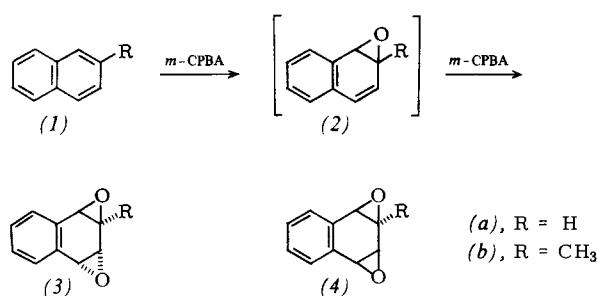


1,2:3,4-Naphthalindioxid (*3a*)^[6] mit *m*-CPBA in Gegenwart von Wasser als Oxidationsmittel.



Eine 0.04 M Lösung von (*1a*) in CH_2Cl_2 , das 2.25 Äquivalente *m*-CPBA enthält, wird mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung 14 h bei 25°C gerührt. Die organische Phase wird mit wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen, um überschüssiges *m*-CPBA zu entfernen. Die organische Phase wird über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet, eingeengt und an einer Silicagelsäule chromatographiert (das Silicagel wird durch vorheriges Rühren mit Ethanol desaktiviert)^[7]. Zur Elution dient Benzol/Hexan (0 bis 40%). Das *anti*-Dioxid (*3a*) (15 bis 20 % Ausbeute) erscheint nach (*1a*); dann folgt ein noch unbekanntes Nebenprodukt, das weder das *syn*-Isomer (*4a*) noch ein Trioxid oder Epoxydiol ist, wie die NMR-Analyse ergab. Schmelzpunkt (99 bis 100°C) und spektrale Daten von (*3a*) sind mit den von Vogel et al.^[6] angegebenen Daten vergleichbar. Das NMR-Spektrum zeigt das komplizierte Paar von AA'BB'-Signalen bei τ = 6.0 bis 6.5 (CDCl_3), das für (*3a*) angegeben worden ist. – (*3a*) wird nicht von Thioharnstoff in Methanol desoxygeniert, das im allgemeinen Arenoxide der K-Region^[8] reduziert.

Die Einhaltung niedriger Konzentrationen an (*1a*) und *m*-CPBA und die Befolgung der angegebenen Vorschrift zur Isolierung von (*3a*) sind für den Erfolg entscheidend. Wenn man z. B. die (*1a*)-Konzentration auf 0.2 mol/l erhöht, nimmt die Bildung der Nebenprodukte dermaßen zu, daß die Isolierung von (*3a*) schwierig wird.

Daß sich die beschriebene Technik allgemein anwenden läßt, zeigt die Oxidation von 2-Methylnaphthalin (*1b*) unter ähnlichen Bedingungen, wenn auch in kürzerer Zeit (3 h); in diesem Fall entstehen aber das *anti*- (*3b*) und das *syn*-Isomer (*4b*). Wahrscheinlich wird zuerst die aktivierte 1,2-Bindung unter Bildung von (*2b*) oxidiert, und die Faktoren, die für die Stereokontrolle bei der Oxidation von (*2a*) verantwortlich sind, wirken sich bei (*2b*) schwächer aus. Die instabilen Dioxide (*3b*) und (*4b*) (zusammen 40 % Ausbeute) werden auf ähnliche Weise wie (*3a*) isoliert und auch teilweise getrennt. Die sterische Zuordnung von (*3b*) und (*4b*) ist schwierig, weil C-2 kein Proton trägt und es folglich keine Kopplungskonstante $J_{2,3}$ gibt, die bis jetzt die einzige Möglichkeit zur Unterscheidung von (*3a*) und (*4a*) bietet^[6]. Die NMR-Spektren von (*3b*) und (*4b*) sind nahezu gleich und ähneln denen von (*3a*) und (*4a*) [τ = 8.33 s (CH_3); 6.50 br. s (H^1); 6.27 dd (H^3, H^4) (CDCl_3)]. Das in größerer Menge anfallende Isomer schmilzt nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Hexan bei 67 bis 68°C unter schwacher Zersetzung.

