

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

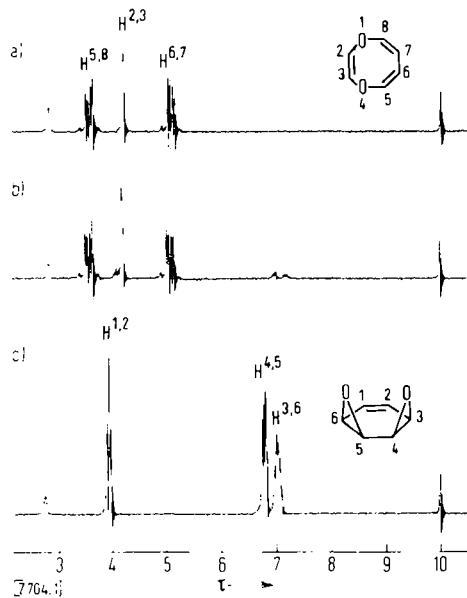
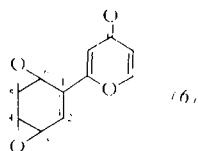


Abb. 1. NMR-Spektren von a) 1,4-Dioxocin (1), b) 1,4-Dioxocin *syn*-Benzoldioxid-Gleichgewichtsgemisch (erhalten durch 8-stündiges Erhitzen von (1) in C₆D₆ auf 70°C) und c) *syn*-Benzoldioxid (2) in C₆D₆ (60 MHz; TMS als innerer Standard).

(NMR-spektroskopisch) der *syn*-Benzoldioxid—1,4-Dioxocin-Valenztautomerie ergab für die Hinreaktion [(2) → (1)] $E_a = 27.0$ kcal/mol und $A = 7.1 \times 10^{13}$ und für die Rückreaktion [(1) → (2)] $E_a = 25.4$ kcal/mol und $A = 3.2 \times 10^{11}$.

Nachdem die Arenoxide alsbald nach ihrer Synthese^[1] als Metaboliten des Aromaten-Stoffwechsels^[11] erkannt worden waren – und neuerdings sogar mit der Carcinogenese in Zusammenhang gebracht werden^[12] –, verwundert es kaum noch, daß die Natur auch Arendioxide hervorbringen vermag. Kürzlich konnten Borders, Shu und Lancaster^[13] 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 $J_{4,5}$ -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^[14], 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 [$F_p = 242^\circ\text{C}$; NMR (CD₃CN): Singulett bei $\tau = 6.62$] entsteht aus (3) durch Kaliumpermanganat-Hydroxylierung und anschließende Behandlung des dabei gebildeten Diols ($F_p = 69^\circ\text{C}$) mit methanolischem Kaliumhydroxid, während das *trans*-Isomere [$F_p = 88^\circ\text{C}$; NMR (C₆D₆): enge Multipletts bei $\tau = 6.96$ 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)₃ 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_{vicinal} 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 $J_{4,5}$ in (2) ermittelte Kopplung von 2.83 Hz plausibel.

syn-Benzoltrioxid – *cis,cis,cis*-1,4,7-Trioxa-cyclononatrien-Valenzisomerisierung und *anti*-Benzoltrioxid^[**]

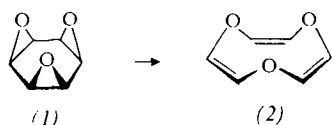
Von Emanuel Vogel, Hans-Josef Altenbach und Claus-Dieter Sommerfeld^[*]

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

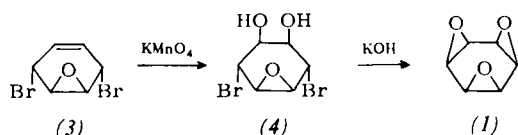
[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. H.-J. Altenbach und cand. chem. C.-D. Sommerfeld
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

[**] 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.

d. h. 1,4-Dioxocin bzw. *cis,cis,cis*-1,4,7-Trioxacyclononatrien (2), im Gleichgewicht stehen. Über die Existenz einer *syn*-Benzoldioxid—1,4-Dioxocin-Valenztautomerie, die erst oberhalb 50°C mobil wird und in der die Benzoloxid-Komponente chemisch und spektroskopisch gerade noch erfassbar ist, haben wir berichtet^[1]. Es ist uns nunmehr gelungen, die thermische Valenzisomerisierung des *syn*-Benzoltrioxids zum *cis,cis,cis*-1,4,7-Trioxacyclononatrien zu verwirklichen, doch fand sich bisher noch kein Anhaltspunkt für die Reversibilität dieser Umlagerung.

