

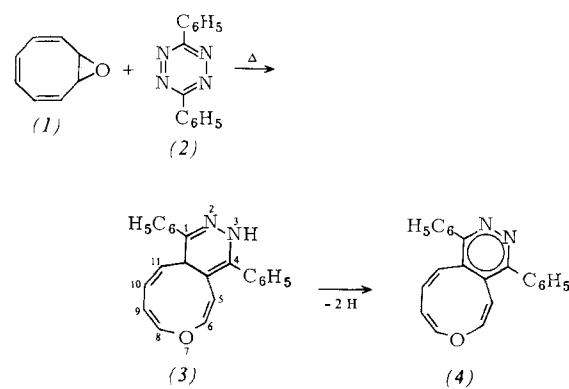
CAS-Registry-Nummern:  
 (1): 25360-55-8 / 1,2-Äthandiol: 107-21-1 / Acetaldehyd: 75-07-0 /  
 (2): 57031-36-4 / Pentanal: 110-62-3.

- [1] Siehe H. A. Barker, Annu. Rev. Biochem. 41, 55 (1972).
- [2] T. H. Finlay, J. Valinsky, K. Sato u. R. H. Abeles, J. Biol. Chem. 247, 4197 (1972).
- [3] B. T. Golding u. L. Radom, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 939.
- [4] a) B. C. Gilbert, J. P. Larkin u. R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. Perkin II, 1972, 794; b) K. M. Bansal, M. Grätzel, A. Henglein u. E. Janata, J. Phys. Chem. 77, 16 (1973); c) C. Walling u. R. A. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 97, 2405 (1975).
- [5] Alkyl(base)cobaloxime sind Bis(biacetylidoximato)kobalt-Komplexe mit einer  $\sigma$ -gebundenen Alkylgruppe und einer Lewis-Base als axialen Liganden. Diese Cobaloxime werden als Alkylcobalamin-Modelle verwendet [siehe G. N. Schrauzer, Acc. Chem. Res. 1, 97 (1968)]. – Synthese von (1) und (2): B. T. Golding et al., noch unveröffentlicht.
- [6] Ausbeuten <0.2% (bez. auf das Cobaloxim) an Acetaldehyd oder Pentanal lassen sich nicht nachweisen.
- [7] J. W. Wilt in J. K. Kochi: Free Radicals. Wiley-Interscience, New York 1973, Bd. 1, Kap. 8, S. 380.
- [8] Siehe aber T. Yamane, S. Shimizu u. S. Fukui, Biochim. Biophys. Acta 110, 616 (1965).
- [9] Eine 1,4-H-Verschiebung im 4,5-Dihydroxypentyl-Radikal ergäbe das Radikal  $n\text{-C}_3\text{H}_7\dot{\text{C}}\text{OHCH}_2\text{OH}$ , das durch säurekatalysierte Umlagerung [4a] in 2-Pentanon überginge; dieses ließ sich bei der Photolyse von (2) aber nicht nachweisen.

## Thermische Cycloaddition von 3,6-Diphenyl-s-tetrazin und 9-Oxabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien; Aufbau des Oxonino[4,5-d]pyridazin-Gerüsts<sup>\*\*</sup>

Von A. G. Anastassiou und S. J. Girgenti<sup>†</sup>

Bei einem Versuch, den Anwendungsbereich der pericyclischen Synthese neuartiger  $\pi$ -Systeme<sup>[1]</sup> auf Moleküle mit mehr als einem Heteroatom zu erweitern, haben wir das synthetische Potential von Diphenyltetrazin (2)<sup>[2]</sup> als pericyclische „Falle“ für geeignete strukturierte Moleküle überprüft. Wir beschreiben hier die Verwendung von (2) bei der ersten thermisch aktivierten cycloadditiven Abspaltung von 9-Oxabicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (1) zu einem Oxadiazabicyclo[7.4.0]tridecan-Gerüst und die synthetische Anwendung dieses Prozesses zum Aufbau des neuartigen Oxoninopyridazin-Gerüsts.



