

Die beiden Benzoldioxe (5) und (1) zeigen interessante Reaktionen. Behandelt man (5) z. B. mit ätherischem Diazomethan bei 0°C, so bildet sich relativ rasch ein sterisch einheitliches Pyrazolin (Fp = 67–70°C; Zers.). Dieses liefert bei Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe in Benzol ein Dioxa-tris-homobenzol [Fp = 83–84°C; NMR (CDCl₃): Multipletts bei τ = 6.6 (epoxid. H), 8.65–9.0 (tert. Cyclopropan-H), 9.1–9.4 (*exo*-CH₂-Cyclopropan-H) und 9.5–9.75 (*endo*-CH₂-Cyclopropan-H)], das oberhalb 150°C im Sinne einer [$\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2$]-Cycloreversion quantitativ zum all-*cis*-1,4-Dioxa-2,5,8-cyclononatrien (12) [Kp = 53°C/11 Torr; n_D^{20} = 1.4962; NMR (CDCl₃): Dublett bei τ = 3.8 (5-H, 9-H), Singulett bei τ = 4.2 (2-H, 3-H), Quartett bei τ = 5.1 (6-H, 8-H) und Triplett bei τ = 7.0 (2, 7-H)] isomerisiert. Die kinetische Verfolgung der Umlagerung des Dioxa-tris-homobenzols im Temperaturbereich von 140.5–155.3°C ergab für die Aktivierungsparameter die Werte E_a = 35.5 ± 1.5 kcal/mol und A = 2.2 · 10¹⁴. Die relativ niedrige Aktivierungsenergie dieser Cycloreversion liefert nachträglich den Beweis dafür, daß das Dioxa-tris-homobenzol das all-*syn*-Isomere (11) ist und die Diazomethan-Addition an (5) von der Seite der Epoxidringe her erfolgt.

Analog gelangt man von (1) zum *anti*-Dioxa-tris-homobenzol (13) [Kp = 63–64°C/0.7 Torr; n_D^{20} = 1.5013; NMR (CDCl₃): Multipletts bei τ = 6.4–6.9 (epoxid. H), 8.5–8.95 (tert. Cyclopropan-H) und 9.0–9.4 (CH₂-Cyclopropan-H)], das im Gegensatz zu (11) beim Erhitzen auf 150°C unverändert bleibt.

(12) ist von Interesse, da es sich durch Hydridabstraktion möglicherweise in ein monocyclisches 10π-Carbenium-Ion mit zwei Sauerstoffatomen umwandeln läßt. Versuche, dieses Ion zu generieren, sind im Gange.

Eingegangen am 12. Juni 1973 [Z 868a]

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

[2] a) E. Vogel, H.-J. Altenbach u. D. Cremer, *Angew. Chem.* 84, 983 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 935 (1972); b) H.-J. Altenbach u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 84, 985 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 937 (1972).

[3] Die wesentlichen Eigenschaften von (1) wurden bereits von uns mitgeteilt [2b], doch war damals die Bildungsweise der Verbindung noch undurchsichtig.

[4] Prof. G. A. Berchtold (MIT, Cambridge, USA) unterrichtete uns, daß (1) in seinem Arbeitskreis durch Umsetzung des Addukts von Benzoloxid und Singulett-Sauerstoff mit Phosphiten erhalten wurde.

[5] E. Vogel, H.-J. Altenbach u. C.-D. Sommerfeld, *Angew. Chem.* 84, 986 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 939 (1972).

[6] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 84, 990 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 940 (1972).

[7] C. H. Foster u. G. A. Berchtold, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 7939 (1972).

[8] Über eine interessante Bildungsweise eines *anti*-Benzoltrioxid-Derivats berichteten C. S. Foote, S. Mazur, P. A. Burns u. D. Lerdal, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 586 (1973).

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

[10] A. S. Y. Chau u. W. P. Cochrane, *Chem. Ind. (London)* 1970, 1568.

[11] *c* = *cis*, *t* = *trans*, *r* = Bezugssubstituent.

[12] Die Hydrierungsversuche wurden von Dipl.-Chem. A. Breuer durchgeführt.