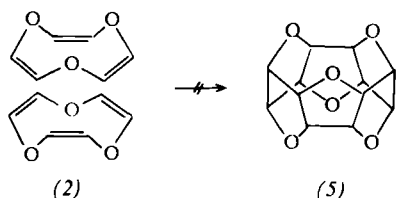


Ein synthetischer Zugang zum *syn*-Benzoltrioxid—*cis,cis,cis*-1,4,7-Trioxacyclononatrien-System schien uns nach den Erfahrungen bei den vorgenannten Systemen am ehesten von der Benzoloxid-Seite her realisierbar. Die naheliegende Epoxidation des *syn*-Benzoldioxids (8) mit Trifluorperessigsäure, bei der die Chance bestand, beide stereoisomeren Benzoltrioxide gleichzeitig zu erhalten, ergab mit hoher Stereoselektivität das *anti*-Isomer (siehe unten). Unsere Versuche zur Präparierung von (1) konzentrierten sich daher auf die Basen-Dehydrohalogenierung von Benzolmonoxid-bis(bromhydrinen) und Benzol-tris(bromhydrinen) mit der für einen zwei- bzw. dreifachen Epoxid-Ringschluß günstigen Konfiguration.



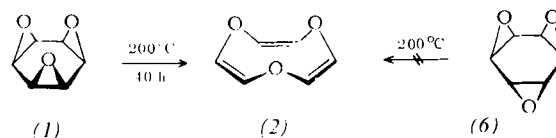
Das bekannte *anti*-1,2-Epoxy-*cis*-3,6-dibrom-4-cyclohexen (3)^[3] liefert bei der Umsetzung mit Kaliumpermanganat in Äthanol/Wasser ein einheitliches *cis*-Glykol (Fp=69°C; Ausb. 60%), bei dem es sich um (4) handeln muß, da die Hydroxylierung von der den Bromatomen abgewandten Seite sterisch eindeutig bevorzugt ist. Im Einklang mit der angenommenen Konfiguration läßt sich (4) durch Behandlung mit methanolischem Kaliumhydroxid bei Raumtemperatur in das gesuchte *syn*-Benzoltrioxid (1) überführen (Ausb. 35 bis 40%), das für eine Verbindung dieser Struktur den bemerkenswert hohen Schmelzpunkt von 242°C besitzt (lange Nadeln aus Acetonitril).

Das NMR-Spektrum (CD₃CN) von (1) zeigt lediglich ein scharfes Singulett bei $\tau=6.62$, wie es der Symmetrie und Epoxid-Struktur der Verbindung entspricht (Abb. 1 a). Für das IR-Spektrum erscheint bezeichnend, daß es bandenärmer ist als das des *anti*-Isomers (6).



Der hohe Schmelzpunkt von (1) gab anfänglich zu der Spekulation Anlaß, daß anstelle des Trioxids das von (2)

abgeleitete Dimer (5), das mit dem NMR-Spektrum ebenfalls zu vereinbaren wäre, vorliegt. An (5) ließen nicht zuletzt die Versuche von Woodward, Fukunaga und Kelley^[4], Triquinacen^[5] zum Dodecahedran zu dimerisieren, denken. Massenspektroskopisch und osmometrisch bestimmtes Molekulargewicht belegen jedoch die Formel C₆H₆O₃.



syn-Benzoltrioxid (1) erfährt, wenn auch erst beim Erhitzen auf 200°C (40 Std.) in Acetonitril (Quarzampulle), die orbitalsymmetrie-erlaubte [$\sigma 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s$]-Cycloreversion^[6] zum *cis,cis,cis*-1,4,7-Trioxacyclononatrien (2) (Ausb. 70% bei 80-proz. Umsatz). Für präparative Zwecke empfiehlt es sich der kurzen Reaktionszeit wegen, die Isomerisierung in der Gasphase (Pyrexrohr) bei 400 bis 500°C durchzuführen (Ausb. 75 bis 85%). (2) fällt als relativ beständige, farblose Verbindung vom Kp=90°C an. In Übereinstimmung mit der postulierten Struktur besteht das NMR-Spektrum (CD₃CN) aus einem Singulett bei $\tau=4.13$ (Abb. 1 b) und findet sich im IR-Spektrum (in Substanz) eine C=C-Valenzschwingungsbande bei 1650 cm⁻¹. Das UV-Spektrum (Cyclohexan) weist Endabsorption auf, die erst bei ca. 290 nm vollständig ausklingt (ϵ zwischen 240 und 290 nm: 260→0).

