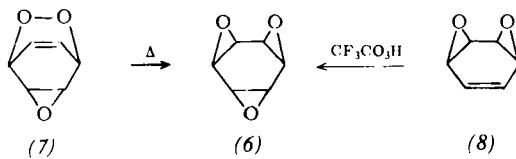


gleichen. Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln^[6] steht (6) ebenfalls eine symmetrie-erlaubte Cycloreversion zu (2) offen, doch hätte man es in diesem Falle mit einem $[\sigma_2, \cdots, \sigma_2 + \sigma_2]$ -Prozess zu tun, der aus sterischen Gründen eine relativ hohe Aktivierungsenergie erfordern dürfte. (6) sollte daher (1) in seiner Beständigkeit erheblich übertreffen, sofern keine Ausweichreaktionen eintreten.



anti-Benzoltrioxid (6)^[8] ist durch Thermolyse des Endoperoxids (7)^[9], das bei der durch Methylenblau 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 Methylenchlorid lieferte (6) als kristalline Substanz vom $\text{Fp} = 88^\circ\text{C}$ (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 (CD_3CN), in dem zwei schmale Multiplets bei $\tau = 6.60$ und 6.70 auftreten (Abb. 1c).

(6) ist wie erwartet thermisch sehr stabil; mehrstündigiges 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-Trioxacyclonan, 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. Kauffmann 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 Orbitalssymmetrie. 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) entspricht *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. Willhahn 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.

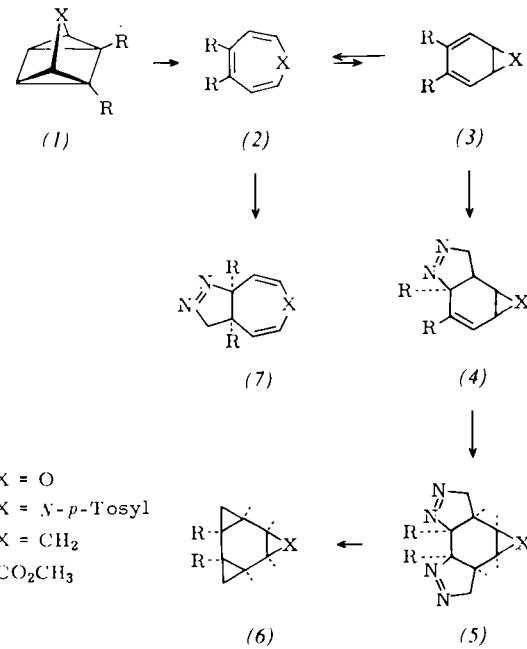
[12] C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, Angew. Chem. 84, 16 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 16 (1972).

[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-



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 $\text{X} = \text{CH}_2$ 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.

Im Gegensatz zu $(2a) \rightleftharpoons (3a)$ sowie $(2b) \rightleftharpoons (3b)$ kann $(2c) \rightleftharpoons (3c)$ nicht durch Thermolyse des Tetracyclus $(1c)$ hergestellt werden^[3]. Wir haben jetzt $(2c) \rightleftharpoons (3c)$ durch thermische Spaltung des aus dem Homobarren-diester (8) ^[4] und dem Cyclopentadienon (9) hergestellten Adduktes (10) mit 60% Ausbeute gewonnen^[5]. Nach bisherigen $^1\text{H-NMR}$ -Messungen an $(2c)$ und seinem Anhydrid $(2d)$ ist der Anteil der bicyclischen Valenztautomerien am Gleichgewicht bei -120°C unterhalb der Nachweisgrenze dieser Methode^[6].

Bei der nach 5 Tagen abgeschlossenen Umsetzung von $(2c)$ mit überschüssigem (ca. 4 Äquivalente) Diazomethan in Äther entsteht ein komplexes Pyrazolengemisch, welches laut NMR-Analyse ca. 20% der Dipyrrolino-Verbindung (12) enthält, sich aber unter mehrfach modifizierten Bedingungen nicht trennen ließ. Das Rohgemisch wurde deshalb direkt photolysiert, chromatographiert, mit Permanaganatlösung behandelt und durch verlustreiche präparative Dünnschicht- und Gaschromatographie getrennt. Mit ca. 2% Gesamtausbeute wurden die *trans*- σ -Bis- und *trans*- σ -Tris-homobenzol-Verbindungen (13) und (14) bzw. (15) isoliert. Sie sind im Gegensatz zu den *cis*-Verbindungen thermisch sehr stabil und gehen bis ca. 250°C die als Synchronreaktionen zwar symmetrieerlaubten, sterisch indes ungünstigen (*cis, trans, trans*-Geometrie in den Produkten) $2\sigma \rightarrow 2\pi$ bzw. $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Isomerisierungen nicht ein. Beurteilt nach dem Auftreten von (11) und (12) lässt sich also auch im carbocyclischen System $(2c) \rightleftharpoons (3c)$ der direkt nicht nachweisbare Norcaradien-diester $(3c)$ durch Diazomethan abfangen. Offensichtlich aber erfolgt die CH_2N_2 -Addition an $(3c)$ und an (11) wenn nicht ausschließlich, so doch weit bevorzugt in *trans*-Stellung zum

