

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).

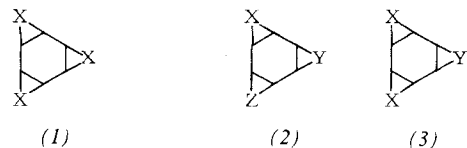
[6] Im Einklang damit eliminiert das von Vogel et al. kürzlich (*Angew. Chem.* 83, 818 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 736 (1974)) synthetisierte Disulfid schon bei 20°C rasch Schwefel zu Benzol. Wir danken Herrn Prof. Vogel für einen Vorabdruck.

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].



(a), X = O

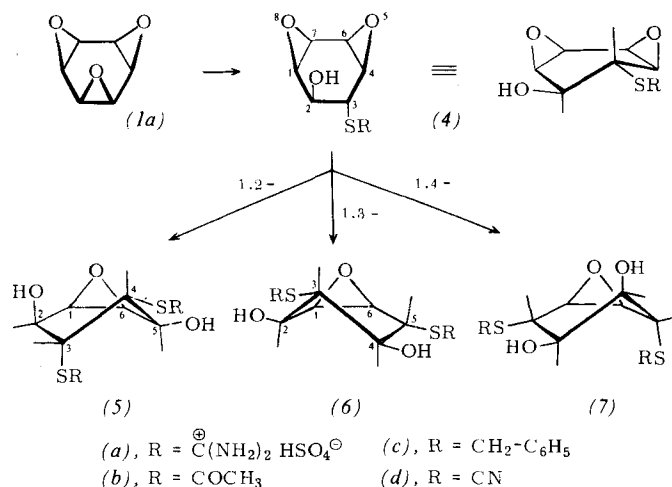
(b), X = NR

(c), X = S

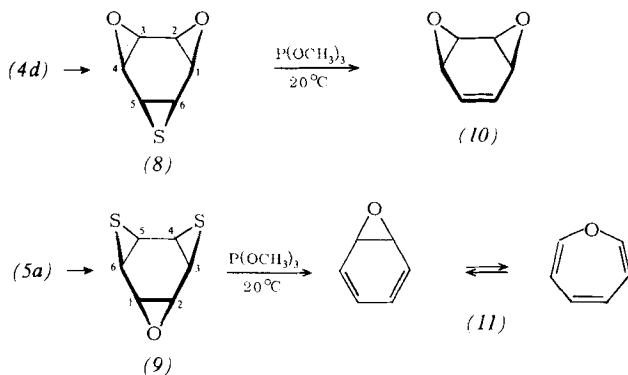
X, Y, Z = O, NR, S, PR

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 Isothiuroniumsalze (4a) bzw. (5a)–(7a) – zu gewinnen. Unter den Bedingungen für die Öffnung eines Oxiranrings (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 Zweitsubstitution zeigt sich auch bei Verwendung von Thioessigsäure; wiederum ist die Öffnung des zweiten Oxiranrings 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: τ = 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): δ = 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,β -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 variierten 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-isothiuroniumsalz (5a) (farbloses Pulver, $>160^\circ C$ Zers.) ca. 80%; restliches (1a), *chiro*-Tris-isothiuroniumsalz^[1] – geringe Anteile an (6a) und/oder (7a) lassen sich nicht ausschließen – werden durch Umfällen 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, 2h) 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 Massenspektrenlinien 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)^[7] 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 Massenslinie 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. Bezüglich der konformativen Verhältnisse belegen die Kopplungskonstanten 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 Kopplungskonstanten 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-Vorzugskonformationen.

Eingegangen am 6. Dezember 1974 [Z 146 b]

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. Schwesinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 990 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 942 (1972).

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

[6] H. Prinzbach u. D. Stusche, 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).

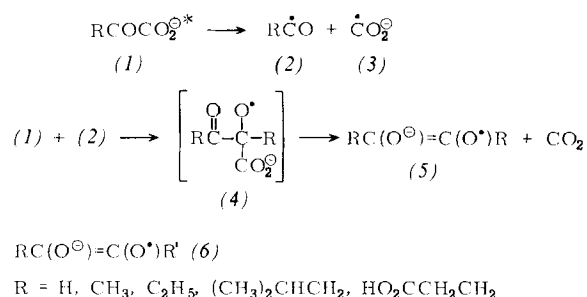
[8] E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967).

Bildung von *cis*- und *trans*-Semidionradikalanionen durch Addition von Acylradikalen an α-Oxocarbonsäuren

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

Bei der in-situ-EPR-Photolyse^[11] wäßriger Lösungen von α-Oxocarbonsäuren RCOCO₂H haben wir oberhalb pH=5 *cis*- und *trans*-Isomere von Semidionradikalanionen des Typs (5) beobachtet. Bei der gleichzeitigen Photolyse der α-Oxocarbonsäuren 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 elektronisch 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 Abfangprodukt (4) zerfällt in das Semidionradikalanion (5) und CO₂, welches gaschromatographisch nachgewiesen wurde.



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

Nach Paul und Fischer^[2] fragmentieren elektronisch angeregte Ketone R'COR'' in Acyl- R'CO und Alkylradikale 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“ Semidionradikalanionen 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^[2].

Auch bei der Belichtung der Ketone R'COR'' in Anwesenheit der Säuren RCOCO₂H (R=CH₃, CH₃CH₂, HO₂CCH₂CH₂) entstanden überwiegend die erwarteten „gemischten“ Semidionradikalanionen 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^[2] 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