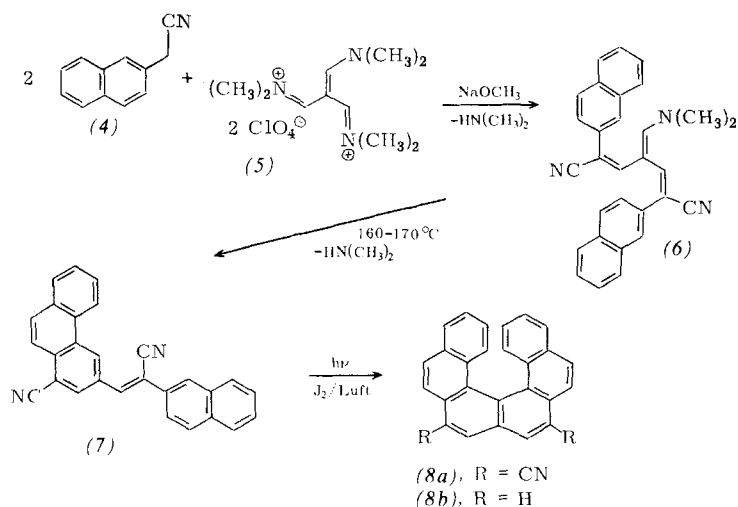


- Lewars u. P. H. McCabe, *Can. J. Chem.* 48, 788 (1970); 50, 1548 (1972); J. Tsunetsugu, M. Sato u. S. Ebine, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 363.
- [2] a) P. Yates u. G. V. Nair, *Synthetic Commun.* 3, 337 (1973); b) M. Oda, Y. Kayama u. Y. Kitahara, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2019; c) Y. Kayama, M. Oda u. Y. Kitahara, *ibid.* 1974, 3293.
- [3] P. A. Chaloner, A. B. Holmes, M. A. McKervy u. R. A. Raphael, *Tetrahedron Lett.* 1975, 265.
- [4] G. A. Russell, J. R. Dodd, T. Ku, C. Tanger u. C. S. C. Chung, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 7255 (1974). IR- und NMR-Daten unserer Verbindung stimmen mit den mitgeteilten Daten überein.
- [5] Beim Arbeiten in basischer Lösung kann (3) schließlich zu Bicyclo-[4.2.0]oct-3-en-2,7-dion cyclisieren.
- [6] Wir stellten die authentische Verbindung durch Hydrierung von 2-Cycloocten-1,4-dion dar [7].
- [7] Y. Kayama, M. Oda u. Y. Kitahara, *Chem. Lett.* 1974, 345.
- [8] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969).

von Jod und Luftsauerstoff ergab nach 10 h Bestrahlung ebenfalls (3) in 50 % Ausbeute. Das benötigte (2), blaßgelbe Kristalle vom Fp = 146°C, entstand aus (1) durch Thermolyse (10 h, 180–190°C, 81 % Ausbeute) in Chinolin. Die Kombination von thermischer Cyclisierung unter Dimethylamin-Eliminierung [(1) → (2)]^[4] und Photo-Dehydrocyclisierung [(2) → (3)]^[5] eröffnet neue synthetische Aspekte.

So haben wir all-Benzol-Hexahelicen-7,10-dicarbonitril (Phenanthro[3,4-c]phenanthren-7,10-dicarbonitril) (8a) in einer Gesamtausbeute von 74 % bezogen auf 2-Naphthalinacetonitril (4) erhalten. Die Kondensation von 2-Dimethylamino-1,1-bis(dimethyliminomethyl)äthylen-diperchlorat (5)^[1,6] mit (4) in Äthanol bei Zugabe von Natriummethanolat führte zum 4-(Dimethylaminomethylen)-2,6-di(2-naphthyl)-



Eine neuartige, einfache Synthese von Helicen^[**]

Von Christian Jutz und Hans-Georg Löbering^[*]

Verdünnte Lösungen des orangefarbenen 1-Dimethylamino-2,2-bis(9-fluorenylidemethyl)äthylens (1)^[1] werden im Sonnenlicht langsam unter Bildung eines stark fluoreszierenden Kohlenwasserstoffes entfärbt^[2]. Nach 3 h Bestrahlung^[3] einer Lösung von (1) in THF haben wir diesen Kohlenwasserstoff in 64 % Ausbeute isoliert und als Benzo[e]fluoreno[9,1-k]acephenanthrylen (3) identifiziert, hellgelbe Nadeln vom Fp = 259–260°C. Die Photo-Dehydrocyclisierung von 2-(9-Fluorenylidemethyl)fluoranthren (2) in Benzol in Gegenwart

