

zu den Trienen (13), während die Thiaverbindung ab 100°C unter Bildung von (14) Schwefel verliert (S. Kagabu u. H. Prinzbach, Tetrahedron Lett. 1975, 27).

[5] M. Sander, Chem. Rev. 66, 297 (1966).

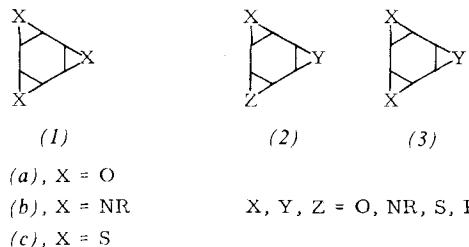
[6] Im Einklang damit eliminiert das von Vogel et al. kürzlich (Angew. Chem. 83, 818 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 736 (1974)) synthetisierte Disulfid schon bei 20°C rasch Schwefel zu Benzol. Wir danken Herrn Prof. Vogel für einen Vorabdruck.

Chemie des *cis*-Trioxa-tris- σ -homobenzols.

α,α -Dioxa- β -thia- und β -Oxa- α,α -dithia-tris- σ -homobenzol^{**}

Von Horst Prinzbach, Clemens Kaiser und Hans Fritz^{*}

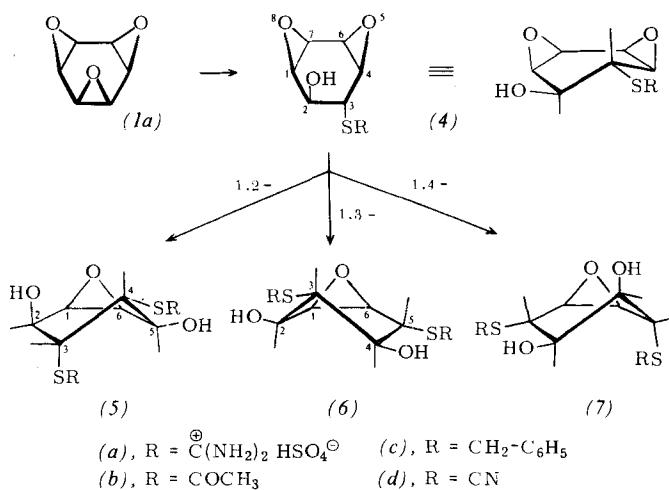
Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten zur Chemie der *cis*- und *trans*-Tri-hetero-tris- σ -homobenzole (1a)–(1c)^[1] haben sich Fragen ergeben — u. a. nach Geschwindigkeit und Stereochemie der einzelnen Substitutionsschritte –, die vergleichende Untersuchungen an Systemen mit unterschiedlicher Kombination der Heteroatome wie in (2) nahelegen. Über die Darstellung des α,α -Dioxa- β -thia- (8) und des β -Oxa- α,α -dithia-tris- σ -homobenzols (9) – der ersten Vertreter des „X,X,Y-Typs“ (3) – aus dem *cis*-„Benzoltrioxid“ (1a) wird hier berichtet^[2].



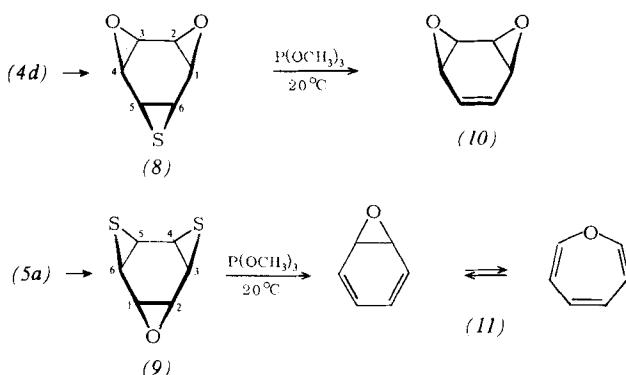
Die prinzipielle Problematik der Synthese von (8) und (9) aus (1a) bestand darin, gezielt zur Episulfidbildung geeignete Mono- (4) bzw. Disubstitutionsprodukte (5) oder (6) – nach den Erfahrungen mit dem *cis*-Trisulfid (1c)^[1] vorzugsweise die Isothiouroniumsalze (4a) bzw. (5a)–(7a) – zu gewinnen.

