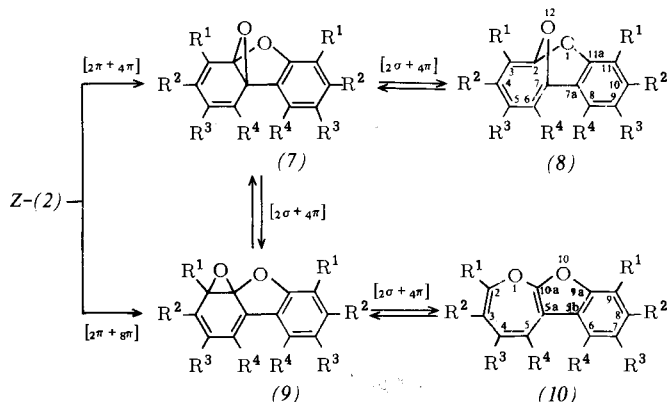


ausschließen. Zum Vergleich dienten die Verbindungen (5)^[1] und (6)^[7]. Daher scheidet die Benzoxet-Struktur (3) aus. *o,o'*-Diphenochinone sind theoretisch aus der *Z*- oder *E*-Konfiguration zu einer Vielfalt von Valenzisomerisierungen fähig. Aus den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Valenzisomere folgt jedoch, daß nur Prozesse in Frage kommen, an denen beide CO-Gruppen beteiligt sind und die zu asymmetrischen Strukturen führen. Somit bleiben von den intramolekularen Cycloadditionsmöglichkeiten dieser 14 π -Elektronensysteme nur die beiden Wege *Z*-(2) \rightarrow (7) \rightarrow (8) und *Z*-(2) \rightarrow (9) \rightarrow (10) übrig:



Diese Problematik erinnert an das sauerstoffüberbrückte [10]Annulen^[8]. Die spektroskopischen Daten sprechen gegen eine Benzoloxid- und für eine Oxepinstruktur (8/10)^[9]: IR (KBr): Aufgespaltene Bande mittlerer Intensität bei 1600 bis 1660 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): AB-System der aromatischen Ringprotonen in (8/10a) bei δ =7.2 und 7.1 mit $J_{1,3}$ =2 Hz und AB-System der nichtaromatischen Ringprotonen bei δ =6.4 und 5.5 mit $J_{1,3}$ ≤1 Hz. – ¹³C-NMR (CDCl₃): Jeweils 12 Signale der erwarteten Multiplizität für die sp²-Kohlenstoffatome im Bereich 170.8 ≥ δ ≥ 90.6, die nicht mit einer Epoxid-, wohl aber mit den Oxepin-(Ketenacetal-)Strukturen [C-3/C-5a: 100 ≥ δ ≥ 96; C-2/C-10a: 161 ≥ δ ≥ 153] vereinbar sind.

Ein thermisches Gleichgewicht (8) \rightleftharpoons (7) bzw. (10) \rightleftharpoons (9) ist anhand von NMR-Messungen auszuschließen. Die mit Triphenylphosphan oder Iodwasserstoff mögliche Desoxygenierung von (8) sowie (10) zum symmetrischen Dibenzofuransystem^[11] läßt jedoch eine Reversibilität vermuten. Zwischen den beiden Oxepinsystemen (8) und (10) kann durch Spektroskopie allein nicht entschieden werden. Die Röntgen-Strukturanalyse von (8/10g) brachte die Entscheidung zugunsten des linear anellierten Oxepino[2,3-*b*]benzofuran-Systems (10). Ob – abhängig von Substitution und Reaktionsbedingungen – die sauerstoffüberbrückten 2,7-Epoxy-1-benzoxonine (8) entstehen können, und welche mechanistischen Wege für den Prozeß (1) \rightarrow (10) insgesamt in Frage kommen, muß vorerst offen bleiben.

Aus der Neubestimmung der Struktur der Dehydrierungsprodukte von (1) ergeben sich folgende Feststellungen:

1. Die Verbindungen (8/10) sind unseres Wissens die ersten Oxepino-benzofurane und gehören zu den ersten isolierten – (8/10b) schon 1955 – Oxepinen überhaupt^[10].
2. Die *o*-Methylcyclohexadienon-Teilstruktur in den *o,o'*-Diphenochinonen neigt nicht zur Cyclisierung zu Benzoxet-Systemen. Dies weist zugleich auf eine mögliche Rückwandlung eines 2,4-Cyclohexadienons in ein Oxepin hin („Umkehrung“ des NIH-Effektes)^[9a].
3. Die aus der Benzoxetform abgeleiteten mechanistischen Folgerungen und die Strukturen der dabei formulierten Reaktionsprodukte müssen überprüft werden.