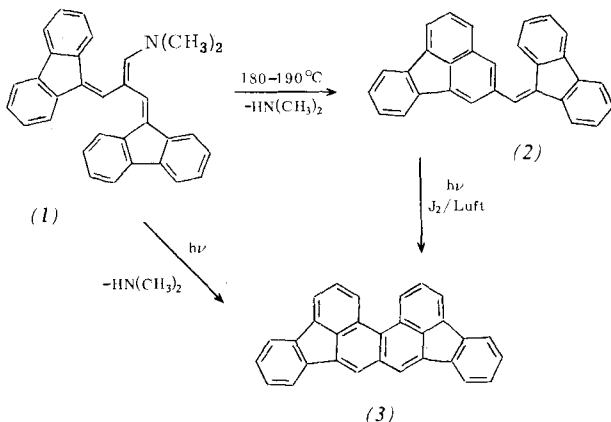
2,5-heptadiendinitril (6), dessen thermische Cyclisierung bei 160–170°C nach 2 h quantitativ 3-(1-Cyano-3-phenanthryl)-2-(2-naphthyl)acrylnitril (7) ergab. Bei der Bestrahlung einer benzolischen Lösung von (7) in Gegenwart von Jod und Luftsauerstoff fand innerhalb von 3 h eine quantitative Photo-Dehydrocyclisierung zu (8a) statt. Zum Strukturbeweis wurde (8a) verseift und anschließend zum Hexahelicen (8b) decarboxyliert. – In einer analogen Reaktionsfolge erhielten wir mit Benzylcyanid anstelle von (4) Benzo[c]phenanthren-5,8-dicarbonitril vom Fp = 331–332°C.

Phenanthro[3,4-c]phenanthren (Hexahelicen) (8b)

In das Formylierungsgemisch – unter Kühlung aus 36 g Dimethylformamid und 46 g POCl₃ bereitet – trägt man 10.4 g Malonsäure unter Rühren ein. Nach Abkühlen der heftigen CO₂-Entwicklung erhitzt man 3 h auf 90–95°C, zersetzt dann unter Kühlung mit 200 ml Äthanol und fügt 35 g 70proz. HClO₄ in wenig Äthanol hinzu. Das orangefarbene (5) wird abgesaugt und mit kaltem Äthanol, schließlich mit Äther gewaschen. Zweimalige Kristallisation aus Acetonitril/Äther ergibt 25.5 g (67 %) (5), farblose Nadeln vom Fp = 220–221°C (Zers.).

Zur Suspension von 4.20 g (5) in 30 ml Äthanol fügt man unter Rühren 20 mÄquivalente NaOCH₃-Lösung (ca. 3 N in Methanol) und gießt die Lösung von 3.50 g (4) in 10 ml Äthanol/Benzol (1:1) ein. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad erstarrt die Reaktionsmischung, und nach Kühlen und Absaugen isoliert man 3.33 g (78 %) (6), feine, orangefarbene Nadeln vom Fp = 190–191°C (Zers.).

2.60 g (6) werden in 5 ml Chinolin unter einem schwachen N₂-Strom 2 h auf 160–180°C erhitzt (Ende der Dimethylamin-Entwicklung), der Kolbeninhalt dann mit 2 N HCl verrieben und das abgesaugte und getrocknete Produkt aus Chlorbenzol/Äthanol umkristallisiert: 2.30 g (99 %) (7), feine, grüngelbe,



[*] Prof. Dr. C. Jutz^[*] und Dipl.-Chem. H.-G. Löbering
Organisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[*] Korrespondenzautor.

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

verfilzte Nadeln vom Fp=216–218°C; IR (KBr): $\nu_{\text{CN}}=2225$, 2215 cm^{-1} .

0.8 g (7), gelöst in 800 ml Benzol und versetzt mit einigen Körnchen J_2 , werden 3 h bei 600 W unter Kühlung bestrahlt^[3]. Nach Abdampfen des Benzols im Vakuum und Chromatographie des Rückstandes in CH_2Cl_2 an Aluminiumoxid (Akt. II, neutral) isoliert man 0.8 g, nach Kristallisation aus Benzol/Hexan 0.76 g (96%) (8a), zitronengelbe, hexagonale Drusen vom Fp=305–307°C; IR (KBr): $\nu_{\text{CN}}=2230\text{ cm}^{-1}$.