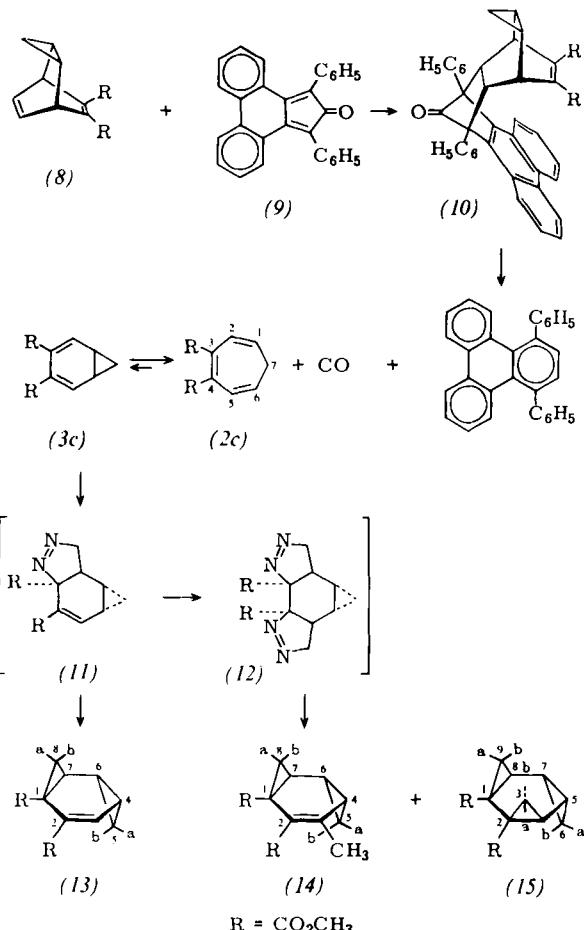


Tabelle 1. UV- und NMR-Daten der Verbindungen $(2c)$, $(2d)$, $(2e)$, $(2f)$, (10) , (12) , (13) , (14) und (15) .