Wie erwartet ergibt Anthracen bei gleichartiger Behandlung mit *m*-CPBA Anthrachinon. Wenn die Positionen 9 und 10 jedoch wie in 9,10-Diphenylanthracen durch Arylsubstituenten blockiert sind, gelingt die Oxidation zu einem Dioxid. Dazu wurden 4 Äquivalente *m*-CPBA in zwei gleichen Portionen während 12 h zugefügt. Das Dioxid, $\text{Fp} = 188$ bis 190°C (Zers.), $\text{M}^+ = 362$, entstand in 16 % Ausbeute. Das NMR-Spektrum [$(\text{CDCl}_3)_2$, τ = 6.39, 6.14 AA'BB' m] ist dem Spektrum von (*3a*) sehr ähnlich; in Analogie zur Oxidation von Naphthalin

(*1a*) sollte die Oxidation von 9,10-Diphenylanthracen zu 9,10-Diphenyl-1,2:3,4-anthracendioxid führen, das wahrscheinlich in *anti*-Konfiguration vorliegt.

Eingegangen am 13. Dezember 1976 [Z 633]

CAS-Registry-Nummern:

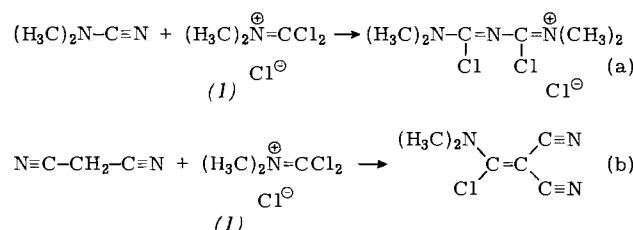
(*1a*): 91-20-3 / (*1b*): 91-57-6 / (*3a*): 58717-74-1 / (*3b*): 61477-29-0 / (*4a*): 58692-14-1 / (*4b*): 61520-79-4 / *m*-CPBA: 937-14-4 / 9,10-Diphenylanthracen: 1499-10-1 / 9,10-Diphenyl-1,2:3,4-anthracendioxid: 61477-30-3.

- [1] I. B. Weinstein, A. M. Jeffrey, K. W. Jennette, S. H. Blobstein, R. G. Harvey, C. Harris, H. Autrup, H. Kasai, K. Nakanishi, *Science* **193**, 592 (1976); A. M. Jeffrey, K. W. Jennette, S. H. Blobstein, I. B. Weinstein, F. A. Beland, R. G. Harvey, H. Kasai, I. Miura, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5714 (1976); M. Koreeda, P. D. Moore, H. Yagi, H. J. C. Yeh, D. M. Jerina, *ibid.* **98**, 6720 (1976); A. M. Wood, W. Levin, A. Y. H. Lu, D. Ryan, S. B. West, R. E. Lehr, M. Schäfer-Ridder, D. M. Jerina, A. H. Conney, *ibid.*, im Druck.
- [2] H.-J. Altenbach, E. Vogel, *Angew. Chem.* **84**, 985 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11**, 937 (1972); siehe auch E. Vogel, H.-J. Altenbach, E. Schmidbauer, *Angew. Chem.* **85**, 862 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 838 (1973); C. H. Foster, G. A. Berchtold, *J. Org. Chem.* **40**, 3743 (1975).
- [3] D. B. Borders, P. Shu, J. E. Lancaster, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2540 (1972); D. B. Borders, J. E. Lancaster, *J. Org. Chem.* **39**, 435 (1974); US-Pat. 3770773 (1973).
- [4] N. E. Brightwell, G. W. Griffin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 37; B. J. Dowty, N. E. Brightwell, J. L. Laster, G. W. Griffin, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **57**, 452 (1974); G. W. Griffin, S. K. Satra, N. E. Brightwell, K. Ishikawa, N. S. Bhacca, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1239.
- [5] K. Ishikawa, H. C. Charles, G. W. Griffin, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [6] Vogel et al. haben elegante, wenn auch vielstufige Synthesen für die Diastereomeren Dioxide (*3a*) und (*4a*) mitgeteilt. Während das *syn*-Isomer (*4a*) in hoher Ausbeute (50 %) aus Naphthalin-1,4-endoperoxid erhalten wurde, konnte das *anti*-Isomer (*3a*) nur in 1 bis 2 % Ausbeute dargestellt werden, so daß die hier beschriebene Synthese als Ergänzung anzusehen ist. Siehe E. Vogel, H.-H. Klug, M. Schäfer-Ridder, *Angew. Chem.* **88**, 268 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 229 (1976). Wir danken Prof. Vogel für ein NMR-Spektrum von (*3a*), das aus der Dissertation von H.-H. Klug (Universität Köln 1976) stammt.
- [7] Siehe z. B. E. H. Mosbach, M. Nierenberg, F. E. Kendall, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2358 (1953); E. R. Katzenellenbogen, K. Dobriner, T. H. Kritchevsky, *J. Biol. Chem.* **207**, 315 (1954).
- [8] G. W. Griffin, K. Ishikawa, S. K. Satra, *J. Heterocycl. Chem.* **13**, 1369 (1976).

