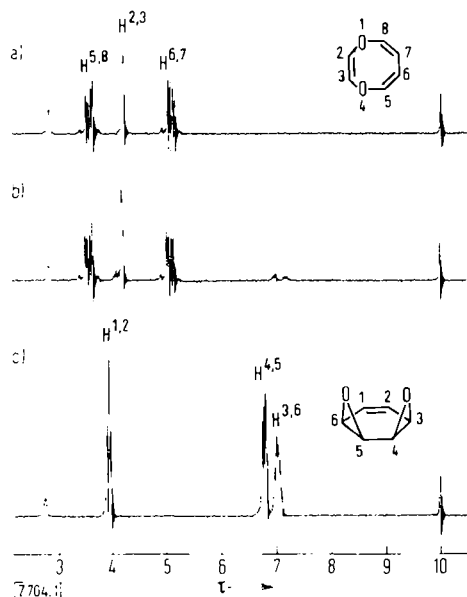
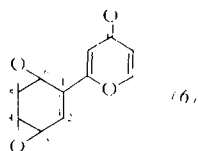


Abb. 1. NMR-Spektren von a) 1,4-Dioxocin (1), b) 1,4-Dioxocin-syn-Benzoldioxid-Gleichgewichtsgemisch (erhalten durch 8-stündiges Erhitzen von (1) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> auf 70°C) und c) syn-Benzoldioxid (2) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (60 MHz; TMS als innerer Standard).

(NMR-spektroskopisch) der syn-Benzoldioxid-1,4-Dioxocin-Valenztautomerie ergab für die Hinreaktion [(2) → (1)] E<sub>a</sub> = 27.0 kcal/mol und A = 7.1 × 10<sup>13</sup> und für die Rückreaktion [(1) → (2)] E<sub>a</sub> = 25.4 kcal/mol und A = 3.2 × 10<sup>11</sup>.

Nachdem die Arenoxide alsbald nach ihrer Synthese<sup>[1]</sup> als Metaboliten des Aromaten-Stoffwechsels<sup>[11]</sup> erkannt worden waren – und neuerdings sogar mit der Carcinogenese in Zusammenhang gebracht werden<sup>[12]</sup> –, verwundert es kaum noch, daß die Natur auch Arendioxide hervorbringen vermag. Kürzlich konnten Borders, Shu und Lancaster<sup>[13]</sup> als Stoffwechselprodukt einer nicht näher bestimmten Pilzart ein Antibiotikum isolieren, für das durch spektroskopische und chemische Untersuchungen Struktur (6) mit einem Benzoldioxid-Ringsystem ermittelt wurde. Die von den Autoren vorgeschlagene anti-Konfigu-



ration der beiden Epoxidringe stützt sich hierbei allein auf die relativ niedrige J<sub>4,5</sub>-Kopplungskonstante von 2.8 Hz (Diederwinkel der betreffenden Protonen bei syn- und anti-Konfiguration: 0 bzw. 50°). Da die entsprechenden Protonen in (2) laut der zuvor erwähnten Analyse ebenfalls eine außergewöhnlich kleine Kopplungskonstante (2.83 Hz) aufweisen<sup>[14]</sup>, scheint uns die Frage, ob in (6) ein syn- oder anti-Benzoldioxid-Derivat vorliegt, noch nicht geklärt.

Eingegangen am 28. Juli 1972 [Z 704]

[1] E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967).

[2] Für die Tatsache, daß das Oxepin-Benzoloxid- und Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht sehr unterschiedliche Lage aufweisen, obwohl dem Epoxidring nach A. S. Pell u. G. Pilcher, Trans. Faraday Soc. 61, 71 (1965), annähernd die gleiche Ringspannung zukommt wie dem Cyclopropanring, steht eine befriedigende Erklärung noch aus.

[3] Die stereoisomeren Benzoltrioxide konnten kürzlich im hiesigen Arbeitskreis synthetisiert werden. Das syn-Isomere [Fp = 242°C; NMR (CD<sub>3</sub>CN): Singulett bei τ = 6.62] entsteht aus (3) durch Kaliumpermanganat-Hydroxylierung und anschließende Behandlung des dabei gebildeten Diols (Fp = 69°C) mit methanolischem Kaliumhydroxid, während das trans-Isomere [Fp = 88°C; NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): enge Multipletts bei τ = 6.96 und 7.17] bei der Thermolyse des Addukts von Singulett-Sauerstoff an Benzoloxid-Oxepin als eines von mehreren Produkten anfällt.