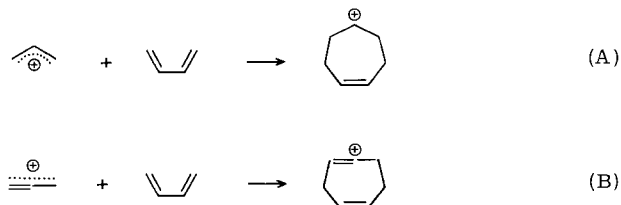
Eingegangen am 14. November 1977 [Z 882]

- [1] E. Müller, R. Mayer, B. Narr, A. Rieker, K. Scheffler, Justus Liebigs Ann. Chem. 645, 25 (1961); vgl. auch P. Claus, P. Schilling, J. S. Gratzl, K. Kratzl, Mh. Chem. 103, 1178 (1972).
- [2] a) J. Baltes, F. Volbert, Fette, Seifen, Anstrichm. 57, 660 (1955); b) E. Müller, H. Kaufmann, A. Rieker, Justus Liebigs Ann. Chem. 671, 61 (1964); c) F. R. Hewgill, B. R. Kennedy, J. Chem. Soc. C 1966, 362; F. R. Hewgill, D. G. Hewitt, ibid. C 1967, 726.
- [3] a) V. V. Karpov, M. L. Khidkel, Zh. Org. Khim. 4, 861 (1968); b) H. D. Becker, K. Gustafsson, J. Org. Chem. 42, 2966 (1977); c) H. Kaufmann, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1963; d) H. Adolph, E. Müller, unveröffentlicht.
- [4] H. D. Becker, K. Gustafsson, Tetrahedron Lett. 1976, 1705, 4883; H. D. Becker, J. Org. Chem. 34, 1198 (1969); zit. Lit.
- [5] H. Kolshorn, H. Meier, Z. Naturforsch. A 32, 780 (1977).
- [6] H. Meier, Vortrag bei der Chemiedozententagung in Marburg 1977; vgl. auch E. Voigt, H. Meier, Chem. Ber. 110, 2242 (1977).
- [7] H.-D. Becker, T. Bremholt, E. Adler, Tetrahedron Lett. 1972, 4205.
- [8] E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer, W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 642 (1964); F. Sondheimer, A. Shani, J. Am. Chem. Soc. 86, 3168 (1964).
- [9] Vgl. a) A. Rieker, G. Henes, S. Berger, Chem. Ber. 108, 3700 (1975); b) S. Berger, A. Rieker, Org. Magn. Reson. 6, 78 (1974).
- [10] Unsubstituiertes Oxepin: E. Vogel, R. Schubart, W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 535 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 510 (1964). 3-Benzoxepin: K. Dimroth, H. Freyschlag, Angew. Chem. 69, 721 (1957). 1-Benzoxepin: vgl. [8].

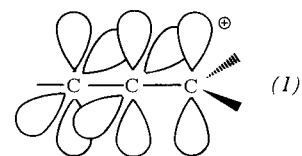
[4 + 3]-Cycloadditionen von Allenylkationen^[**]

Von Herbert Mayr und Bärbel Grubmüller^[*]

Cycloadditionsreaktionen von Allyl-Kationen mit Dienen (Gl. A) wurden von H. M. R. Hoffmann untersucht^[1].



Wir berichten erstmals über entsprechende Reaktionen von Allenyl-Kationen (1), die unter Bildung von Vinylkationen verlaufen (Gl. B).