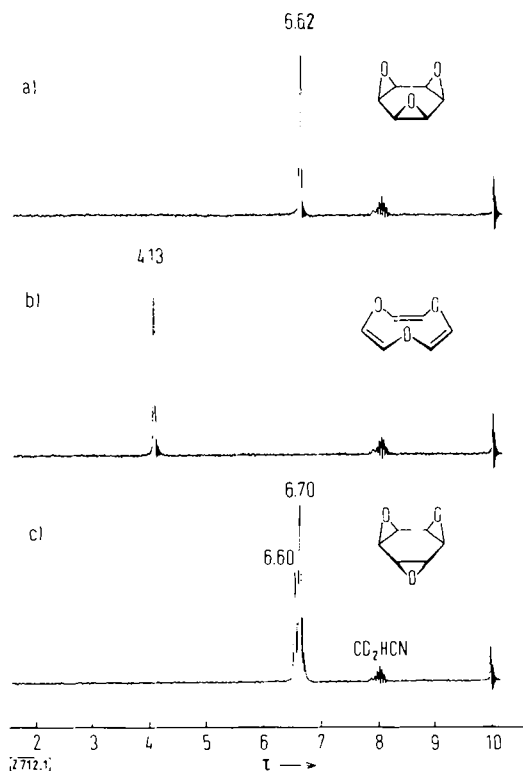
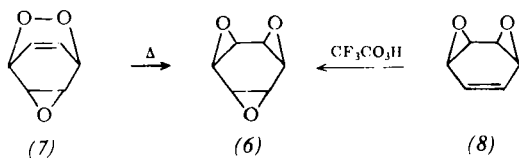


Abb. 1. NMR-Spektren von a) *syn*-Benzoltrioxid (1), b) *cis,cis,cis*-1,4,7-Trioxacyclononatrien (2) und c) *anti*-Benzoltrioxid (6) in CD₃CN (60 MHz; TMS als innerer Standard).

Das *anti*-Benzoltrioxid (6) wurde in die vorliegende Untersuchung einbezogen, da es im Hinblick auf das Interesse an Cycloreversionen *syn-anti*-isomerer Bis- und Trishomobenzol-Verbindungen^[7] wünschenswert schien, die thermische Stabilität von (6) mit der des *syn*-Isomers zu ver-

gleichen. Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln^[6] steht (6) ebenfalls eine symmetrie-erlaubte Cycloreversion zu (2) offen, doch hätte man es in diesem Falle mit einem $[\sigma 2_s \cdots \sigma 2_s + \sigma 2_s]$ -Prozess zu tun, der aus sterischen Gründen eine relativ hohe Aktivierungsenergie erfordern dürfte. (6) sollte daher (1) in seiner Beständigkeit erheblich überreffen, sofern keine Ausweichreaktionen eintreten.



anti-Benzotrioxid (6)^[8] ist durch Thermolyse des Endoperoxids (7)^[9], das bei der durch Methyleneblau sensibilisierten Photooxygenierung^[10, 11] von Benzoloxid-Oxepin in Aceton entsteht, zugänglich. Das Peroxid wird bei diesem Prozess nicht isoliert, sondern unmittelbar umgelagert, indem man die Reaktionslösung nach der Belichtung 3 Std. unter Rückfluß erhitzte. (1) wurde hierbei nicht gefunden, was den Schluß erlaubt, daß die Addition von Singulett-Sauerstoff an Benzoloxid mit hoher Stereoselektivität zu (7) führt. Die Aufarbeitung durch Chromatographie an Kieselgel mit Methylenechlorid lieferte (6) als kristalline Substanz vom Fp=88°C (Nadeln aus Äther/Pentan; Ausb. 11%). (6) wurde außerdem durch Epoxidation von (8) mit Trifluorperessigsäure mit 10% Ausbeute erhalten.

Der Strukturbeweis für (6) stützt sich hauptsächlich auf das NMR-Spektrum (CD₃CN), in dem zwei schmale Multipletts bei $\tau=6.60$ und 6.70 auftreten (Abb. 1 c).

(6) ist wie erwartet thermisch sehr stabil; mehrstündiges Erhitzen auf 200°C und selbst eine Gasphasenpyrolyse bei 400 bis 500°C [wie für (1) beschrieben] -- verändern die Verbindung nicht.

Die Verbindungen (1), (2) und dessen Hydrierungsprodukt, das 1,4,7-Trioxacyclononan, lassen als Kronen-Äther^[12] die Bildung interessanter Metall-Komplexe voraussehen. Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange^[13].

Eingegangen am 24. August 1972 [Z 712]

[1] H.-J. Altenbach u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 84, 985 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Nr. 10 (1972).

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

[3] E. Vogel, H.-J. Altenbach u. D. Cremer, *Angew. Chem.* 84, 983 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, Nr. 10 (1972).