Die Hydrolyse von 1.0 g (8a) in 15 ml 2-Methoxyäthanol mit KOH ergibt nach 6 h Erhitzen und Ansäuern 1.1 g gelbe Dicarbonsäure (Fp>350°C, Zers.), die in 8 ml Chinolin mit 0.1 g Cu-Pulver 7 h auf dem Metallbad auf 240°C erhitzt wird. Nach Aufarbeiten und Chromatographie an Aluminiumoxid (Akt. II, neutral) in Benzol erhält man 0.64 g (74%) (8b)^[7], blaßgelbe, hexagonale Blättchen vom Fp=229–231°C aus Benzol/Äthanol (Fp=230.4–230.9°C^[8]).

Eingegangen am 26. Februar 1975 [Z 197]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 2601-61-8 / (2): 54832-95-0 / (3): 54832-96-1 / (4): 7498-57-9 / (5): 2009-81-6 / (6): 54832-97-2 / (7): 54852-58-3 / (8a): 54832-98-3 / (8b): 187-83-7.

[1] C. Jutz u. H. Amschler, Chem. Ber. 97, 3331 (1964).

[2] D. Rewicki, persönliche Mitteilung.

[3] Photoreaktor 9336 mit Hg-Hochdruckbrenner TQ 718 (Hanau, Quarzlampen GmbH) der Otto Fritz GmbH-Normschliff, Hofheim/Taunus.

[4] C. Jutz u. R. M. Wagner, Angew. Chem. 84, 299 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 315 (1972); C. Jutz u. E. Schweiger, Chem. Ber. 107, 2383 (1974).

[5] F. R. Stermitz in O. L. Chapman: Organic Photochemistry, Marcel Dekker, New York 1967, Bd. 1, S. 247; C. S. Wood u. F. B. Mallory, J. Org. Chem. 29, 3373 (1964); R. H. Martin, Angew. Chem. 86, 727 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 649 (1974).

[6] Z. Arnold, Collect. Czech. Chem. Commun. 26, 3051 (1961).

[7] ^1H -NMR-Spektrum siehe R. H. Martin, N. Defay, H. P. Figeys, M. Flammang-Barbieux, J. P. Cosyn, M. Gelbecke u. J. J. Shurter, Tetrahedron 25, 4985 (1969).

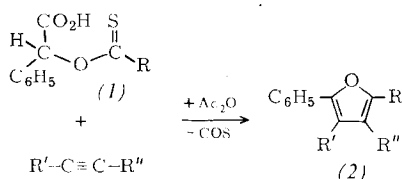
[8] M. S. Newman u. D. Lednicher, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4765 (1956).

[3+2]-Cycloadditionen mesoionischer 1,3-Oxathiol-4-one an Alkine. Ein neuer Zugang in die Furan-Reihe^[**]

Von Hans Gotthardt, Michael C. Weissshuhn und Karl Dörhöfer^[*]

Das 1,3-Oxathiolium-4-olat-System vom Typ (3), ein neues mesoionisches 6π -Aren^[1], ist vermutlich zu instabil, um bei Raumtemperatur gefaßt zu werden. Wir konnten (3) aus Thiocarbonyloxyessigsäuren in situ erzeugen und durch [3+2]-Cycloaddition abfangen.

Erwärmt man die benzolische Lösung von Phenyl(piperidino-thiocarbonyloxyessigsäure [(1), $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$]^[2] in Gegenwart von 1.2 Äquivalenten Propiolsäure-methylester mit 5.9 Äquivalenten Acetanhydrid 3 h auf 70–80°C, so entsteht unter COS-Freisetzung 5-Phenyl-2-piperidino-furan-3-carbonsäure-methylester (2a)^[3], Fp=74–76°C (weitere Beispiele siehe Tabelle 1).



Offensichtlich wird aus (1) im Primärschritt dieser neuen Furan-Synthese durch die Einwirkung von Acetanhydrid oder

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Gotthardt [†], Dipl.-Chem. M. C. Weissshuhn und cand. chem. K. Dörhöfer
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[†] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tabelle 1. Furane (2) aus (1) und Alkinen (Reaktionstemperatur 60–80°C).

