

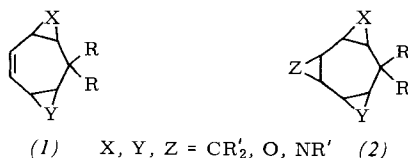
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorrangige Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

2,3:6,7-Dioxa-bis- σ -homotropone.

Synthese und *cis*⇌*trans*-Isomerisierung^[**]

Von Horst Prinzbach, Wolfgang Seppelt und Hans Fritz^[*]

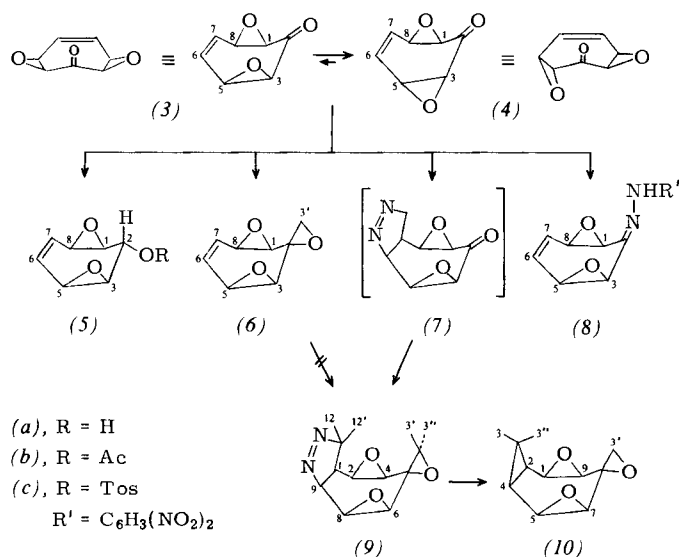
Substituierte Hetero-bis- (1) und Hetero-tris- σ -homotropilidene (2) interessieren als homologe Hetero- σ -homobenzo-^[1] – und in dieser Eigenschaft auch als Zwischenstufen auf dem Weg zu polyfunktionellen Cycloheptanen^[2] sowie zu potentiell heteroaromatischen Kationen. Nachdem es bisher weder gelungen ist, die Methylengruppe der Tropilidenoxide (1) und (2) (X, Y, Z = O, R = H) zu substituieren noch 7-Hydroxy-tropilidenderivate zu epoxidieren^[3], bedeuten die hier beschriebene Synthese und *cis*⇌*trans*-Isomerisierung der Tropondioxide (3)/(4) einen variationsfähigen Einstieg in die Verbindungsklassen (1)^[4] und vielleicht auch (2).



Das säureempfindliche Tropon reagiert in alkalischem Milieu mit überschüssigem Wasserstoffperoxid (z. B. 2.0 g, 90 ml Methanol, 5.6 ml 8proz. wäßrige NaOH, 5 ml 85proz. wäßriges H₂O₂, 3 h, 5°C, Bedingungen nicht optimiert), wobei die Umsetzung nach ca. 70proz. Umsatz zum Stehen kommt. Laut DC- und ¹H-NMR-Kontrolle enthält das Rohprodukt 45–50 % eines chromatographisch [Essigester/CCl₄ (1:1)] isolierbaren Gemisches von (3) und (4), dessen Zusammensetzung sich von anfänglich ca. 1:1 stetig zugunsten von (4) ändert. Nach kurzem Erwärmen eines Gemisches (3)/(4) in Aceton oder Acetonitril [*t*_{1/2} (50°C) ca. 40 min] ist (3) neben (4) chromatographisch nicht mehr nachweisbar. (3) und (4) sind

in unpolaren Solventien schwer löslich. Laut ¹H-NMR-Analyse der durch fraktionierende Kristallisation getrennten Komponenten liegt (3) [*J*_{5,6} ≈ 0 Hz, $\nu_{C=O}$ = 1688 cm⁻¹] als ziemlich starres offenes Boot (C_s), (4) [Fp = 105°C, (*J*_{5,6} + *J*_{5,7}) = 6.3 Hz, $\nu_{C=O}$ = 1684 cm⁻¹] als recht flexibles Boot (C₂) vor.