Verb.	UV [a] λ_{max} (nm), (c)	NMR (τ -Werte, Kopplungskonstanten J in Hz)	
$(2c)$	276 207	3.58 (2(5)-H); 4.42 (1(6)-H); 6.24 (OCH_3); 6.69 (7-H)	$J_{1,7} = J_{6,7} = 9.4$; $J_{1,2} = J_{5,6} = 6.8$ [b]
$(2d)$, [f]	293 (3500) 212 (19600)	3.17 (2(5)-H); 4.14 (1(6)-H); 6.29 (7-H)	$J_{1,7} = J_{6,7} = 9.2$; $J_{1,2} = J_{5,6} = 6.8$ [c]
$(2e)$	275 (4800) 211 (17400)	2.76 (2-H); 3.27 (4-H); 3.42 (3-H); 3.71 (5-H); 4.18 (6-H); 6.13 (7-H); 6.28 (OCH_3); 6.47 (OCH_3)	$J_{2,7} = 5.8$; $J_{3,4} = 11.1$; $J_{4,5} = 5.4$; $J_{5,6} = 9.6$; $J_{6,7} = 8.2$ [b]
$(2f)$	268 (4800) 208 (14700)	2.46 (4-H); 3.59 (1-H); 3.73 (5-H); 4.18 (6-H); 6.34 (OCH_3); 6.42 (OCH_3); 7.62 (7-H)	$J_{1,7} = 7.5$; $J_{4,5} = 5.5$; $J_{5,6} = 9.4$; $J_{6,7} = 6.4$ [b]
(10)	284 (11300) 252 (9700) 211 (52000)	1.3–1.7 (M, 3H); 1.9–2.3 (M, 1H); 2.83 (S, 6H); 3.4 (br. S, 2H); 3.9 4.1 (M, 2H) 6.8 8.0 (M, 18H)	[c]
(12) , [e]		5.06 (3a(9a)-H); 5.73 (3b(9b)-H); 6.30 (OCH_3); 7.13 (4(8)-H); 8.9 9.5 (5(7)-H; 6a-H); 9.78 (6b-H)	$J_{3a,4} = J_{8,9a} = \begin{cases} 7.5 \\ 6.3 \end{cases}$ $J_{3b,4} = J_{8,9b} = \begin{cases} 6.3 \\ 7.5 \end{cases}$ $J_{3a,b} = J_{9a,b} = 17.3$ [c]
(13)		3.14 (3-H); 6.55 (OCH_3); 6.65 (OCH_3); 7.93 (8a-H); 8.23 (7-H); 8.89 (6-H); 9.12 (8b-H); 9.2 9.5 (4-H; 5a, b-H)	$J_{3,4} = 3.8$; $J_{6,7} = 0.5$; $J_{7,8a} = 9.0$; $J_{7,8b} = 6.5$; $J_{8a,b} = 3.6$ [c]
(14)	245 (6600)	6.51 (OCH_3); 6.65 (OCH_3); 7.85 (CH_3); 7.94 (8a-H); 8.13 (7-H); 8.75 (6-H); 9.03 (8b-H); 9.18 (5a-H); 9.32 (4-H); 9.47 (5b-H)	$J_{4,5a} = 8.1$; $J_{4,5b} = 4.1$; $J_{4,6} = 7.6$; $J_{5a,b} = 8.2$; $J_{5b,6} = 5.4$; $J_{5a,b} = 2.1$; $J_{6,7} = 1.1$; $J_{7,8a} = 5.8$; $J_{7,8b} = 6.4$; $J_{8a,b} = 3.1$ [d]
(15)	230 Endabsorpt.	6.35 (OCH_3); 8.44 (3a(9a)-H); 8.77 (4(8)-H); 8.94 (5(7)-H); 9.2 (6a-H); 9.44 (3b(9b)-H); 9.79 (6b-H)	$J_{3a,b} = J_{9a,b} = 4.9$; $J_{3a,4} = J_{8,9a} = 8.8$; $J_{3b,4} = J_{8,9b} = 6.1$; $J_{4,5} = J_{7,8} \approx 0.7$; $J_{5,6a} = J_{6a,7} = 8.1$; $J_{5,6b} = J_{6b,7} = 5.4$; $J_{6a,b} = 4.1$ [c]

[a] In Cyclohexan, mit Ausnahme von (10) (Acetonitril).

[b] In CCl_4 .

[c] In CDCl_3 .

[d] In C_6D_6 .

[e] Numerierung der Protonen wie in (15) .

[f] Anhydrid von $(2c)$.

Cyclopropanring. Die im Falle von (3a), (3b), (4a) und (4b) konstatierte *cis*-Selektivität muß folglich auf eine *cis*-dirigierende Wirkung der Hetero-Ringglieder zurückgeführt werden^[1]. Carbocyclische *cis*- σ -Tris-homobenzol-Derivate dürften mithin auf dem Weg (1) → (6) nicht zugänglich sein^[8]. Die Strukturen der neuen Verbindungen wurden durch Folgereaktionen, Elementaranalyse und spektroskopische Daten (Tabelle 1) gesichert. Speziell die für (13), (14) und (15) bestimmten Kopplungsparameter sind in Übereinstimmung mit den an Modellverbindungen gemessenen Größen^[11].

Eingegangen am 9. August 1972 [Z 711 a]

[1] H. Prinzbach u. D. Stusche, Angew. Chem. 82, 836 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 799 (1970); Helv. Chim. Acta 54, 755 (1971); vgl. auch H. W. Whitlock, Jr. u. P. F. Schatz, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3837 (1971). Stabile *cis*- σ -Bis-homobenzol-Verbindungen siehe: D. Stusche, M. Breuninger u. H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta, im Druck.

[2] Es ist noch ungeklärt, ob oder wie weit die Gleichgewichte (2) ⇌ (3) durch die Ester-Reste zugunsten der bicyclischen Strukturen verschoben werden.

[3] H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. 16, 17 (1968).

[4] K. Alder u. G. Jakobs, Chem. Ber. 86, 1528 (1953); M. J. Goldstein u. A. H. Gevirtz, Tetrahedron Lett. 1965, 4413.