[13] R. J. Abraham, H. Gottschalck, H. Paulsen u. W. A. Thomas, *J. Chem. Soc.* 1965, 6268.

[14] Die NMR-Untersuchungen verdanken wir Dipl.-Chem. H. Schmickler.

[15] Auf den hier vorgeschlagenen Bildungsmechanismus von (4) machte uns auch Prof. S. J. Angyal (University New South Wales, Kensington, Australien) aufmerksam.

[16] Unveröffentlichte Versuche mit Dipl.-Chem. C.-D. Sommerfeld.

[17] B. C. Hartman u. B. Rickborn, *J. Org. Chem.* 37, 4246 (1972).

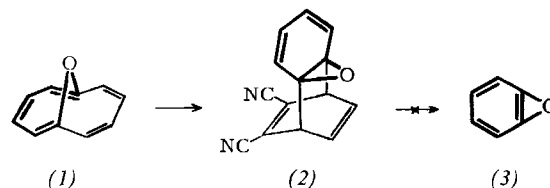
[18] M. Karplus, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 2870 (1963).

[19] K. Tori, T. Komeno u. T. Nakagawa, *J. Org. Chem.* 29, 1136 (1964).

Arenoxid-Arenoxid-Umlagerungen

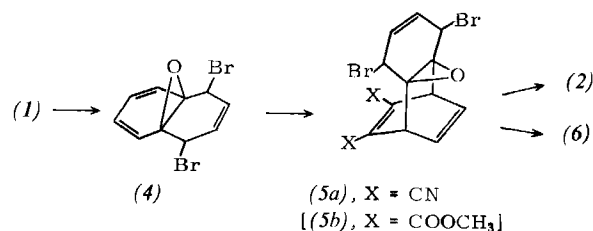
Von Frank-Gerrit Klärner und Emanuel Vogel^[*]

Im Rahmen mechanistischer Studien über den NIH-Shift^[1] unterzogen kürzlich Bruice und Jerina^[2] die von uns beschriebene Isomerisierung des 3a,7a-Indanoxids zum 4-Indanol^[3] einer eingehenden kinetischen Analyse. Wie die Autoren hierbei fanden, tritt bei dieser Reaktion eine als „oxygen walk“ bezeichnete Arenoxid-Arenoxid-Umlagerung in Konkurrenz zur bekannten Dienon-Phenol-Umlagerung. Es ist uns jetzt in völlig anderem Zusammenhang, nämlich bei Versuchen zur Synthese von Arinoxid (Benzoxiren) (3), gelungen, eine Arenoxid-Arenoxid-Umlagerung unmittelbar zu beobachten.



Arinoxid (3) sollte durch Diels-Alder-Reaktion von 1,6-Oxido-[10]annulen (1) mit Dicyanacetylen und nachfolgender Alder-Rickert-Spaltung des dabei zu erwartenden Addukts (2) zugänglich sein^[4].

Die Realisierung dieses Synthesekonzepts stieß bereits in der ersten Stufe auf Schwierigkeiten, da (1) weder mit Dicyanacetylen noch mit anderen Dienophilen Diels-Alder-Reaktionen einging. Es wurde daher versucht, (2) auf dem Umwege über das bekannte Dibromaddukt (4)^[5] von (1) zu gewinnen. (4) nahm schon bei Raumtemperatur ein mol Dicyanacetylen oder Acetylendicarbonsäureester auf, wobei die Addukte (5a) bzw. (5b) [Fp ≈ 190°C (Zers.) für beide Addukte] entstanden. Wurde (5a) anschließend



[*] Dr. F.-G. Klärner und Prof. Dr. E. Vogel
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

bei Raumtemperatur mit Natriumjodid in Aceton behandelt, so bildete sich erwartungsgemäß das gesuchte (2) [Fp=122°C (aus Essigester); Ausb. 53%]. Überraschenderweise war dieses aber von einem Isomeren [Fp=132°C (aus Essigester); Ausb. 25%] begleitet^[6]. Im Falle der Enthaloxygenierung von (5b) wurde gar nur das dem obigen Isomeren entsprechende Produkt [Fp=91–92°C (aus Äther); Ausb. 70%] isoliert.