Die Umkehrung der *cis*→*trans*-Isomerisierung (3)→(4) kann wegen der starken thermodynamischen Benachteiligung von (3) ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch nicht beobachtet werden, wird aber aufgrund folgender, auf die kinetische Begünstigung von (3) abzielender Experimente wahrscheinlich. Bei der Umsetzung des *trans*-Dioxids (4) mit NaBH₄ (Ethanol, 0°C) isoliert man ausschließlich den *cis*-Alkohol (5a) [Fp = 102°C, *J*_{5,6} ≈ 0 Hz, Acetat (5b): Fp = 120°C, Tosylat (5c): Fp = 93°C], mit Diazomethan (ca. 5 Äquiv., Ether/THF, –15°C, 50 h) ein Gemisch (90%, ca. 1:1) der *cis*-Produkte (6) (Fp = 127°C, *J*_{5,6} ≈ 0 Hz) und (9) (Fp = 90°C, *J*_{1,2} = *J*_{8,9} = 4.5 Hz), mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin unter Standardbedingungen einheitlich das *cis*-Hydrazon (8) (>146°C Zers., *J*_{5,6} ≈ 0 Hz). Die eventuell durch einen *cis*-dirigierenden Effekt der Oxiransauerstoffatome^[5] unterstützte leichtere Zugänglichkeit der *endo*-Seite in (3) als Ursache für die massive kinetische Bevorzugung spiegelt sich in der Stereochemie von (5), (6) und (9). Dabei ist für (5) der *J*_{1,2}-Wert (6.3 Hz), für (6) die [*J*(C-3', 1-H) + *J*(C-3', 3-H)]-Kopplung (5 Hz)



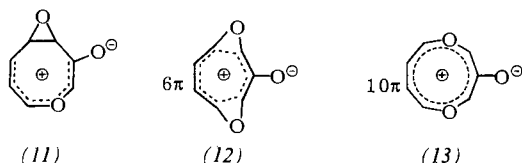
sowie die relativ hohe chemische Verschiebung der CH₂-Protonen [$\tau_{3,H}$ = 7.17 (CDCl₃); vgl. $\tau_{3,H}$ (3,4-H) in (16)], für (9) zusätzlich die *J*_{1,2}- und *J*_{8,9}-Kopplung charakteristisch. Weitere Strukturinformationen liefert das aus (9) durch direkte Belichtung (CH₃CN, Ether, 0°C, Pyrexfilter) gewonnene (10) [97%, Fp = 98°C, $\tau_{3,H}$ = 6.91 (CDCl₃), (C_s)], dessen H,H-Kopplungen [u. a. (*J*_{1,2} + *J*_{1,4}) = 5.2 Hz] sehr gut mit denen von zwei länger bekannten Verbindungen übereinstimmen, die laut Röntgenstrukturanalyse *cis*-Tris- σ -homotropilidene sind^[3].

Präparativ sind die Verbindungen (3) bis (6) für Synthesen in der Reihe (2) nur eingeschränkt brauchbar: die C=C-Doppelbindung ist so wirksam abgeschirmt, daß sich diverse Partner (u. a. CH₂N₂, Persäure) nicht addieren. Demnach ist (6) nicht Vorstufe von (9); die wahrscheinliche Zwischenstufe (7) läßt sich aber auch bei einem Unterschuß an CH₂N₂ nicht anreichern.

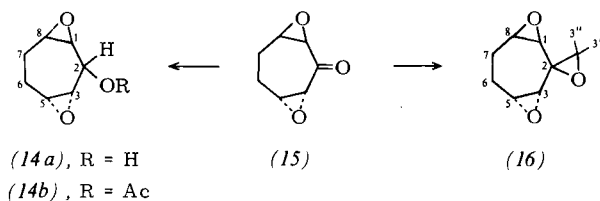
[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. W. Seppelt, Dr. H. Fritz
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