Reaktionen von Phosgeniminium-Salzen mit Nitrilen, Imino-ethern und Imidoyl-chloriden – Synthese von 4,6-Dichlor-2-(dialkylamino)pyrimidinen^[1]

Von Bernard Stelander und Heinz Günter Viehe^[*]

Phosgeniminium-Salze (*1*) reagieren mit Nitrilen unter Addition an die CN-Dreifachbindung [Gleichung (a)]^[2, 3] oder unter Kondensation mit der zur CN-Gruppe α -ständigen CH_2 -Gruppe, sofern diese durch einen weiteren Substituenten aktiviert ist [Gleichung (b)]^[3]. Acetonitril (*2a*) reagiert selbst in Gegenwart tertiärer Amine nicht mit (*1*).



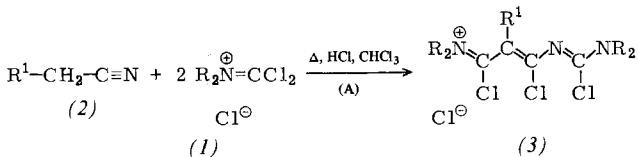
Wir fanden jetzt, daß sich Acetonitril ebenso wie seine Monoalkyl- und Monoaryl-Derivate in Gegenwart von Chlor-

[*] Lic. chim. B. Stelander, Prof. Dr. H. G. Viehe
Laboratoire de Chimie Organique de l'Université
Lavoisier C 3, Place L. Pasteur, 1
B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

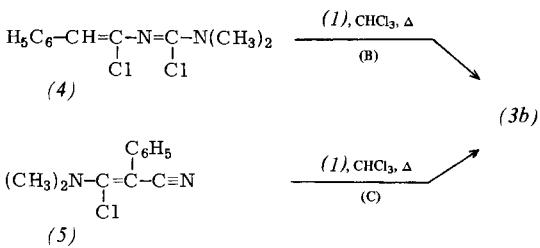
Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen (3).

R	R ¹	Synthesemethode	Reaktionsdauer [h]	Ausb. [%]	¹ H-NMR (CDCl ₃) TMS=0 δ [ppm]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm]
(3a)	CH ₃	A D	72 3	40–70 85	3.47 (6H, s), 3.72 (6H, s), 6.00 (1H, s)	232, 386
(3b)	CH ₃	A B C	24 3 3	40–60 95 85	3.31 (6H, s), 4.21 (6H, s), 7.43 (5H, s)	230, 278, 372
(3c)	CH ₃	A D	24 4	40–70 87	2.30 (3H, s), 3.47 (6H, s), 4.17 (6H, s)	245, 365
(3d)	C ₂ H ₅	A	24	40–80	1.06–1.66 (12H, m), 3.60 (4H, q), 4.53 (4H, q), 7.43 (5H, s)	232, 276, 398
(3e)	C ₂ H ₅	A	24	30–57	1.27 (6H, t), 1.65 (6H, t), 2.10 (3H, s), 3.53 (4H, q), 4.37 (4H, q)	236, 370

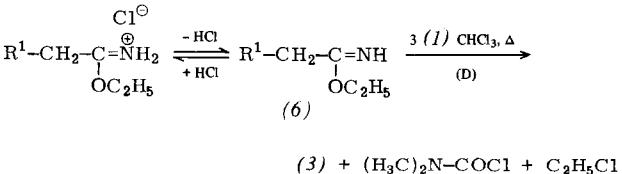
wasserstoff mit 2 mol (1) zu den neuen 2,4,6-Trichlor-1,3,7-triazaheptatrienium-chloriden (3) umsetzen läßt^[4] (Tabelle 1).