Durch ca. zweitägiges Einwirken von (2) auf überschüssiges (1) in 1,4-Dioxan bei 105°C entsteht das Cycloaddukt (3), ein luftempfindliches gelbes Pulver, in 27 % Ausbeute [bezogen

[†] Prof. Dr. A. G. Anastassiou und S. J. Girgenti  
Department of Chemistry, Syracuse University  
Syracuse, New York 13210 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (GP-38553X) und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund unterstützt. – Für die Aufnahme der 100-MHz-NMR-Spektren danken wir Herrn L. McCandless.

auf zurückgewonnenes (2) (ca. 50 %)<sup>[3]</sup>]. Struktur (3) leiteten wir vor allem aus dem Auftreten zweier gegenseitig gekoppelter ( $J = 6.0 \text{ Hz}$ ) Dubletts im NMR-Spektrum ab [100 MHz,  $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$ ;  $\tau = 3.96$  und  $4.60 (\text{H}^5, \text{H}^6)$ ], aus denen die Anwesenheit einer magnetisch isolierten Äthylengruppe hervorgeht.

Durch milde Oxidation von (3) mit *o*-Chloranil entsteht in 60 % Ausbeute das neuartige 1,4-Diphenyloxonino[4,5-d]pyridazin (4)<sup>[4]</sup> [farblose Kristalle,  $F_p = 147.5-148^\circ\text{C}$ ; NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 3.54 (\text{d}, \text{H}^6 \text{ oder } \text{H}^5, J_{6,5} = 6 \text{ Hz})$ ,  $3.75 (\text{d}, \text{H}^8, J_{8,9} = 7.5 \text{ Hz})$ ,  $3.95 (\text{pseudo-d}, \text{H}^{10} + \text{H}^{11})$ ,  $4.15 (\text{d}, \text{H}^5 \text{ oder } \text{H}^6, J_{5,6} = 6.0 \text{ Hz})$ ,  $4.86 (\text{dt}, \text{H}^9, J_{8,9} = 7.5 \text{ Hz})$ ,  $J_{9,10} = J_{9,11} = 2.5 \text{ Hz}$ ;  $\lambda_{\text{max}} (\text{CH}_3\text{CN}) = 262 \text{ nm} (\epsilon = 20700)$ ].

Verbindung (4) ist das erste monoaniellierte Oxonin; aus der chemischen Verschiebung der Schlüsselprotonen  $\text{H}^8$  und  $\text{H}^9$  und der Größenordnung von  $J_{8,9}$ , die alle praktisch mit den entsprechenden Werten im Stamm-Molekül Oxonin<sup>[5]</sup> übereinstimmen, darf man schließen, daß im Oxoninteil des Bicyclus (4) kein Ringstrom fließt und daß dieser Teil demnach als gewöhnliches Polyen betrachtet werden muß.

Eingegangen am 8. September 1975 [Z 313]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 4011-20-5 / (2): 6830-78-0 / (3): 57015-09-5 / (4): 57015-10-8.

- [1] A. G. Anastassiou, Pure Appl. Chem., im Druck.
- [2] Zur Anwendung symmetrischer Tetrazine bei Cycloadditionen siehe z. B. J. Sauer u. G. Heinrichs, Tetrahedron Lett. 1966, 4979; P. L. Watson u. R. N. Warrener, Aust. J. Chem. 26, 1725 (1973), und dort zit. Lit.
- [3] Die Reaktionsmischung wurde durch Säulenchromatographie bei ca.  $-15^\circ\text{C}$  zerlegt.
- [4] Die Elementarzusammensetzung wurde durch Verbrennungsanalyse (C, H, N) bestimmt.
- [5] A. G. Anastassiou in T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito u. I. Murata: Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry. Hirokawa Publishing Company, Tokyo 1973, S. 1 ff.

## Außergewöhnliche Cycloaddition von Tetracyanäthylen an Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien<sup>\*\*</sup>

Von Dieter Kaufmann, Armin de Meijere, Brian Hingerty und Wolfram Saenger<sup>†</sup>

Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (1)<sup>[1]</sup> enthält sowohl ein 1,3-Diensystem als auch ein Bishomo-1,3-diensystem – die Bicyclopropyleinheit. Viele Dienophile reagieren normal unter Addition an die 1,3-Dieneinheit. Tetracyanäthylen (TCNE) bildet eine Ausnahme.

Bei der Umsetzung von (1) mit TCNE in Benzol bei  $10^\circ\text{C}$  fällt schon nach 15 min ein hellbrauner, nahezu unlöslicher Feststoff aus. Tropft man jedoch eine äquimolare Menge (1) bei  $0^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von TCNE in Tetrahydrofuran (THF), so färbt sich die Mischung lediglich dunkelgrün. Nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibt ein hochviskoser, dunkelgrüner Rückstand, aus dem sich durch Chromatographie an Kieselgel (Elutionsmittel Methylenchlorid) weiße Kristalle ( $F_p = 157-158^\circ\text{C}$ ) in 34 % Ausbeute gewinnen lassen.