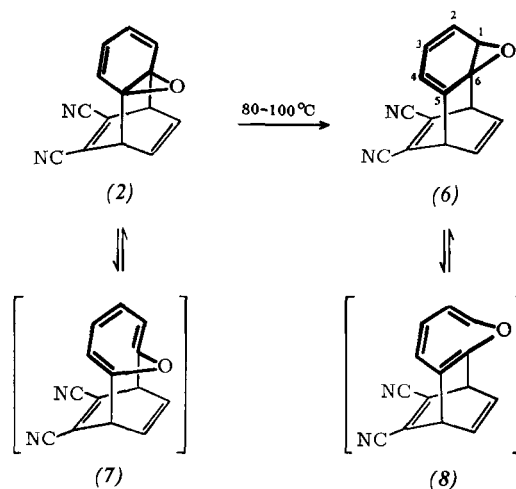
Der Strukturbeweis für (2) stützt sich auf die spektralen Befunde. Das NMR-Spektrum (CDCl₃), das keine Temperaturabhängigkeit erkennen läßt, besteht lediglich aus einem Singulett bei $\tau = 3.57$ (Protonen der konjugierten Doppelbindungen) sowie einem A₂X₂-System bei $\tau = 3.61$ (Protonen der isolierten Doppelbindung) und 5.70 (Brückenkopf-Protonen), wie es der Symmetrie von (2) und von dessen Oxepin-Valenztautomere (7) entspricht. Daß das Arenoxid-Valenztautomere (2) vorliegt, folgt aus dem als degeneriertes A₂B₂-System aufzufassenden Singulett bei $\tau = 3.57$; Singulett ähnlicher Lage beobachtet man nämlich für die Arenoxid-Protonen von (4) und 9,10-Tetralinoxid^[5]. Darüber hinaus ist das UV-Spektrum mit einem Maximum bei 250 nm ($\epsilon = 7270$) in Dioxan nur mit der Arenoxid-Form vereinbar^[3]. Für die Unterdrückung des Arenoxid-Oxepin-Gleichgewichts bei (2) ist ähnlich wie bei (4) und 9,10-Tetralinoxid der Klammer-Effekt der 1,6-Brücke verantwortlich zu machen.

Beim isomeren Dehalogenierungsprodukt vom Fp=132°C kann es sich nach dem IR-Spektrum weder um ein Phenol noch um ein Keton handeln. IR-Banden bei 805, 865 und 880 cm⁻¹ sowie vor allem ein UV-Maximum bei 253 nm ($\epsilon = 8080$) in Dioxan machen wahrscheinlich, daß man es wie bei (2) mit einem fixierten Arenoxid zu tun hat. Gestützt auf diese Befunde läßt sich das NMR-Spektrum (100 MHz; CDCl₃) der Verbindung eindeutig im Sinne der Struktur (6) interpretieren. Die Zuordnung, die durch Entkopplungsexperimente vorgenommen wurde, ist wie folgt: Multiplett bei $\tau = 3.30$ (Protonen der isolierten Doppelbindung), Multiplett bei $\tau = 3.55$ –3.83 (Protonen der konjugierten Doppelbindungen)^[7], Quartett bei $\tau = 5.25$ und 6.15 (Brückenkopf-Protonen) und Quartett bei $\tau = 5.70$ (Epoxid-Proton). Das NMR-Spektrum von (6) bleibt bis 120°C, der Beständigkeitsgrenze der Verbindung, unverändert, woraus hervorgeht, daß das Arenoxid nicht mit einer signifikanten Konzentration seines Oxepin-Valenztautomeren (8) im Gleichgewicht steht. Für eine mögliche Isomerisierung von (6) durch Umlappen des Epoxidrings, in der sich die intermediäre Bildung von (8) manifestieren würde, liegen bisher keine Anhaltspunkte vor. Oberhalb 120°C lagert sich (6) in das erwartete Phenol [Fp=177°C (Zers.); OH-Gruppe in α -Stellung zum anellierten Bicyclus] um, das man auch durch Behandeln von (2) oder (6) mit Lewis-Säuren erhält.