Unter den Bedingungen für die Öffnung eines Oxiranringes (äquimolar, 20°C) findet man nach der Reaktion von (1a) mit Thioharnstoff/Schwefelsäure neben restlichem (1a) und Bisaddukt (5a) keine nachweisbaren Mengen an (4a). Diese kinetische Begünstigung der Zweisubstitution zeigt sich auch bei Verwendung von Thioessigsäure; wiederum ist die Öffnung des zweiten Oxiranringes rascher als die des ersten, die Ausbeute an (4b) (farblose Kristalle, Fp=99–100°C) dementsprechend gering (5–10%)^[3]. Die erstrebte Selektivität [$>75\%$ (4c), farblose Kristalle, Fp=80°C] lässt sich mit Thiobenzylalkohol in Methanol (Natriummethanolat) erreichen, doch ist

(4c) für die Episulfidbildung nicht brauchbar. Diese Schwierigkeiten lassen sich durch Verwendung von KSCN umgehen: bei 1:1-molarem Verhältnis (20°C, Methanol, 30-proz. Umsatz) werden über das instabile (4d) ca. 95% des Dioxas-



thia-Produktes (8) gebildet, welches durch Zusatz von LiClO₄ von (1a) (in Benzol unlöslicher 1:2-Komplex^[4]), durch Umkristallisation aus Benzol von Spuren (9) befreit wird: das in farblosen Nadeln, Fp=140–141°C (ab 120°C Sublimation) isolierte (8) ist bei –20°C längere Zeit haltbar [¹H-NMR: $\tau = 6.58$ (br. s) (CDCl₃); 7.15 (br. s 5(6)-H); 7.05 bis 7.25 (AA', 1(4)-H); 7.25–7.45 (BB', 2(3)-H) (C₆D₆); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 48.4$ ppm (1(4)-C), 47.3 (2(3)-C), 32.6 (5(6)-C); MS: m/e=142 (M⁺), 113 (M⁺–CHO), 97 (M⁺–CHS), 68 (M⁺–CHO, –CHS), 45 (CHS, 100 %)]. Die durch den Syntheseweg für (8) festgelegte α,α -Anordnung der Heterodreiringe wird durch die – anderen *trans*-Hetero-tris- σ -homobenzolen vergleichbar – kleine Kopplung J_{1,6}=J_{4,5}<2 Hz (Interplanarwinkel ca. 80°C) bestätigt.



Für die Synthese von (9) ist das KSCN-Verfahren nicht brauchbar. Auch unter mehrfach varierten Bedingungen werden neben (8) (bis zu 30 %) in einem komplizierten Gemisch jeweils nur sehr geringe Anteile an (9) spektroskopisch identifiziert. Die Methode der Wahl ist hier die bei (1c) bewährte Umsetzung mit Thioharnstoff/Schwefelsäure. Unter kontrollierten Bedingungen (1:2-molar, Wasser/2 Äq. H₂SO₄, 10 Tage, 20°C) beträgt die Ausbeute an 1,2-Bis-isothiouroniumsalz (5a) (farbloses Pulver, >160°C Zers.) ca. 80%; restliches (1a), *chiro*-Tris-isothiouroniumsalz^[11] – geringe Anteile an (6a) und/oder (7a) lassen sich nicht ausschließen – werden durch Umsäubern in Äthanol/Wasser abgetrennt. Diese auch bei anderen Nucleophilen beobachtete Regioselektivität der Disubstitution^[5] gilt auch, wenngleich abgeschwächt, für die

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

Dr. H. Fritz
Ciba-Geigy AG, Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Prof. Dr. H. Achenbach danken wir für einige MS-Messungen.

Reaktion mit Thiobenzylalkohol. Bei 1:2-molarem Ansatz (Methanol/Natriummethanolat, 60°C, 2 h) entstehen neben Mono- (*4c*) und chiro-Trisaddukt^[5] ca. 30% (*5c*) (farblose Kristalle, Fp=142°C), ca. 20% (*6c*) (farblose Kristalle, Fp=107–108°C) und ca. 5% (*7c*).