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

Mechanistisch ist die Gleichgewichtseinstellung (3) \rightleftharpoons (4) im Zusammenhang mit der Rolle von Heteroatomen in den $[\pi 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s]$ - bzw. $[\sigma 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s]$ -Cycloreversionen von *cis*-Hetero-bis- und *cis*-Hetero-tris- σ -homobenzolen^[1] bemerkenswert. In beiden Richtungen ist – sofern man Katalyse ausschließt – die Aktivierungsschwelle für die Spaltung der C—C-Bindung im Oxiranring auffallend niedrig^[6]. Am ehesten ist dies mit der Valenztautomerie zwischen hochsubstituierten Cyclopentadienoxiden und Pyrylium-3-olaten vergleichbar^[7]. Damit bieten sich mehrere delokalisierte Ylid-Zwischenstufen an, z. B. (11) bis (13), ohne daß es uns bisher gelungen wäre, eine von ihnen mit Acetylendicarbonsäureester (20–140°C, bis 5 Tage), Tetracyanethylen (20–60°C) oder N-Phenyltriaxolindion (20–40°C) abzufangen.



Zugunsten weitgehend delocalisierter Ylid-Zwischenstufen sprechen die sterische Integrität der *cis*/*trans*-Tropilendioxide (1) (X=Y=O, R=H)^[3] und des *cis*-Hydrazons (8) sowie der Befund, daß das aus 4,5-Dihydrotropen hergestellte *trans*-Dioxid (15) ($\nu_{C=O}=1713\text{ cm}^{-1}$) mit NaBH₄ bzw. Diazomethan ohne *trans*→*cis*-Isomerisierung zum Alkohol (14a) [Acetat (14b): Fp ca. 20°C, $\tau_{2-H}=4.69$; $J_{1,2}=4.6$; $J_{2,3}\approx 0\text{ Hz}$] bzw. zu (16) [Fp=34°C, $\tau_{3-H}=6.87$; $\tau_{3''-H}=7.11$] reagiert.



Die neuen Verbindungen (3) bis (6), (8) bis (10) und (14) bis (16) sind durch Elementaranalysen sowie durch UV-, IR-, MS-, ¹H- und ¹³C-NMR-Daten strukturell belegt.

Eingegangen am 3. Dezember 1976 [Z 621]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 61520-91-0 / (4): 61463-44-3 / (5a): 61463-45-4 /
(5b): 61463-46-5 / (5c): 61463-47-6 / (6): 61463-48-7 /
(8): 61463-49-8 / (9): 61463-50-1 / (10): 61477-76-1 /
(14a): 61463-51-2 / (14b): 61463-52-3 / (15): 61463-53-4 /
(16): 61463-54-5 / Diazomethan: 334-88-3 /
2,4-Dinitrophenylhydrazin: 119-26-6.

- [1] H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert, H. H. Limbach, Chem. Ber. 109, 3505 (1976), und dort zit. Lit.
- [2] Beispiele sind Homologe des Streptamins und Desoxystreptamins; H. Prinzbach, R. Keller, R. Schwesinger, Angew. Chem. 87, 626 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 632 (1975), und dort zit. Lit.
- [3] H. Prinzbach, C. Rücker, Angew. Chem. 88, 611 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 559 (1976).
- [4] Die Synthese der beiden Troponmonoxide (2,3-Oxid: 25%; 4,5-Oxid: 4%) aus Tropon und ¹O₂ wurde von Mukai et al. (Tetrahedron Lett. 1975, 891), die des *trans*-4,5-Oxa-2,3-bis- σ -homotropens (12%) aus 2,3-Homotropen und ¹O₂ von Kitahara et al. (Tetrahedron Lett. 1975, 239) beschrieben.
- [5] H. Prinzbach, D. Stusche, Angew. Chem. 82, 836 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 799 (1970); H.-J. Altenbach, E. Vogel, ibid. 84, 985 (1972) bzw. 11, 937 (1972).
- [6] R. Huisgen, Pure Appl. Chem. 23, 175 (1971); W. Eberbach, B. Burchardt, Tetrahedron Lett. 1976, 3887, und dort zit. Lit.
- [7] E. F. Ullman, J. E. Milks, J. Am. Chem. Soc. 84, 1315 (1962).