Wie hier eingeräumt werden muß, gestatten es die Spektren nicht, zwischen (6) und seinem Stereoisomeren mit invertiertem Epoxidring zweifelsfrei zu unterscheiden. Für den unwahrscheinlichen Fall, daß (6) bereits unter Bildungsbedingungen einer praktisch irreversiblen Epoxidring-Inversion unterliegt, wäre die diesem Arenoxid zugeschriebene Konfiguration zu revidieren.

Der Grund, weshalb bei (6) das Arenoxid-Oxepin-Gleichgewicht nicht zum Zuge kommt, ist offensichtlich darin zu suchen, daß das Oxepin-Valenztautomere (8) eine relativ gespannte Barrelen-Teilstruktur enthält. Nach Turner^[8] weist Barrelen für die erste Doppelbindung eine um 9 kcal/mol höhere Hydrierungswärme auf als für die beiden verbleibenden Doppelbindungen, was als Maß für die Destabilisierung dieses Moleküls anzusehen ist. Ohne

Zweifel ist daher das „Dihydrobarrelen“ (6), obwohl es eine die Spannung erhöhende exocyclische Doppelbindung besitzt, um einige kcal/mol energieärmer als (8)^[9]. Eine solche Energiedifferenz ist mehr als ausreichend, um die Arenoxid-Form (6) völlig einzufrieren.



Die Thermolyse von (2) führte wider Erwarten nicht zur Freisetzung der C₆H₄O-Spezies (3) durch Alder-Rickert-Spaltung. Der angestrebte Spaltungsprozeß wurde vielmehr durch eine schon bei 80–100°C eintretende quantitative Arenoxid-Arenoxid-Isomerisierung zu (6) unterlaufen. Die kinetische Verfolgung dieser Umlagerung in Aceton (NMR-spektroskopisch) ergab bei 80°C eine Halbwertszeit von 343 min; die im gleichen Solvens zwischen 80 und 110°C ermittelten Aktivierungsparameter betragen $E_a = 28.2 \pm 0.8$ kcal/mol und $A = 10^{13.0}$. Eine signifikante Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Natur des Solvens wurde nicht festgestellt; der für $k_{CD_3CN}/k_{C_6D_6}$ gefundene Faktor von 3 entspricht den Verhältnissen bei Diels-Alder-Reaktionen^[10]. Letzterer Befund schließt aus, daß eine dipolare Zwischenstufe im Spiel ist. Die Isomerisierung von (2) zu (6) ist als suprafaciale 1,5-sigmatrope Verschiebung symmetrie-erlaubt^[11]. Es liegt nahe, die Reaktion als ein Pendant zur Berson-Willcott-Umlagerung^[12] von Cycloheptatrien-Norcaradien-Systemen aufzufassen. Die stereochemische Konsequenz eines synchronen Reaktionsablaufs – die Erhaltung der Konfiguration der wandernden Gruppe – entzieht sich jedoch im vorliegenden Falle dem experimentellen Nachweis^[13].

Eine Arenoxid-Arenoxid-Umlagerung, wenn auch in verkappter Form, ist uns bereits früher bei der Thermolyse des 1,6-Oxido-[10]annulens (1), die bei 180°C in Cyclohexan (Halbwertszeit ca. 13 h) nahezu einheitlich zum 1-Benzoxepin führt^[14], begegnet. Wir nehmen an, daß eine thermische Arenoxid-Arenoxid-Umlagerung auch beim Benzoloxid selbst realisierbar ist, sofern es gelingt, die katalytischen Einflüssen unterliegende Aromatisierung zum Phenol zu unterdrücken. Versuche, die in diesem Falle entartete Umlagerung durch Isotopen-Markierung nachzuweisen, sind im Gange.