[4] R. B. Woodward, T. Fukunaga u. R. C. Kelley, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 3162 (1964).

[5] Zur Synthese des Triquinacens siehe auch: A. de Meijere, D. Kaufmann u. O. Schallner, *Angew. Chem.* 83, 404 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 417 (1971).

[6] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 101.

[7] H. Prinzbach u. D. Stusche, *Angew. Chem.* 82, 836 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 799 (1970); H. Prinzbach u. D. Stusche, *Helv. Chim. Acta* 54, 755 (1971); H. W. Whitlock Jr. u. P. F. Schatz, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 3837 (1971); D. L. Dalrymple u. S. P. B. Taylor, *ibid.* 93, 7098 (1971).

[8] Das (6) entsprechende *anti*-Trishomobenzol beschrieben jüngst M. Engelhard u. W. Lüttke, *Angew. Chem.* 84, 346 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 310 (1972).

[9] Beispiele für thermische Umlagerungen von Endoperoxiden in Diepoxide finden sich bei: K. H. Schulte-Elte, B. Willhalm u. G. Ohloff,

Angew. Chem. 81, 1045 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 985 (1969); K. K. Maheshwari, P. de Mayo u. D. Wiegand, *J. Can. Chem.* 48, 3265 (1970).

[10] K. Gollnick u. G. O. Schenck in J. Hamer: *1,4-Cycloaddition Reactions*. Academic Press, New York 1967, S. 286.

[11] Die Bestrahlung erfolgte mit einer Natriumdampflampe (Philips 57016 P 50 I, 60 W), um die durch UV-Licht bewirkte Photoisomerisierung des Oxepins zum 2-Oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien zu vermeiden.

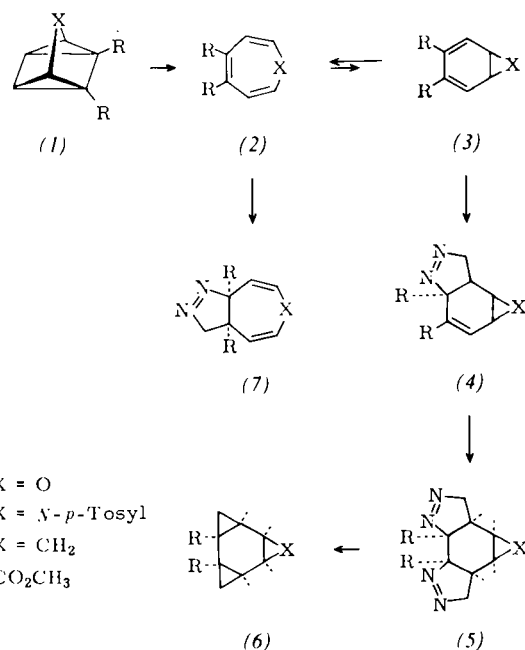
[12] C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* 84, 16 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 16 (1972).

[13] Über die PES-Untersuchungen wird in einer gemeinsamen Arbeit mit Prof. Heilbronner, Basel, und Prof. Prinzbach, Freiburg, berichtet.

trans- σ -Bis- und -Tris-homobenzol-Derivate; Synthese von Cycloheptatrien-3,4-dicarbonsäure-Derivaten^[**]

Von Horst Prinzbach und Reinhard Schwesinger^[*]

Über die Reaktionsfolge (1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) \rightarrow (4) \rightarrow (5) \rightarrow (6) ist die Synthese der ersten, nicht-überbrückten *cis*- σ -Tris-homobenzol-Derivate (6a) und (6b) gelungen^[1]. Dabei kommt den Methoxycarbonyl-Substituenten entscheidende Bedeutung zu. Sie begünstigen die Addition von Diazomethan an die thermodynamisch in der Regel benachteilig-



(a), X = O

(b), X = N-p-Tosyl

(c), X = CH₂

R = CO₂CH₃

ten^[2] bicyclischen Gleichgewichtspartner (3a) und (3b) zu (4a) und (4b) gegenüber der Addition an (2a) und (2b) zu (7a) und (7b).

Am Beispiel des Systems (2c) \rightleftharpoons (3c) sollte die Brauchbarkeit dieses Verfahrens zur Darstellung carbocyclischer *cis*- σ -Tris-homobenzol-Verbindungen untersucht werden. Insbesondere war zu prüfen, ob die beachtlich hohe *cis*-Selektivität auf den Stufen (3) \rightarrow (4) und (4) \rightarrow (5) mit X=CH₂ gewahrt bleibt.

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. R. Schwesinger
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstr. 21

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