Die Verbindung (3b) bildet sich mit 95 bzw. 85 % Ausbeute auch aus (1) und den Verbindungen (4)^[5] oder (5)^[6], was dafür spricht, daß letztere als Zwischenstufen bei der Synthese von (3) aus (2) und (1) auftreten.



Sehr viel schneller als die Nitrile (2) reagieren die Iminoether (6) mit (1). Die Verbindungen (3) bilden sich mit sehr guten Ausbeuten (siehe Tabelle 1).



Die 2,4,6-Trichlor-1,3,7-triazaheptatrienium-chloride (3) sind hygroskopische Substanzen, beständig in wasserfreier Atmosphäre, löslich in Dichlormethan und Chloroform, unlöslich in Ether. Ihre Strukturen werden durch die Spektraldaten (Tabelle 1) und durch die Pyrolyse zu 4,6-Dichlor-2-(dialkylamino)pyrimidinen (7) bewiesen. Diese Reaktion ist besonders nützlich. In jedem Fall bildet sich nur das symmetrische Isomer (7) (siehe Tabelle 2). Die Strukturen der Produkte haben wir durch zwei unabhängige Synthesen bewiesen^[6]. Unseres

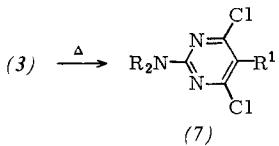
Wissens war (7a) die einzige bisher bekannte Verbindung dieses Typs^[7]. Die beiden Chloratome in (7) sind beweglich. Bei der Hydrolyse oder Aminolyse bilden sich Derivate der Barbitursäure^[6].

Arbeitsvorschriften

Synthese von (3) nach Methode A: Man erhitzt 0.01 mol (1) und 0.02 mol (2) in wasserfreiem Chloroform, durch das gasförmiges HCl strömt, unter Rückfluß, bis (1) vollkommen verbraucht ist (24 bis 72 h). Die gelbe Lösung wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand dreimal mit wasserfreiem Ether gewaschen. Das gelbe Produkt ist praktisch reines (3).

Synthese von (3) nach Methoden B und C: Man erhitzt 0.01 mol (1) und 0.01 mol (4) oder (5) drei Stunden unter Rückfluß in wasserfreiem Chloroform und arbeitet wie bei Methode A auf.

Synthese von (3) nach Methode D: Man erhitzt 0.03 mol (1) und 0.01 mol (6) drei bis vier Stunden unter Rückfluß in wasserfreiem Chloroform und arbeitet wie bei Methode A auf.



Synthese von (7): In einer Kugelrohr-Apparatur erhitzt man 0.01 mol (3) bei 0.1 bis 0.01 Torr auf 100 bis 160°C. Man erhält ein Öl, das [außer bei (7d)] bald erstarrt. Die feste Masse wird aus wäßrigem Methanol umkristallisiert. Die Verbindung (7d) kann durch Destillation oder Säulen-chromatographie (Silicagel 60/Benzol) gereinigt werden.

Eingegangen am 29. Dezember 1976 [Z 641]

[1] Phosgeniminium-Chemie, 22. Mitteilung. – 21. Mitteilung: M. Huys-Francotte, Z. Janousek, H. G. Viehe, J. Chem. Res., im Druck.

[2] Z. Janousek, H. G. Viehe, Angew. Chem. 85, 90 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 74 (1973); C. Humbert, Mémoire de Licence, Université de Louvain 1972.

Tabelle 2. Physikalische Eigenschaften der Verbindungen (7).