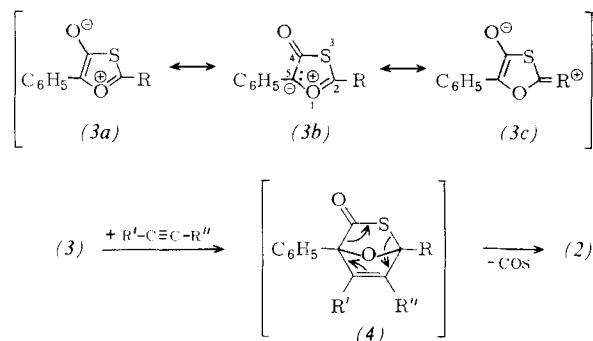
Furan [a]	R	R'	R''	Zeit [h]	Ausb. [%]
(2a)	Piperidino	H	CO_2CH_3	3	34 [b]
(2b)		CO_2CH_3	CO_2CH_3	2	37 [b], 67 [c]
(2c)		C_6H_5	COCH_3	1	40 [c]
(2d)		COCH_3	C_6H_5		49 [c]
(2e)		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	0.5	51 [c]
(2f)	Morpholino	H	CO_2CH_3	5	52 [b]
(2g)		CO_2CH_3	CO_2CH_3	8	49 [b]
(2h)	Pyrrolidino	H	CO_2CH_3	0.5	55 [c]
(2i)		CO_2CH_3	CO_2CH_3	3.5	60 [b]
(2j)	SCH ₃	CO_2CH_3	CO_2CH_3	1	80 [c]

[a] Alle Furane wurden analysiert und spektral charakterisiert.

[b] Mit Acetanhydrid als Cyclisierungsmittel.

[c] Mit Dicyclohexyl-carbodiimid als Cyclisierungsmittel.

Dicyclohexyl-carbodiimid Wasser zum 1,3-Oxathiolium-4-olat (3) abgespalten. Wie die Grenzformel (3b) symbolisiert, läßt sich das nur mit zwitterionischen Grenzformeln beschreibbare, mesoionische 6π -Aren (3) formal als cyclisches Carbo-nyl-ylid auffassen.



Im zweiten Reaktionsschritt cycloaddiert das Mesoion (3) in 2,5-Stellung an aktivierte Alkine unter Bildung nicht-isolierbarer Primäraddukte (4), die nach COS-Abspaltung zu den Furan-Derivaten (2) rearomatisieren. Diese Reaktionen sind z. B. mit den 1,3-dipolaren Cycloadditionen von Sydnonen^[4], Münchnonen^[5], 1,3-Dithiolium-4-olaten^[6] und 1,3,2-Oxathiazolium-5-olaten^[7] an Alkine vergleichbar.

Eingegangen am 11. März 1975 [Z 201]

CAS-Registry-Nummern:

(1), (R = Piperidino): 54932-50-2 / (1), (R = Morpholino): 54932-51-3 / (1), (R = Pyrrolidino): 54932-52-4 / (1), (R = SCH₃): 54932-53-5 / (2a): 54932-54-6 / (2b): 54932-55-7 / (2c): 54932-56-8 / (2d): 54932-57-9 / (2e): 54932-58-0 / (2f): 54932-59-1 / (2g): 54932-60-4 / (2h): 54932-61-5 / (2i): 54932-62-6 / (2j): 54932-63-7 / Propiolsäure-methylester: 922-67-8 / Acetylendicarbonsäure-dimethylester: 762-42-5 / 4-Phenyl-3-buten-2-on: 1817-57-8 / 1,4-Diphenyl-2-buten-1,4-dion: 1087-09-8.

[1] Mesoionische Arene: W. Baker u. W. D. Ollis, Quart. Rev. Chem. Soc. 11, 15 (1957); M. Ohta u. H. Kato in J. P. Snyder: Nonbenzenoid Aromatics, Academic Press, New York 1969, Bd. 1, S. 117.

[2] Darstellung von (1) in Analogie zu M. Matell, Acta Chem. Scand. 14, 677 (1960).

[3] 60-MHz- ^1H -NMR (CDCl_3): $\tau=8.32$ (br. s, 6H), 6.43 (mc, 4H), 6.29 (s, OCH_3), 3.21 (s, 4-H), 2.92–2.45 (m, C_6H_5).

[4] R. Huisgen, H. Gotthardt u. R. Grashey, Chem. Ber. 101, 536 (1968); R. Huisgen u. H. Gotthardt, ibid. 101, 1059 (1968).

[5] R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer u. F. C. Schaefer, Chem. Ber. 103, 2611 (1970).

[6] H. Gotthardt u. B. Christl, Tetrahedron Lett. 1968, 4747; 1,3-Dithiolium-4-olate mit stickstoff-, schwefel- und sauerstoffhaltigen Substituenten an C-2 wurden bereits der 1,3-dipolaren Cycloaddition zugeführt: M. C. Weissshuhn u. H. Gotthardt, unveröffentlichte Versuche.

[7] H. Gotthardt, Chem. Ber. 105, 196 (1972).