Eingegangen am 12. Juni 1973 [Z 868b]

[1] G. Guroff, J. W. Daly, D. M. Jerina, J. Renson, B. Witkop u. S. Udenfriend, *Science* 157, 1524 (1967); J. W. Daly, D. M. Jerina u. B. Witkop, *Experientia* 28, 1129 (1972).

[2] P. Y. Bruice, G. J. Kasperek, T. C. Bruce, H. Yagi u. D. M. Jerina, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 1673 (1973).

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

[4] Als Vorbild für diesen Reaktionsweg diente die Synthese des Benzocyclopropens aus dem Diels-Alder-Addukt von Dicyanacetylen und 1,6-Methano-[10]annulen (E. Vogel, W. Grimme u. S. Korte, Tetrahedron Lett. 1965, 3625).

[5] E. Vogel, W. A. Böll u. M. Biskup, Tetrahedron Lett. 1966, 1569.

[6] Das Isomere kann nicht durch nachträgliche Umlagerung von (2) entstanden sein, denn (2) ist unter den genannten Reaktionsbedingungen beständig.

[7] Die Entkopplung dieses Multipletts durch Einstrahlung mit der Frequenz des Epoxid-Protons ergibt ein ABC-System, dessen Kopplungskonstanten ($J_{2,3}=9.4$, $J_{2,4}=0.6$ und $J_{3,4}=6.1$ Hz) Werte aufweisen, wie sie bei Vorliegen einer 1,3-Cyclohexadien-Teilstruktur zu erwarten sind.

[8] R. B. Turner, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3586 (1964).

[9] Vgl. hierzu die basenkatalysierte Isomerisierung von 3-Methyl-2,5-norbornadien-2-carbonsäure zur 3-Methylen-5-norbornen-2-carbonsäure, für die die Spannung im Norbornadien-System als die treibende Kraft anzusehen ist (E. R. H. Jones, G. H. Mansfield u. M. C. Whiting, J. Chem. Soc. 1956, 4073).

[10] J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 16 (1967).

[11] R. B. Woodward u. R. Hoffmann; Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 132.

[12] J. A. Berson, Accounts Chem. Res. 1, 152 (1968).

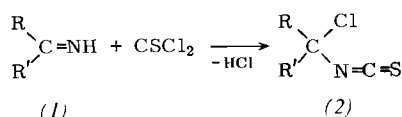
[13] Über eine photochemisch induzierte Arenoxid-Arenoxid-Isomerisierung, die Umwandlung von 9,10-Epoxy-9,10-dihydrophenanthren in Dibenz[b,d]oxepin, für die bei synchronem Verlauf eine Inversion am wandernden Sauerstoffatom zu fordern ist, berichteten N. E. Brightwell u. G. W. Griffin, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 37.

[14] Unveröffentlichte Versuche.

α -Chloralkyl- und α -Alkenyl-isothiocyanate

Von W. I. Gorbatenko, W. A. Bondar und L. I. Samaraj[*]

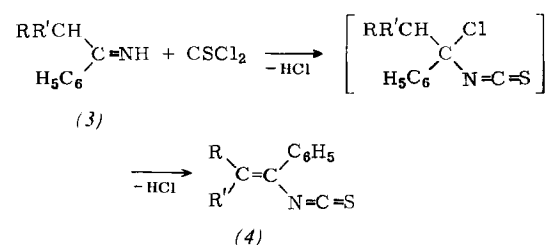
Wir fanden^[1], daß die kein β -Wasserstoffatom enthaltenen Ketimine (1) mit Thiophosgen (100–110°C, in Toluol) zu α -Chloralkyl-isothiocyanaten (2) reagieren (vgl.^[2]).



Verb. R	R'	Ausb. Kp [%] [°C/Torr]	n_D^{20}	d_4^{20}	ν_{NCS} [cm ⁻¹]
(2a) C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	39 115/15	1.5230	1.0648	2070
(2b) C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	50 98/0.06	1.5778	1.1378	2040
(2c) C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	82 135/0.07	1.6380	1.2314	2020
(2d) α -C ₁₀ H ₇	α -C ₁₀ H ₇	81 [a]	—	—	2010

[a] $F_p=104\text{--}105^\circ\text{C}$.