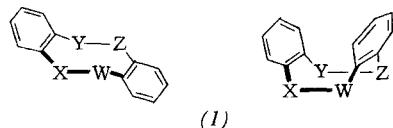
R	R ¹	Ausb. [%]	Fp [°C] (Kp [°C/Torr])	¹ H-NMR (CDCl ₃) TMS=0 δ [ppm]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm]
(7a)	CH ₃	H	33	53	3.33 (6H, s), 6.78 (1H, s)
(7b)	CH ₃	C ₆ H ₅	90	82–83	3.17 (6H, s), 7.18 (5H, m)
(7c)	CH ₃	CH ₃	84	60–61	3.10 (6H, s), 2.25 (3H, s)
(7d)	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	61	(115/0.1)	1.23 (6H, t), 3.60 (4H, q), 7.25 (5H, m)

- [3] H. G. Viehe, Z. Janousek, Angew. Chem. 85, 837 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 806 (1973).
 [4] Unabhängige Vilsmeier-Reaktionen haben kürzlich zu analogen Ergebnissen geführt: J. Liebscher, H. Hartmann, Collect. Czech. Chem. Commun. 41, 1565 (1976).
 [5] E. Goffin, Dissertation, Université de Louvain 1974.
 [6] B. Stelander, Dissertation, Université de Louvain, geplant für 1977.
 [7] W. R. Boon, J. Chem. Soc. 1952, 1532.

Sessel und Wanne: Stabile Konformere eines achtgliedrigen Ringsystems^[**]

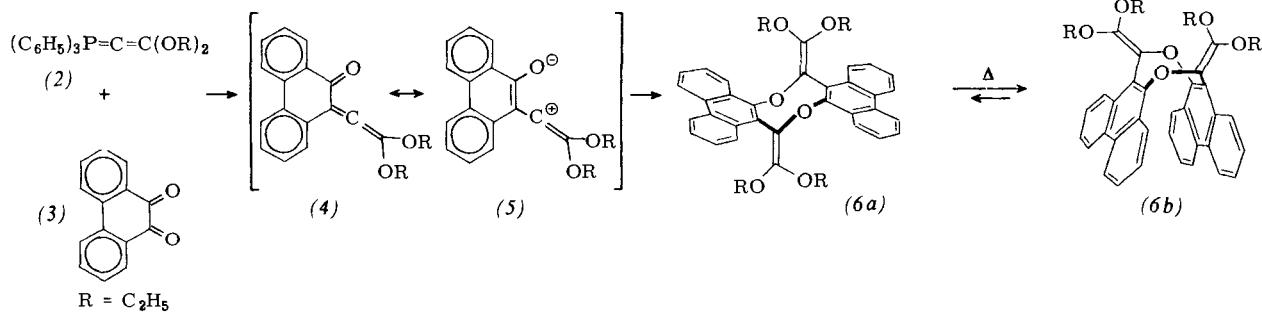
Von Rolf W. Saalfrank^[*]

Achtgliedrige Ringsysteme des Typs (1) können eine starre Sessel-ähnliche Konformation oder eine flexible Wannen-ähnliche Konformation einnehmen^[1]. α -Disalicylid [(1), X=Z=O; Y=W=CO] liegt ausschließlich in der Wannen-Konformation vor^[2]. Dagegen sind beim 5,6,11,12-Tetrahydrodibenz[a,e]cycloocten [(1), X=Z=Y=W=CH₂] in Lösung die Sessel- und Wannen-Konformationen annähernd gleich häufig^[3], während im kristallinen Zustand nur die Sessel-Konformation bekannt ist^[4]. Im folgenden wird erstmals über die Synthese und Isolierung der Sessel- und Wannen-Konformere eines achtgliedrigen Ringsystems berichtet.



(1)

Bei der Wittig-Reaktion des (2,2-Diethoxyvinyliden)triphenylphosphorans (2) mit 9,10-Phenanthrenchinon (3) entsteht – wahrscheinlich durch [4+4]-Cycloaddition^[6] des 1,4-Dipols



R = C₂H₅

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Konformere (6a) und (6b).