Das komplexe  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt nur schließen, daß dieses Produkt keine Cyclopropylgruppen, wohl aber einen Phenylrest enthält. Nach dem Hochauflösungsmassenspek-

[†] Dr. D. Kaufmann und Prof. Dr. A. de Meijere [+] Organisch-Chemisches Institut der Universität 34 Göttingen, Tammannstraße 2

Dr. B. Hingerty und Priv.-Doz. Dr. W. Saenger Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin 34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[+] Korrespondenzautor.

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

trum und der Elementaranalyse handelt es sich um ein Addukt aus (1), TCNE und THF (1:1:2); seine Struktur wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bewiesen.

Die prismatischen Kristalle haben die Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $a = 10.920$ ,  $b = 16.985$ ,  $c = 12.624 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.8^\circ$ . Insgesamt 3384 Reflexe<sup>[2]</sup> wurden gemessen (automatisches STOE-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{Cu}_K\alpha$ , Ni-Filter); die Struktur wurde mit direkten Methoden<sup>[3]</sup> gelöst. Aus der berechneten Fourier-Synthese ließ sich die Struktur (4) (Abb. 1) direkt ableiten. Die Verfeinerung der Atomkoordinaten und anisotropen Temperaturfaktoren im Vollmatrixverfahren konvergierte nach Einfügen der Wasserstoffatome zu  $R = 0.048$ .

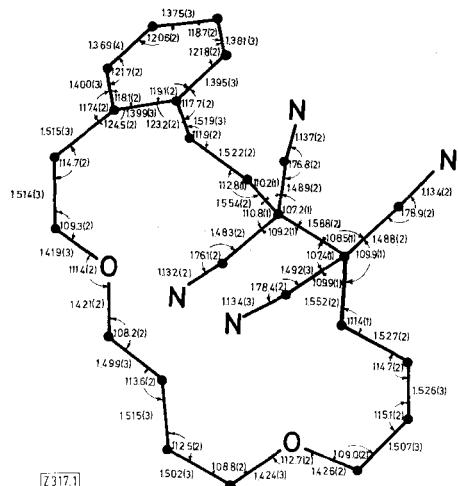
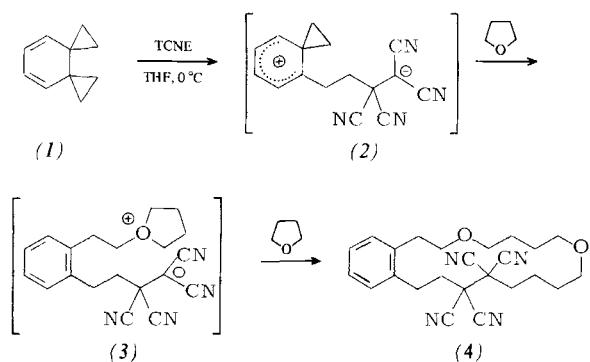


Abb. 1. Bindungsängste [Å] und -winkel [°] in (4) [4].

Das Addukt ist demnach ein 15,16-Benzo-1,6-dioxa-15-cyclooctadecen-11,11,12,12-tetracarbonitril (4). Die Bildungsweise von (4) lässt sich zwangsläufig über die stabilisierte zwitterionische Zwischenstufe (2)<sup>[5]</sup> erklären, die durch elektrophilen Angriff von TCNE auf (1) entsteht<sup>[6]</sup>. (2) cyclisiert nicht zu einem Benzocycloocten-Derivat, sondern wird vom Lösungsmittel THF nucleophil angegriffen unter Bildung des neuen Zwitterions (3), das durch weitere Reaktion mit THF in den 18gliedrigen Makrocyclus (4) übergeht.



Die Ausbeute sollte sich durch Anwendung des Verdünnungsprinzips noch steigern lassen. Durch Umsetzung anderer Cyclopropan-Derivate mit TCNE in Gegenwart von anderen cyclischen Äthern sollten weitere Makrocyclen zugänglich sein.

Eingegangen am 9. September 1975 [Z 317]

[1] A. de Meijere, Chem. Ber. 107, 1702 (1974).