[5] Für die Eliminierung der C_2H_2 -Brücke aus (8) erwies sich das Addukt (10) den Addukten von Phenylazid, Diphenylnitrilimin oder Tetrazindicarbonsäure-dimethylester an (8) überlegen. Bei einer unteren Thermolysetemperatur von ca. 200°C läßt sich eine teilweise Isomerisierung von (2c) durch 1,5-H-Verschiebung nicht vermeiden; nach Verseifung des Estergemisches [ca. 60% (2c) neben ca. 30% Cycloheptatrien-1,7-dicarbonsäure-dimethylester (2e) und 8% Cycloheptatrien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (2f)] kann (2c) über sein kristallines Anhydrid (2d) rein isoliert werden.

[6] H. Günther, R. Schwesinger u. H. Prinzbach, unveröffentlicht.

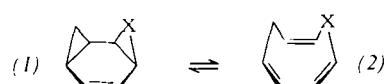
[7] Vgl. S. Winstein u. J. Sonnenberg, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3235 (1961); W. G. Dauben u. G. H. Berezin, 85, 468 (1963).

[8] Weitere Darstellungen von *trans*- σ -Tris-homobenzol-Verbindungen siehe: M. Engelhard u. W. Lütke, Angew. Chem. 84, 346 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 310 (1972); D. L. Dalrymple u. S. P. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 93, 7098 (1971).

cis-Trioxa-tris- σ -homobenzol (*cis*-„Benzol-trioxid“)^[**]

Von Reinhard Schwesinger und Horst Prinzbach^[*]

Mehrfach wurde über die Darstellung von *cis*-Mono- und -tris-homobenzol-Derivaten, (1) bzw. (3), berichtet^[11]. Diese Systeme sind nicht zuletzt wegen der $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung zu (2) bzw. (4) von präparativer Bedeutung.



Diese Arbeiten haben wir ausgedehnt auf die σ -Bis- und -Tris-homobenzol-Verbindungen (5) bis (8) mit zwei bzw. drei gleichen oder verschiedenen dreigliedrigen Heteroringen^[12].

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

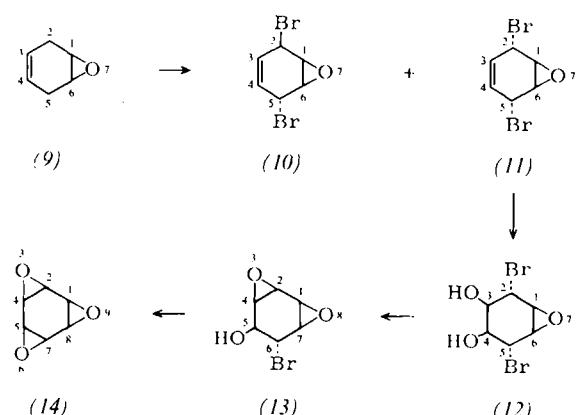
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Synthese des besonders attraktiven *cis*-Trioxa-tris- σ -homobenzols (*cis*-„Benzol-trioxid“; 3,6,9-Trioxa-tetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan) ist uns über die Reaktionsfolge



(X, Y, Z = O, NR, S)

(9) → (11) → (12) → (13) → (14) gelungen^[3]. Die bei der Allylhalogenierung (CCl_4 ; *N*-Bromsuccinimid, Azodiisobutyronitril) von (9)^[5] anfallenden *cis/trans*-Dibromide [isoliert ca. 25% (10), 20% (11)] lassen sich durch Kri-



stallisation trennen. Erwartungsgemäß ist die *cis*-Hydroxylierung von (11) mit Kaliumpermanganat zu (12) sehr viel rascher als die von (10). Die Epoxidbildung mit Natriumglykolat ist praktisch quantitativ, wobei je nach Reaktionsführung neben (14) größere oder kleinere Mengen des Zwischenproduktes (13) isoliert werden können. Das in farblosen Säulen (Aceton) kristallisierende, sehr hoch schmelzende [$F_p = 240^\circ C$ (Zers.)] Trioxid (14) ist thermisch sehr stabil. In Lösung (Hexamethyl-phosphorsäuretriamid, Benzonitril) tritt bis zur beginnenden Zersetzung (ca. $220^\circ C$) keine $3\sigma \rightarrow 3\pi$ -Umwandlung zum 1,4,7-Trioxonin (15) auf.

Der bislang unbekannte Heterocyclo (15) [NMR (CCl_4 ; $30^\circ C$) Singulett bei $\tau = 4.3$; temperaturunabhängig zwi-