Unter den gleichen Bedingungen erhält man aus den Ketiminen (3) und Thiophosgen dagegen die α -Alkenyl-isothiocyanate (4). Dabei bilden sich als Zwischenstufen wahrscheinlich α -Chloralkyl-isothiocyanate.



[*] Dr. W. I. Gorbatenko, Dr. W. A. Bondar und Dr. Sc. L. I. Samaraj
Institut für Organische Chemie der Ukrainischen Akademie der Wissenschaften
Kiev – 94 (UdSSR)

Verb. R	R'	Ausb. Kp [%] [°C/Torr]	n_D^{20}	d_4^{20}	ν_{NCS} [cm ⁻¹]
(4a) CH ₃	CH ₃	73 65/0.1	1.6120	1.0820	2120
(4b) H	n-C ₃ H ₇	62 92/0.1	1.6000	1.0660	2100
(4c) H	i-C ₃ H ₇	77 85/0.1	1.6018	1.0421	2100

Die Verbindungen (2) und (4) sind sehr reaktionsfähig. Als Reaktionspartner haben wir bis jetzt Chlor, Wasser, Alkohole, Amine, Natriumazid, Phosphite und Dithiophosphorsäureester verwendet. Die IR-Spektren der Verbindungen (2) und (4) stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

Arbeitsvorschrift:

In eine eisgekühlte Lösung von 0.05 mol Thiophosgen in 50 ml trockenem Toluol tropft man unter Rühren 0.05 mol (1) oder (3) in 50 ml Toluol. Dabei scheidet sich ein Niederschlag ab. Man kocht die Mischung 2–3 h; wenn der Niederschlag nicht in Lösung geht, wird er abfiltriert. Man zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und destilliert (2) bzw. (4).

Eingegangen am 14. Juni 1973 [Z 870]

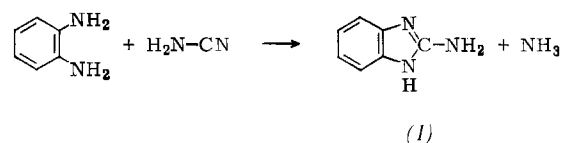
[1] W. A. Bondar, W. I. Gorbatenko u. L. I. Samaraj, UdSSR-Pat. 366 191 (1972).

[2] L. I. Samaraj, O. W. Wischniewskij u. G. I. Derkatsch, Angew. Chem. 80, 620 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 621 (1968); Chem. Ber. 102, 2972 (1969); Zh. Org. Khim. 6, 468 (1970).

Neue, einfache Synthese von 2-Aminobenzimidazol

Von Stefan Weiss, Horst Michaud, Horst Prietzel und Helmut Krommer[*]

2-Aminobenzimidazol (1) ist ein wichtiger Grundkörper beispielsweise von Pestiziden. Es kann bekanntlich durch Ringschluß von *o*-Phenylendiamin mit Bromcyan erhalten werden^[1]. Dieses Verfahren ist jedoch für die Technik wenig geeignet. Uns ist es gelungen, (1) durch Umsetzung von *o*-Phenylendiamin mit technisch leicht zugänglichem Cyanamid in nahezu quantitativer Ausbeute und vorzüglicher Reinheit herzustellen^[2].



Arbeitsvorschrift:

In eine siedende Lösung von 54.1 g (0.50 mol) *o*-Phenylendiamin in 0.50 mol konz. Salzsäure läßt man 23.1 g (0.55 mol) Cyanamid als 50-proz. wäßrige Lösung während 20 min eintropfen und hält das Reaktionsgemisch 1 h bei 100°C. Nach Zugabe von 0.52 mol 50-proz. Natronlauge wird unter Rückfluß erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung praktisch beendet ist. Der Niederschlag von 2-Aminobenzimidazol (1) wird isoliert, mit Wasser chloridfrei ge-

[*] Dr. S. Weiss, Dr. H. Michaud, Dr. H. Prietzel und H. Krommer
Forschungsabteilung
Süddeutsche Kalkstickstoff-Werke AG
8223 Trostberg, Postfach 1150/1160