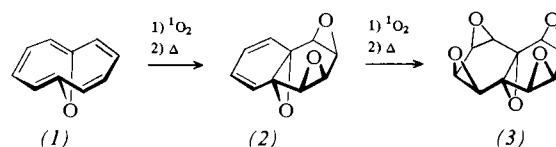
Synthese und Röntgenstrukturanalyse eines Naphthalin-pentoxids

Von Emanuel Vogel, Arthur Breuer, Claus-Dieter Sommerfeld, Raymond E. Davis und Ling-Kang Liu^[*]

1,6-Überbrückte [10]Annulene liefern bei der Photooxidation mit Sauerstoff (¹O₂) 1,4-Endoperoxide, die thermisch leicht zu *syn*-Diepoxiden isomerisiert werden können^[1]. Im Falle des 1,6-Imino[10]annulens erwies sich diese Reaktionsfolge als synthetisch nützlich, denn sie eröffnete einen einfachen Weg zum *syn*-1,2;3,4-Naphthalindioxid^[2].

Wir haben nunmehr gefunden, daß 1,6-Epoxy[10]annulen durch eine zweimalige Folge von ¹O₂-Addition und Thermolyse in ein Naphthalinpentoxid überführbar ist.

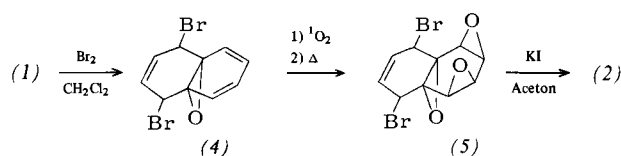
1,6-Epoxy[10]annulen (1) zeigt bei der Bestrahlung mit einer Natriumdampflampe in Gegenwart von Methylblau und Sauerstoff (Methylenchlorid; 10 bis 15°C) nur eine geringe Bereitschaft zur Aufnahme von ¹O₂^[3]; selbst nach 120 h^[4] ließ sich mit lediglich ca. 1 % Ausbeute das aus einem labilen



1,4-Endoperoxid hervorgegangene 1,2;3,4;9,10-Naphthalintrioxid (2) isolieren [Fp=119 bis 120°C (Nadeln aus Essigester); NMR (CDCl₃): Singulett (als degeneriertes AA'BB'-System aufzufassen) bei $\tau=3.50$ (Olefin-Protonen) und AA'BB'-System, zentriert bei $\tau=6.49$ (Epoxid-Protonen); UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}=265\text{ nm}$ ($\epsilon=3200$)].

Daß das Trioxid die *anti*-Konfiguration (2) besitzt, der Angriff des Singulett-Sauerstoffs somit von der der Sauerstoffbrücke abgewandten Molekülseite her erfolgt, konnte erst im Nachhinein durch Röntgenstrukturanalyse des Pentoxids (3) (siehe unten) geklärt werden.

Um (2) im präparativen Maßstab zu gewinnen, ist es vorteilhaft, nicht das Annulen (1) selbst, sondern sein Dibromaddukt (4)^[5] zu photooxidieren (vollständige Umsetzung mit ¹O₂ innerhalb 1 h). Von (4) gelangt man über ein unbeständiges



1,4-Endoperoxid glatt zum Trioxid (5) [Fp=189 bis 190°C (Zers.); NMR (CDCl₃): Singulett bei $\tau=4.2$ (Olefin-Protonen) und 5.0 (CHBr-Protonen) und AA'BB'-System bei $\tau=6.35$ (Epoxid-Protonen)], das bei der Behandlung mit Kaliumiodid in Aceton (40°C; 20 h) mit 50 % Ausbeute (2) ergibt. Im Unterschied zu (1) reagiert (2) relativ leicht mit ¹O₂ (vollständiger Umsatz nach 120 h), wobei ein nichtperoxidisches Oxi-

[*] Prof. Dr. E. Vogel [**], Dr. A. Breuer, Dr. C.-D. Sommerfeld
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41
Prof. Dr. R. E. Davis, L.-K. Liu
Department of Chemistry
The University of Texas at Austin
Austin, Texas 78712 (USA)

[**] E. Vogel dankt dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die Förderung dieser Untersuchung. R. E. Davis ist der R. A. Welch Foundation für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.