[4] Vgl. die vorstehend beschriebene 1-Brom-syn-benzoldioxid-6-Brom-1,4-dioxocin-Valenztautomerie: E. Vogel, H.-J. Altenbach u. D. Cremer, Angew. Chem. 84, 983 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 10 (1972).

[5] Analoge thermische Gleichgewichte beobachteten jüngst D. Stusche, M. Breuninger u. H. Prinzbach (Helv. Chim. Acta, im Druck) zwischen cis-Monooxa-σ-bishomobenzol-Derivaten und den entsprechenden Oxa-π-bishomobenzol-Verbindungen (Oxacyclooctatrienen). Wir danken Herrn Prof. Prinzbach für diese Information.

[6] Die Struktur dieses 1,2-Epoxy-cis-3,6-dibrom-4-cyclohexens konnte inzwischen aufgrund der Verschiebungseffekte der Protonenresonanzsignale in Gegenwart von Eu(fod)<sub>3</sub> erhärtet werden.

[7] A. S. Y. Chau u. W. P. Cochrane, Chem. Ind. (London) 1970, 1568; dort weitere Literatur über cis-Öffnungen von Epoxiden.

[8] Bei der Zahl der reaktiven Zentren in (3) ist ein anomaler Verlauf der Reaktion mit Essigsäureanhydrid/Schwefelsäure nicht auszuschließen. Eine nähere Untersuchung ist im Gange.

[9] Die Analyse des AA'BB'-Systems verdanken wir Herrn Dipl.-Chem. H. Schmickler.

[10] K. K. Maheshwari, P. de Mayo u. D. Wiegand, J. Can. Chem. 48, 3265 (1970).

[11] B. Witkop, 13. Paul-Karrer-Vorlesung, Experientia 27, 1121 (1971).

[12] P. L. Grover, P. Sims, E. Huberman, H. Marquardt, T. Kuroki u. C. Heidelberger, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 68, 1098 (1971).

[13] D. B. Borders, P. Shu u. J. E. Lancaster, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2540 (1972).

[14] Wie K. Tori, T. Komono u. T. Nakagawa [J. Org. Chem. 29, 1136 (1964)] fanden, ist im 1,2-Epoxy-cyclohexan-System J<sub>vicinal</sub> zwischen einem Epoxid-Proton und dem Proton am benachbarten Kohlenstoffatom für Diederwinkel von 0 bis ca. 50° erheblich kleiner als nach der Karplus-Gleichung zu erwarten ist. Als Ursache für die Abweichung nehmen die Autoren die Elektronegativität des Sauerstoffatoms an. Im Licht dieses Befundes erscheint die für J<sub>4,5</sub> in (2) ermittelte Kopplung von 2.83 Hz plausibel.

### syn-Benzoltrioxid – cis,cis,cis-1,4,7-Trioxa-cyclononatrien-Valenzisomerisierung und anti-Benzoltrioxid<sup>[\*\*]</sup>

Von Emanuel Vogel, Hans-Josef Altenbach und Claus-Dieter Sommerfeld<sup>[\*]</sup>

Eine einfache energetische Betrachtung<sup>[1]</sup> läßt es möglich erscheinen, daß – in Analogie zur Benzoloxid-Oxepin-Valenztautomerie<sup>[2]</sup> – syn-Benzoldioxid und syn-Benzoltrioxid (1) mit vergleichbaren oder zumindest nachweisbaren Mengen ihrer monocyclischen Valenztautomeren,

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. H.-J. Altenbach und cand. chem. C.-D. Sommerfeld  
Institut für Organische Chemie der Universität  
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

[\*\*] Unsere Synthesen von syn- und anti-Benzoltrioxid [(1) bzw. (6)] wurden von E. Vogel am 11. Juli 1972 auf einem von Herrn Prof. H. Prinzbach veranstalteten Seminar in Freiburg erstmals mitgeteilt. Synthesewege, Schmelzpunkte und NMR-Spektren der beiden Verbindungen sind außerdem schon in der voranstehenden Zeitschrift [1] (Eingangsdatum 28. Juli 1972) niedergelegt. Dieser Hinweis erfolgt, da syn-Benzoltrioxid auf dem gleichen Wege im Arbeitskreis von Prof. Prinzbach, Freiburg, erhalten wurde.