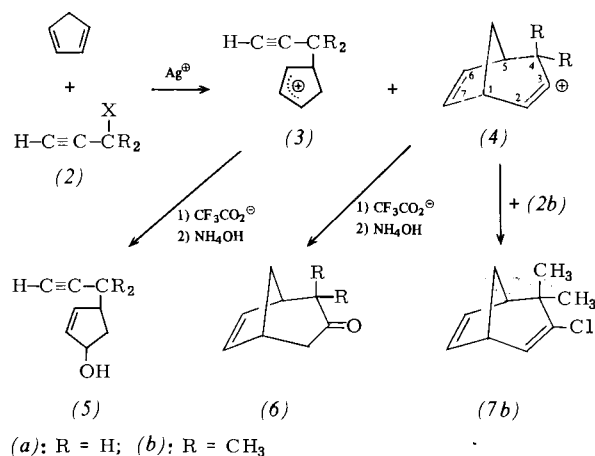


Behandelt man eine Lösung von Propargylbromid (2a), X=Br, und Cyclopentadien in Pentan mit Silber-trifluoracetat^[2], so erhält man nach Hydrolyse mit wäßrigem Ammoniak in 46 % Ausbeute ein Gemisch von 85 % 4-(2-Propinyl)cyclopent-2-en-1-ol (5a) und 15 % Bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (6a). In gleicher Weise sind aus 3-Chlor-3-methyl-1-butan (2b), X=Cl, 28 % (5b), 35 % (6b) und 37 % 3-Chlor-4,4-dimethylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (7b) in einer Gesamtausbeute von 50 % erhältlich. Neben einem unbedeutenden Anteil höhermolekularer Verbindungen wurden nur die Alkohole (2), X=OH, als Nebenprodukte gefunden.

[*] Dr. H. Mayr, B. Grubmüller
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

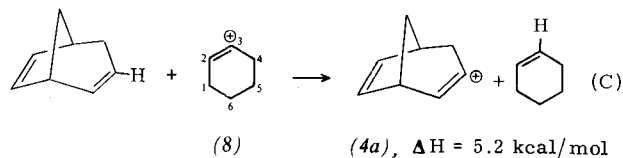
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Degussa, Frankfurt am Main, unterstützt.

Die Cyclopentenole (5), die als Diastereomergemisch entstehen, ließen sich durch CrO_3 -Oxidation zu den entsprechenden Cyclopentenonen identifizieren. Die spektroskopischen Daten der Ketone (6) stimmten mit Literaturangaben^[3] überein. Die Struktur von (7b) wurde durch ^{13}C -NMR- und Massenspektroskopie gesichert. Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt drei olefinische Protonen [Quartett bei $\delta=5.82$ und 6.30 (H^6 und H^7 ; $J_{6,7}=6$, $J_{5,6}=J_{1,7}=3$ Hz) sowie ein Dublett bei $\delta=6.03$ (H^2 ; $J_{1,2}=7$ Hz)]; beim Entkoppeln der Brückenkopfprotonen H^1 und H^5 beobachtet man im vinyllischen Bereich erwartungsgemäß zwei Dubletts und ein Singulett. Ähnliche ^1H -NMR-Spektren sind von anderen 3-Halogenbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienen bekannt^[4].



Die Bildung der Produkte (5) bis (7) läßt sich mit Allenylkationen (1) als Zwischenstufen aus der Reaktion von Ag^{\oplus} mit (2) deuten. Cyclopentadien kann (1) am sp^2 -Kohlenstoffatom angreifen und so zum Alkynylcyclopentenylkation (3) reagieren, das von CF_3CO_2^- abgefangen wird. Hydrolyse des dabei entstehenden Trifluoressigsäureesters liefert schließlich den Alkohol (5). Alternativ erscheint die Bildung von (3) dadurch möglich, daß Cyclopentadien schon das Alkynylhalogenid angreift, bevor die CX -Bindung vollständig gelöst ist.

Die bicyclischen Produkte (6) und (7b) leiten sich vom Vinylkation (4) ab, das durch konzertierte oder stufenweise Cycloaddition eines Allenylkations an Cyclopentadien entstehen kann. (4) ergibt mit CF_3CO_2^- einen Vinylester, dessen Hydrolyse zum Keton (6) führt. Andererseits kann (4) mit (2b) unter Bildung von (7b) und Freisetzung eines 1,1-Dimethylallenylkations reagieren. Die entsprechende Reaktion mit (2a) wird nicht beobachtet, wahrscheinlich weil das unsubstituierte Allenylkation zu wenig stabilisiert ist. In Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Mechanismus wird auch (7b) nicht gebildet, wenn die Konzentration an (2b) durch langsames Zutropfen klein gehalten wird.