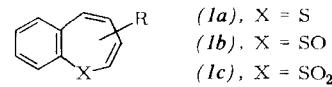
[2] Die Reflexe wurden für geometrische Faktoren und Absorptionseffekte korrigiert. Vgl. A. C. T. North, D. C. Phillips u. F. S. Matthews, Acta Crystallogr. A 24, 351 (1968).

- [3] P. Main, M. M. Woolfson u. P. Germain: MULTAN, a Multi Solution Tangent Formula Refinement Program. University of York, York 1971.
- [4] Die Zuordnung der C,N,O-Atome erfolgte durch Differenz-Fourier-Synthesen. Sie ist gesichert, da auch Bindungsabstände und -winkel in den C—O—C- und C≡N-Gruppen mit Literaturwerten übereinstimmen.
- [5] Cycloadditionen von TCNE an Phenylcyclopropane und Vinylcyclopropane, die über intermediaire Zwitterionen formuliert werden und fünf-, vier- oder siebengliedrige Ringe ergeben, sind bekannt: a) Th. Martini u. J. A. Kampmeier, Angew. Chem. 82, 216 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 236 (1970); b) F. Effenberger u. W. Podszun, Angew. Chem. 81, 1046 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 976 (1969); c) S. Nishida, I. Moritani, E. Tsuda u. T. Teraji, Chem. Commun. 1969, 781; d) S. Sarel, A. Felzenstein u. J. Yovell, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 753.
- [6] Es ist wahrscheinlich, daß die Bildung von (2) durch Elektronenübertragung von (1) auf TCNE initiiert wird. Versuche zum Nachweis der intermedialen Radikationen stehen noch aus.

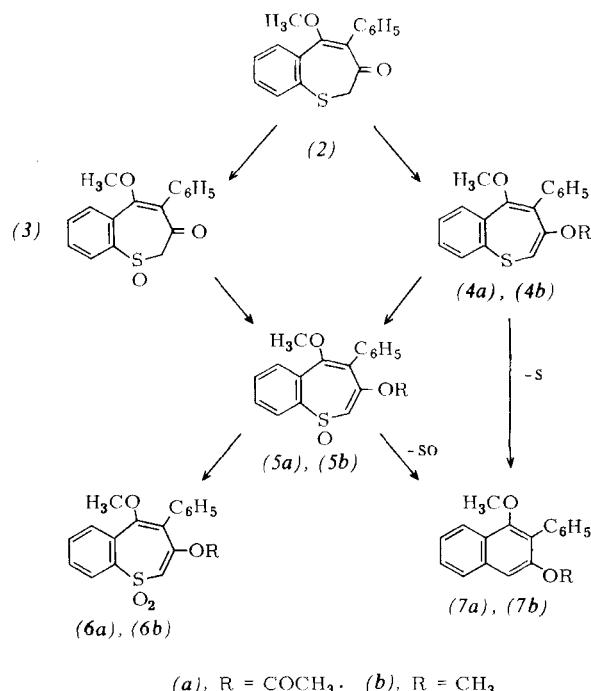
## Die ersten 1-Benzothiepin-1-oxide<sup>[1]</sup>

Von Hans Hofmann und Helmut Gaube<sup>[\*]</sup>

Schwefelhaltige siebengliedrige Heterocyclen sind seit einiger Zeit das Ziel intensiver präparativer Bemühungen, die bei 1-Benzothiepin-1,1-dioxiden (1c)<sup>[2]</sup>, 1,1-Thiepindioxid<sup>[3]</sup> und 1-Benzothiepinen (1a)<sup>[2b, 4]</sup> zum Erfolg geführt haben. Wir konnten jetzt 1-Benzothiepin-1-oxide (1b) synthetisieren.



Da man aus vielen fehlgeschlagenen Darstellungsversuchen annehmen mußte, daß unsubstituiertes (1b) instabiler als Benzothiepin (1a), R = H, sein wird, haben wir zunächst aus dem Benzothiepinon (2)<sup>[4a, 4b]</sup> die substituierten 1-Benzothiepin-1-oxide (5a) und (5b) sowohl über das Benzothiepinon-1-Oxid (3) als auch durch direkte Oxidation der 1-Benzothiepine (4a) bzw. (4b)<sup>[4a, 4b]</sup> dargestellt (Tabelle 1). Beweisend für die Struktur von (5a) und von (5b) sind neben den analyti-



(a), R = COCH<sub>3</sub>; (b), R = CH<sub>3</sub>

[\*] Prof. Dr. H. Hofmann und Dipl.-Chem. H. Gaube  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
852 Erlangen, Henkestraße 42