	Ausb. [%] [a]	Fp [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	UV (C ₂ H ₅ OH) λ _{max} [nm] (log ε)	¹ H-NMR (60 MHz, CDCl ₃ , TMS intern) τ	¹³ C-NMR [ε] (25.15 MHz, CDCl ₃ , TMS intern) δ [ppm]
(6a)	9.8	190 [b]	1621; 1592	415; 437 (je 4.58)	9.70 (6H, t); 8.72 (6H, t); 7.1 bis 5.8 (8H, m) [c]; 2.9 bis 0.8 (16H, m)	-154.38; -132.33; -130.72; -129.99; -121.43; -116.16; -61.19; -59.13; -15.17; -13.92
(6b)	52	245 (Zers.)	1613; 1585	450 (4.56)	8.77 (6H, t); 8.60 (6H, t); 6.04 (4H, q), 5.92 (4H, q) [d]; 3.7 bis 1.3 (16H, m)	-155.75; -132.81; -129.75; -128.69; -121.38; -115.25; -61.64; -59.34; -15.59; -15.26

[a] Bezogen auf eingesetztes (2,2-Diethoxyvinyl)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat.

[b] Umwandlungspunkt des gelben Sessel-Konformers in das orangefarbene Wannen-Konformer.

[c] Diastereotope Methylenprotonen.

[d] In 1,2-Dichlorbenzol zeigen die diastereotopen Methylenprotonen auch bei diesem Konformer das zu erwartende Aufspaltungsmuster.

[e] Jeweils zehn der insgesamt zwanzig ¹³C-NMR-Signale.

[*] Priv.-Doz. Dr. R. W. Saalfrank
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Teilweise vorgetragen auf der V. International Conference of Organic Phosphorus Chemistry, Gdańsk (Polen), September 1974.

(5) an das „o-chinoide“ Allen (4)^[5] – das Cyclooctanderivat (6), dessen Sessel- und Wannen-Konformere (6a) und (6b) sich durch fraktionierende Kristallisation trennen lassen.

Die Identifizierung der Konformere stützt sich auf die temperaturabhängigen ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren (Tabelle 1).

Aufgrund ihrer Molekülsymmetrie [C₁ für (6a), C₂ für (6b)] erwartet man in den ¹H-NMR-Spektren beider Konformere bei Raumtemperatur für die Methylengruppen zwei Triplets, und da die Methylenprotonen in beiden Molekülen diastereotop sind, je ein Multiplett. Ein Molekülmodell zeigt, daß im starren Sessel-Konformer (6a) zwei Ethoxygruppen weiter über den Phenanthrenresten liegen als die beiden anderen. Dadurch werden zwei CH₃-Gruppen stärker abgeschirmt; ihre Signale erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum bei beträchtlich höherem Feld. Im flexiblen Wannen-Konformer (6b) dagegen befindet sich keine Ethoxygruppe in einer ausgezeichneten Umgebung. Die beiden CH₃-Triplets unterscheiden sich daher in ihrer chemischen Verschiebung nur wenig.

Beim Erwärmen von Sessel oder Wanne in 1,2-Dichlorbenzol entsteht ein Gleichgewichtsgemisch. Die Lage des Gleichgewichtes (Sessel : Wanne ≈ 1 : 2) ist zwischen 30 und 90°C praktisch temperaturunabhängig.

Alle Konformere der Wannen-Familie sind chiral. Ihre Racemisierung erfolgt durch Umklappen des achtgliedrigen Rings. Wie das Multiplett der diastereotopen Methylenprotonen zeigt, ist die Racemisierung bei Raumtemperatur in bezug auf die ¹H-NMR-Zeitskala langsam. Mit steigender Temperatur wird sie schneller, und bei etwa 100°C sind die Methylenprotonen magnetisch äquivalent.

Überraschend ist die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren des Sessel-Konformers (6a): Ab 120°C beginnen sich seine CH₃-Triplets zu verbreitern, bei etwa 160°C koaleszieren sie, und bei 180°C tritt genau in der Mitte der ursprünglichen Triplets ein neues Triplet doppelter Intensität

auf^[7]. Diese Erscheinung läßt vermuten, daß im Sessel-Konformer unter diesen Bedingungen eine Rotation um die exocyclische C=C-Doppelbindung möglich ist^[8].

Daß es sich bei den isolierten Substanzen um Konformere handelt, zeigt auch die Tatsache, daß die Differenzen zwischen