Nach MINDO/3-Berechnungen^[5] ist das Vinylkation (4a) um 5 kcal/mol weniger stabilisiert als das monocyclische Vinylkation (8) (Gl. C) – vermutlich, weil der optimierte $\text{C}^2\text{C}^3\text{C}^4$ -Winkel (146°) in (4a) stärker von der linearen Idealgeometrie abweicht als der entsprechende Winkel (153°) in (8)^[6]. Für beide Vinylkationen (4a) und (8) findet man mit MINDO/3

eine Delokalisierung der positiven Ladung durch den hyperkonjugativen Effekt der C^1C^2 - und C^4C^5 -Bindungen.

Eingegangen am 25. November 1977 [Z 889]

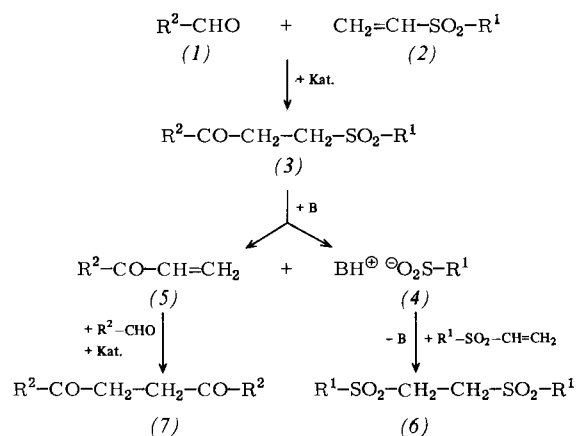
- [1] H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. 85, 877 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 819 (1973).
- [2] Zur Bedeutung des Silber-Gegenions vgl. H. M. R. Hoffmann, G. F. P. Kernaghan, G. Greenwood, J. Chem. Soc. B 1971, 2258.
- [3] (6a): N. A. LeBel, R. N. Liesemer, J. Am. Chem. Soc. 87, 4301 (1965); A. E. Hill, G. Greenwood, H. M. R. Hoffmann, ibid. 95, 1338 (1973). – (6b): N. J. Turro, S. S. Edelson, J. R. Williams, T. R. Darling, W. B. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 91, 2283 (1969); H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens, R. H. Smithers, ibid. 94, 3940 (1972).
- [4] W. R. Moore, W. R. Moser, J. E. La Prade, J. Org. Chem. 28, 2200 (1963); C. W. Jefford, J. Mareda, J.-C. E. Gehret, nT. Kabengele, W. D. Graham, U. Burger, J. Am. Chem. Soc. 98, 2585 (1976).
- [5] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 97, 1285 (1975).
- [6] H. Fackler, P. v. R. Schleyer, H. Mayr, unveröffentlicht.

Neue Methode zur Darstellung symmetrischer γ -Diketone^[1]

Von Hermann Stetter und Hans-Jürgen Bender^[*]

Die thiazoliumsalz-katalysierte Addition von aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aldehyden^[2] an aktivierte Doppelbindungen läßt sich auch auf α,β -ungesättigte Sulfone übertragen.

Überraschenderweise wird jedoch hierbei als Produkt nicht das zu erwartende γ -Ketosulfon gefunden, sondern ein 1:1-Gemisch aus γ -Diketon und γ -Disulfon. Wir erklären dies mit der Spaltung des γ -Ketosulfons (3) in Sulfinat (4) und Vinylketon (5). An das Vinylketon addiert sich ein weiteres Molekül Aldehyd (1) zum symmetrischen γ -Diketon (7), das schließlich isoliert werden kann. Das Sulfinat-Ion hingegen bildet mit noch unverbrauchtem Vinylsulfon (2) das ebenfalls isolierbare γ -Disulfon (6).



Diese Reaktion, die bei mehreren Aryl-Vinyl-Sulfonen beobachtet wurde, ist präparativ nutzbar, wenn als Doppelbindungskomponente (2) Divinylsulfon ($\text{R}^1 = \text{CH}=\text{CH}_2$) verwendet wird, da dann die Trennung von γ -Disulfon und γ -Diketon ohne Schwierigkeiten gelingt. Außerdem läßt sich dann das Verhältnis Aldehyd:Vinylsulfon auf 2:1 beschränken.

Bei den in Tabelle 1 angegebenen Beispielen wurde unter folgenden Reaktionsbedingungen gearbeitet:

[*] Prof. Dr. H. Stetter, Dipl.-Chem. H.-J. Bender
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen