

sung und anschließend mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert. Mit 20–50 % Aceton/Hexan erhält man 289.5 g eines Gemisches aus 6α -Fluor- 11β , 20α - und 6α -Fluor- 11β , 20β -dihydroxy- 16α -methyl-3-oxo-1,4-pregnadien-21-säure-butylester (*2c*). b) 275 g (*2c*) werden in 21 Dichlormethan 3 h mit 3.0 kg Mangan(IV)-oxid kräftig gerührt. Man filtriert, engt das Filtrat ein und chromatographiert den Rückstand mit Hexan/Aceton/Dichlormethan an Kieselgel. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Hexan erhält man 112.0 g 6α -Fluor- 11β -hydroxy- 16α -methyl-3,20-dioxo-1,4-pregnadien-21-säure-butylester (*3c*).

Verfahren B:

5.0 g (*3c*) werden in 300 ml n-Propanol mit 250 mg Kaliumtert.-butanolat 1 h unter Argon unter Rückfluß erhitzt. Das Produkt wird mit 1 proz. Essigsäure gefällt, abgesaugt, getrocknet und aus Aceton/Hexan umkristallisiert. Man erhält 2.07 g 6α -Fluor- 11β -hydroxy- 16α -methyl-3,20-dioxo-1,4-pregnadien-21-säure-propylester (*3g*).

Verfahren C:

a) Man löst 1.0 g (*1*) in 125 ml Methanol und fügt eine Lösung von 250 mg Kupfer(II)-acetat in 125 ml Methanol hinzu. Die Mischung wird 15 min bei Raumtemperatur unter Durchleiten von Luft gerührt. Man verdünnt mit Dichlormethan, wäscht mit 5 proz. Ammoniumchlorid-Lösung und Wasser, trocknet über Natriumsulfat und verdampft das Lösungsmittel im Vakuum. Ausbeute: 1.05 g 6α -Fluor- 11β -hydroxy- 16α -methyl-3,20-dioxo-1,4-pregnadien-21-al (*4*). b) Der Aldehyd (*4*) in 20 ml Methanol wird mit 1 g Kaliumcyanid, 1 ml konz. Essigsäure und 10 g Mangan(IV)-oxid 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert, verdünnt das Filtrat mit Dichlormethan, wäscht mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und dampft im Vakuum zur Trockne. Der Rückstand wird an Kieselgel chromatographiert. Mit 18–22 % Aceton/Hexan erhält man, nach dem Umkristallisieren aus Aceton/Hexan, 525 mg 6α -Fluor- 11β -hydroxy- 16α -methyl-3,20-dioxo-1,4-pregnadien-21-säure-methylester (*3b*).

Eingegangen am 7. Oktober 1974. [Z 120].

CAS-Registry-Nummern:

(*1*): 152-97-6 / (20α -OH)-(*2c*): 41767-27-5 / (20β -OH)-(*2c*): 41767-28-6 / (*3a*): 33124-50-4 / (*3b*): 41767-25-3 / (*3c*): 41767-29-7 / (*3d*): 50681-46-4 / (*3e*): 50681-47-5 / (*3f*): 50681-53-3 / (*3g*): 52092-84-9 / (*3h*): 50681-45-3 / (*4*): 53733-52-1 / (*5a*): 50-22-6 / (*5b*): 857-19-2 / (*5c*): 387-73-5 / (*5d*): 13479-38-4 / (*5e*): 57-86-3 / (*5f*): 382-67-2 / (*5g*): 2607-06-9 / (*5h*): 4828-27-7 / (*6a*): 53746-43-3 / (*6b*): 53746-44-4 / (*6c*): 53733-47-4 / (*6d*): 53733-50-9 /

(*6e*): 53733-51-0 / (*6f*): 53733-49-6 / (*6g*): 50681-70-4 / (*6h*): 50681-50-0.

- [1] G. Raspé, K. Kieslich u. U. Kerb, Arzneim.-Forsch. 14, 450 (1964).
- [2] A. Doménico, H. Gibian, U. Kerb, K. Kieslich, M. Kramer, F. Neumann u. G. Raspé, Arzneim.-Forsch. 15, 46 (1965).
- [3] E. Gerhards, B. Nieuweboer, G. Schulz u. H. Gibian, Acta Endocrinol. 68, 98 (1971).
- [4] M. L. Lewbart u. V. R. Mattox, J. Org. Chem. 28, 1779 (1963).
- [5] E. J. Corey, N. W. Gilman u. B. E. Ganem, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5616 (1968).

σ -Komplexe bei der Acylierung und Sulfonylierung von 1,3,5-Tripyrrololidinobenzol – Darstellung, Reaktionen und Struktur^[1]

Von Peter Menzel und Franz Effenberger^[*]

Bei der Acylierung von Arenen wurden σ -Komplex-Zwischenstufen (Wheland-Zwischenverbindungen) nur im Fall der Reaktion von Alkylenzolen mit Formylfluorid/Bortrifluorid erwähnt^[2], in neueren spektroskopischen Arbeiten jedoch nicht mehr^[3]; bei der Sulfonylierung persubstituierter Benzole konnten σ -Komplex-Zwischenstufen NMR-spektroskopisch gesichert werden^[4]. Die Isolierung solcher Komplexe gelang bei der Protonierung^[5], Alkylierung^[6] und Halogenierung^[7] der extrem elektronenreichen 1,3,5-Triaminobenzole; wir berichten hier über vergleichbare Untersuchungen bei der Acylierung und Sulfonylierung.

Versetzt man 1,3,5-Tripyrrololidinobenzol (*1*) in wasserfreiem Dichlormethan bei 0 °C mit Acetyl- oder Benzoylchlorid, so

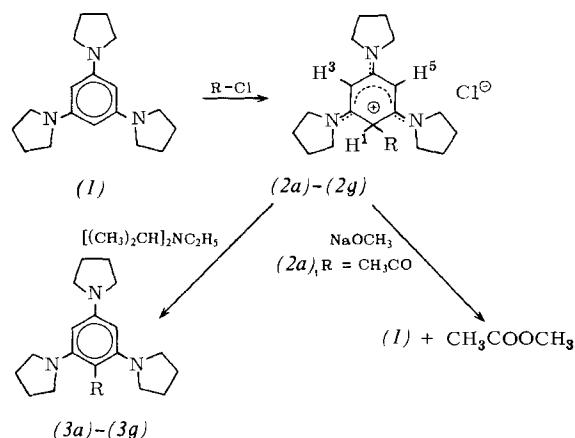


Tabelle 1. Dargestellte σ -Komplexe (*2*).

R	¹ H-NMR, δ [ppm] [a]	IR [cm^{-1}] [b]	
	H ¹	H ^{3,5}	C≡N und C=C
(<i>2a</i>) CH ₃ CO	4.86	5.07	1610; 1520; 1435
(<i>2b</i>) C ₆ H ₅ CO	6.49	4.92	1615; 1523; 1430
(<i>2c</i>) CH ₃ SO ₂	5.66	5.00	
(<i>2d</i>) p-CH ₃ -C ₆ H ₄ SO ₂	5.55	4.63	1620; 1540; 1430
(<i>2e</i>) 9-Anthryl-SO ₂	5.75	3.84	1620; 1540; 1430
(<i>2f</i>) 1-Naphthyl-SO ₂	5.66	4.21	1620; 1545; 1427
(<i>2g</i>) 2-Methyl-1-naphthyl-SO ₂	5.58	{ 4.59 3.93 }	1620; 1545; 1425

[a] TMS als interner Standard, 0.1 M in CDCl₃, 30 °C.

[b] KBr-Preßling – diese drei intensiven Banden sind charakteristisch für σ -Komplexe von 1,3,5-Triaminobenzolen [9].

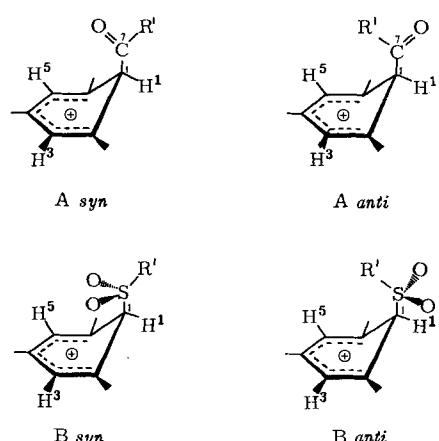
[*] Dr. P. Menzel und Prof. Dr. F. Effenberger
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

entstehen gelbbraune Lösungen, aus denen mit Äther die orangegelben σ -Komplexe (2a) bzw. (2b) ausgefällt werden können. Bei der Sulfonylierung von (1) mit Tosylchlorid läßt sich unter vergleichbaren Bedingungen (2d) isolieren, während das bei der Umsetzung mit Mesylchlorid gebildete (2c) nur NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann (Reaktion in CDCl_3). Die Verbindungen (2e), (2f) und (2g), die Aussagen zur Konformation der Wheland-Zwischenverbindungen^[8] ermöglichen, werden analog zu (2c) dargestellt (Tabelle 1).

Bis auf (2c) sind die σ -Komplexe (2) bei Raumtemperatur längere Zeit stabil. Das Chlorid-Ion läßt sich mit AgClO_4 oder AgBF_4 austauschen.

Mit N,N -Diisopropyl-äthylamin gelingt die Deprotonierung von (2) zu (3); von Natriummethanolat wird nur (2a) nicht deprotoniert, sondern die Acetylgruppe abgespalten.

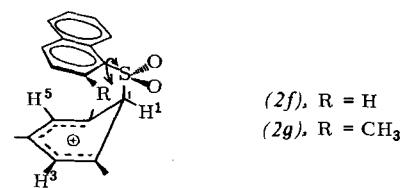
Für die σ -Komplexe vom Typ (2) mit $R = \text{CH}_3$ und $R = \text{Br}$ ist eine Winkelung des Cyclohexadienyliumrings durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert^[10]. Wenn (2a)–(2g) ebenfalls nichtplanar sind, können sie aus sterischen Gründen nur in zwei extremen Konformationen (*syn* oder *anti*) vorliegen, die bei eingeschränkter Rotation um die C^1-C^7 - oder C^1-S -Bindung NMR-spektroskopisch unterscheidbar sein sollten. Die NMR-Signale zeigen über einen weiten Temperaturbereich keine signifikante Änderung, die auf eine Rotation oder eine Änderung des Rotationsverhaltens hinweisen würde.



Bei den Acyl- σ -Komplexen (2a) und (2b) stimmen die Signale der olefinischen Protonen $H^{3,5}$ annähernd überein, während H^1 in (2b) gegenüber (2a) um 1.63 ppm nach niedrigerem Feld verschoben ist (Tabelle 1). Daher müssen die Acyl- σ -Komplexe in der *syn*-Konformation (A *syn*) vorliegen, die allein eine so starke Beeinflussung von H^1 durch das paramagnetische Anisotropiefeld des Phenylkerns zuläßt.

Die analogen Sulfonyl- σ -Komplexe (2c) und (2d) weisen dagegen unterschiedliche Resonanzen für $H^{3,5}$ und nahezu die gleiche Resonanz für H^1 auf; somit ist die *anti*-Konformation (B *anti*) anzunehmen. In dieser Anordnung kommen bei (2d) die olefinischen Protonen in den Bereich diamagnetischer Abschirmung durch den Tolytring, womit sich die Verschiebung nach höherem Feld gegenüber (2c) erklären ließe. Wenn diese Deutung zutrifft, sollte ein Anthracensulfonylkomplex den Effekt wesentlich ausgeprägter zeigen; tatsächlich erscheint das $H^{3,5}$ -Signal bei (2e) nochmals um 0.8 ppm nach höherem Feld verschoben, während das H^1 -Signal etwas nach niedrigerem Feld wandert. Für die Naphthalinsulfonylverbindung (2f), bei der nur ein Proton durch den anellierten Benzolring zusätzlich abgeschirmt wird, sind für H^3 und H^5

zwei Signale zu erwarten, die wie in (2d) und (2e) liegen. Gefunden wird jedoch nur ein Singulett mittlerer Lage, was auf einer raschen Klappbewegung des Naphthylrestes um die S-Arylbindung beruhen muß.



Beim Einbau einer Methylgruppe in die β -Position von (2f) ist ein solches Durchschwingen aus sterischen Gründen nicht mehr möglich: erwartungsgemäß ist bei (2g) das Signal von $H^{3,5}$ aufgespalten. Parallel zur wachsenden Abschirmung der olefinischen Protonen mit zunehmender Größe des π -Systems zeigt das H^1 -Signal in der Reihe (2d)–(2f)–(2e) eine systematische Verschiebung nach niedrigerem Feld, was die Fixierung der Arylreste über dem Cyclohexadienyliumsystem zusätzlich bestätigt. Eine unterschiedliche Konformation von Acyl- und Sulfonyl- σ -Komplexen wäre bei planarer Struktur nicht möglich; auch der starke Einfluß der Arylreste auf die Lage des $H^{3,5}$ -Signals wäre nur schwer zu erklären. Aufgrund dieser Befunde kann es daher als erwiesen gelten, daß die σ -Komplexe (zumindest von Triaminobenzolen) auch in Lösung in einer gewinkelten Konformation vorliegen, wobei der Substituent an C^1 eine axiale Stellung einnimmt.

Eingegangen am 16. September 1974 [Z 116]

[1] Zur elektrophilen Aromatenubstitution, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: F. Effenberger u. K. Huthmacher, Angew. Chem. 86, 409 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 86, 409 (1974). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[2] G. A. Olah u. J. S. Kuhn, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6541 (1958).

[3] G. A. Olah, H. C. Lin u. Y. K. Mo, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3667 (1972).

[4] A. N. Detsina u. V. A. Koptyug, Zh. Org. Khim. 8, 2158 (1972); Chem. Abstr. 78, 57931u (1973).

[5] F. Effenberger u. R. Niess, Angew. Chem. 79, 1100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1067 (1967).

[6] R. Niess, K. Nagel u. F. Effenberger, Tetrahedron Lett. 1968, 4265.

[7] P. Menzel u. F. Effenberger, Angew. Chem. 84, 954 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 84, 922 (1972).

[8] P. Rys, P. Skrala u. H. Zollinger, Angew. Chem. 84, 921 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 84, 874 (1972).

[9] P. Fischer, Dissertation, Universität Stuttgart 1970.

[10] Winkel zwischen planarem Pentadienylium-Teil und tetraedrischem C^1 ca. 15°; J. J. Stezowski, persönliche Mitteilung.

4H-1,2-Oxazet-N-oxide aus 1,1-Di-tert.-butylallenen^[1]

Von Karlheinz Wieser und Armin Berndt^[*]

Mit Ausnahme des sterisch stabilisierten 4H-1,2-Oxazet-N-oxids (6)^[2] sind Derivate dieses Heterocyclus bisher nur als reaktive Zwischenstufen bei thermischen^[3] und photochemischen^[4] Spaltungsreaktionen α,β -ungesättigter Nitroverbindungen zu Carbonylverbindungen und Nitroxiden bekannt geworden. Die Darstellung weiterer isolierbarer Derivate scheiterte an der schlechten Zugänglichkeit sterisch stark gehinderter Nitroalkene.

[*] Prof. Dr. A. Berndt und Dr. K. Wieser [**]
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[**] Teil der Dissertation von K. Wieser, Universität Marburg 1974.