(9) wird in der bewährten Weise (Zusatz von Na₂CO₃ zur wäßrigen Lösung bis pH=8)^[11] aus (*5a*) neben polymeren Anteilen gewonnen: farblose Nadeln [THF, 50–60%, Fp=119°C (Zers.)], die sich bei 60°C/0.01 Torr sublimieren lassen, beim Stehen (–20°C) aber langsam zersetzen [¹H-NMR: τ=6.40(br. s, 1(2)-H); 6.35–6.55(AA', 3(6)-H); 6.55–6.75(BB', 4(5)-H) (CDCl₃); 6.85–7.05(AA', 3(6)-H); 7.15–7.35(BB', 4(5)-H); 7.23(br. s, 1(2)-H) (C₆D₆); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ=53.1 ppm (1(2)-C), 33.2; 30.6 (3(6)-C, 4(5)-C); MS: m/e=158 (M⁺), 129 (M⁺ – CHO), 94 (M⁺ – S₂, 100%), 78 (M⁺ – S₂ – O), 66 (M⁺ – S₂ – CO), 45 (CHS); metastabile Massenlinien bei 56.2 (158→94) und 46.5 (94→66)].

Wie bei (8) entsprechen der *trans*-Anordnung von Episulfid- und Epoxidringen die sehr kleinen geminalen Kopplungen J_{1,6}=J_{2,3}<2 Hz. Als *trans*-Tris-σ-homobenzole zur 3σ→3π-Isomerisierung ohnedies nicht fähig^[6], zersetzen sich (8) ab 160°C, (9) ab ca. 120°C rasch in unübersichtlicher Weise. Jeweils glatt gelingt die Schwefeleliminierung mit Trimethylphosphit (20°C) zu Benzoldioxid (10)^[17] bzw. Benzoloxid/Oxepin (11)^[8]. Bemerkenswert im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Zerfallsmustern von *cis*-Trioxid (1a) und *cis*-Trisulfid (1c)^[11] im Massenspektrometer ist die im Falle von (9) registrierte metastabile Massenlinie m/e=56.2, die auf eine Eliminierung von S₂ hinweisen könnte.

Die auf Elementaranalysen und Spektrenvergleich (IR, ¹H-, ¹³C-NMR, MS) basierende Strukturaufklärung der Substitutionsprodukte (4)–(7) wurde dadurch entscheidend erleichtert, daß sich die bei 270 oder 360 MHz aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren weitgehend analysieren ließen. Bezuglich der konformativen Verhältnisse belegen die Kopplungs- konstanten für (4a)–(4c) [z. B. (4c): J_{1,2}=J_{2,3}=5; J_{3,4}=J_{4,6}=3; J_{2,OH}=10 Hz] ein Gleichgewicht der quasi-e,e- mit den quasi-a,a-Konformeren, die Kopplungs- konstanten für (5), (6) und (7) [z. B. (5c): J_{1,6}+J_{1,5}=3; J_{2,3}+J_{3,5}=5; J_{2,OH}=7 Hz; (6c): J_{1,2}=1.5; J_{1,6}=4; J_{2,3}=J_{3,4}=10; J_{4,5}=9; J_{2,OH}=J_{4,OH}=2 Hz] die erwarteten quasi-a,a,e,e- sowie e,e,e,e-Vor zugskonformationen.

Eingegangen am 6. Dezember 1974 [Z 146b]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 39078-11-0 / (1c): 54307-97-0 / (4b): 54307-98-1 / (4c): 54307-99-2 / (4d): 54383-92-5 / (5a): 54308-01-9 / (5c): 54308-02-0 / (6c): 54308-03-1 / (7c): 54308-04-2 / (8): 54308-05-3 / (9): 54308-06-4.

[1] S. Kagabu u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 87, 248 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 4 (1975); dort frühere Literatur.

[2] Zur Benennung der Tris-σ-homobenzolverbindungen betrachten wir diese als Cyclohexanderivate, die dreigliedrigen Ringe als zweiwertige Substituenten und bezeichnen deren Anordnung durch α (oben), β (unten), wobei die Seite mit zwei Ringen die obere ist.

[3] S. Kagabu, Dissertation, Universität Freiburg, voraussichtlich 1975.

[4] R. Schewinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 990 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 942 (1972).

[5] R. Schewinger, H. Fritz u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 85, 1110 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 993 (1973).

[6] H. Prinzbach u. D. Strusche, Helv. Chim. Acta 54, 985 (1971).

[7] H.-J. Altenbach u. E. Vogel, Angew. Chem. 84, 985 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 937 (1972).

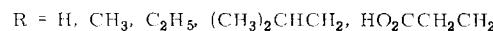
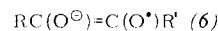
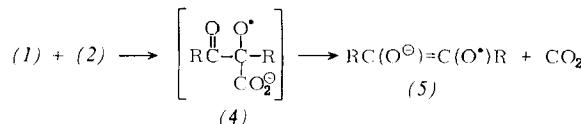
[8] E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967).

Bildung von *cis*- und *trans*-Semidionradikal anionen durch Addition von Acylradikalen an α-Oxocarbon säuren

Von Steen Steenken und Dietrich Schulte-Frohlinde^[*]

Bei der in-situ-EPR-Photolyse^[11] wäßriger Lösungen von α-Oxocarbon säuren RCOCO₂H haben wir oberhalb pH=5 *cis*- und *trans*-Isomere von Semidionradikal anionen des Typs (5) beobachtet. Bei der gleichzeitigen Photolyse der α-Oxocarbon säuren RCOCO₂H und R'COCO₂H traten zusätzlich auch „gemischte“ Radikale (6) mit R und R' auf. Die Stationärkonzentration der Radikale (6) lag dabei häufig über der der Radikale (5).

Zur Erklärung der Befunde nehmen wir an, daß die elektro nisch angeregten α-Oxocarboxylate (1) in Abwesenheit von H-Donoren homolytisch in Acylradikale (2) und das Carboxylradikal (3) fragmentieren und daß anschließend die Acylradikale von den Oxosäuren abgefangen werden. Das Absang produkt (4) zerfällt in das Semidionradikal anion (5) und CO₂, welches gaschromatographisch nachgewiesen wurde.



Dieser Mechanismus wurde überprüft, indem Acylradikale (2) auf unabhängigem Wege dargestellt und mit Oxocarbon säuren umgesetzt wurden.

Nach Paul und Fischer^[22] fragmentieren elektronisch angeregte Ketone R'COR" in Acyl- R'CO und Alkyllradikale R", wenn R" langkettiger und/oder stärker verzweigt ist als R'. Bei der Belichtung von Ketonen dieses Typs in Anwesenheit von Glyoxylsäure (HCOCO₂H) in wäßriger Lösung bei pH=7 unter Bedingungen, bei denen mehr als 99% des Lichts von den Ketonen absorbiert wurde, wurden in Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Mechanismus nur die „gemischten“ Semidionradikal anionen R'C(O[•])=C(O[•])H gefunden. Mit Aceton entstand dagegen HC(O[•])=C(O[•])H. Dieser Befund wird durch Energieübertragung vom elektronisch angeregten Aceton auf nicht-hydratisierte Glyoxylsäure und deren Zerfall nach dem Schema (1)→(5) gedeutet. Bei Aceton läßt sich diese Energieübertragung beobachten, da es mit wesentlich geringerer Ausbeute als die Ketone R'COR" unter α-Spaltung in Radikale zerfällt^[22].

Auch bei der Belichtung der Ketone R'COR" in Anwesenheit der Säuren RCOCO₂H (R=CH₃, CH₃CH₂, HO₂CCH₂CH₂) entstanden überwiegend die erwarteten „gemischten“ Semidionradikal anionen R'C(O[•])=C(O[•])R, solange das Molverhältnis [R'COR"]/[RCOCO₂H] den Wert von ≈50:1 nicht unterschritt.

Bei der radikalischen H-Abstraktion von Acetaldehyd wurde die Entstehung des Semidionradikals des Biacetyls durch Reaktionen erklärt^[3,4], die dem hier diskutierten Mechanismus ähnlich sind. Paul und Fischer^[22] konnten jedoch zeigen,

[*] Dr. S. Steenken und Prof. Dr. D. Schulte-Frohlinde

Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim (Ruhr), Stiftstraße 34–36