

zeugen und direkt NMR-spektroskopisch zu beobachten. Xanthen kann nicht ohne großen Energieaufwand unter Skelettlagerung reagieren.

Das sauerstoffhaltige Carbanion (5) wurde durch Umsetzung von (4) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei -30°C erhalten. Bei den NMR-Daten [(5): 60 MHz- ^1H -NMR (NH_3 , ca. 34°C): $\delta=3.08$ (1 H, s, H-9), 4.9–5.4 (6 H, m, H-1, 2, 4), 5.78 (2 H, dt, H-3, $J=7.0, 6.0, 2.0$ Hz); 20 MHz- ^{13}C -NMR (NH_3 , ca. 30°C , TMS): $\delta=68.92$ (d, C-9, $J_{\text{CH}}=156$ Hz), 109.40 (d, $J_{\text{CH}}=161$ Hz), 118.84 (d, $J_{\text{CH}}=153$ Hz), 112.32 (d, $J_{\text{CH}}=154$ Hz), 126.44 (d, $J_{\text{CH}}=153$ Hz), 143.04 (s, C-9a), 152.37 (s, C-4a)] sagt die drastische Hochfeldverschiebung im ^1H -NMR-Spektrum beim Übergang von (4) nach (5) zweifellos am meisten über die Natur des π -Systems aus (Abb. 1). Die Signale der „benzoiden“ Protonen des Anions treten nicht mehr im „aromatischen“ Teil des Spektrums auf, sondern in einem Bereich ($\delta=5$ –6), der normalerweise den Protonen konventioneller Olefine vorbehalten ist. Einblick in die möglichen Ursachen dieser Verschiebung kann man leicht durch Vergleich der NMR-Spektren (in NH_3 bei ca. 34°C) von (5) und (6) (Diphenylmethanid-Ion als Modellverbindung) gewinnen: Das carbanionische Zentrum in (5) absorbiert bei viel höherem Feld ($\delta=68.92$) als das in (6) ($\delta=81.33$), und auch die größere Gruppe der „benzoiden“ Protonen [6H in (5) und 8H in (6)] absorbiert in (5) bei viel höherem Feld ($\delta=5.1$) als in (6) ($\delta=6.8$). Da die ^{13}C -NMR-Information sicherstellt, daß das carbanionische Zentrum in (5) einen beträchtlich größeren Teil der negativen Ladung zurückhält als sein Gegenstück in (6), läßt sich die Hochfeldverschiebung der Signale der „benzoiden“ Protonen beim Übergang von (6) nach (5) nicht als „Elektro-nendichte“-Effekt abtun, sondern kann hauptsächlich auf einen paramagnetischen Ringstrom zurückgeführt werden.

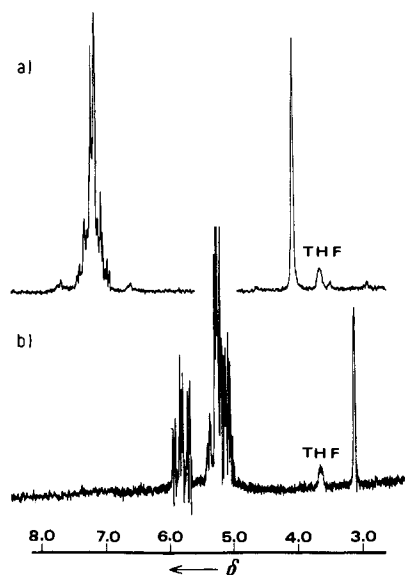


Abb. 1. 60 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von a) Xanthen (4) und b) dem Xanthenid-Ion (5) bei ca. 34°C in flüssigem Ammoniak mit etwas Tetrahydrofuran (<1%, interner Standard) als Lösungsmittel.

Die hier diskutierten Spektren scheinen zu zeigen, daß das Anion (5) zu den recht seltenen bemerkenswert stabilen^[3] Spezies mit antiaromatisch delokalisierten π -Elektronen gehört, d. h. daß es ein paratropes Molekül mit $4n\pi$ -Elektronen ist.

Eingegangen am 5. September 1979 [Z 356]

CAS-Registry-Nummern:

(4): 92-83-1 / (5): 72301-71-4 / (6): 18802-87-4.

[1] Informative Zusammenfassung siehe R. R. Schmidt, Angew. Chem. 87, 603 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 581 (1975).

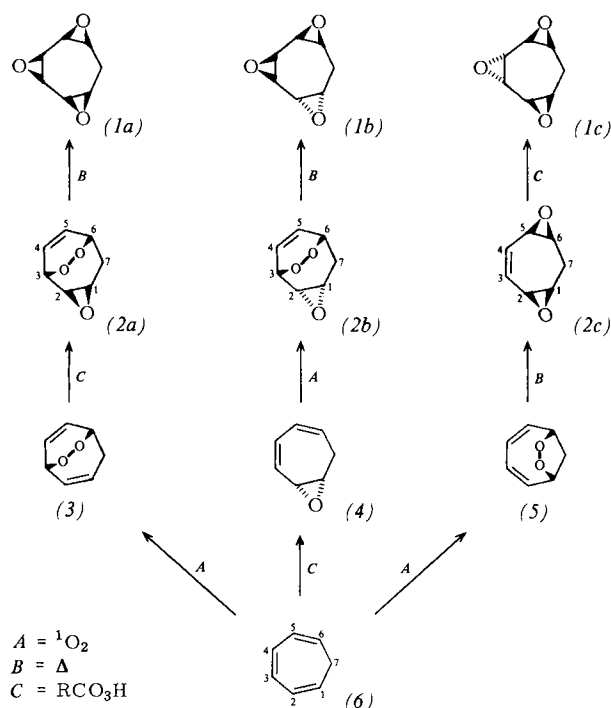
[2] Diskussion von (4) und (5) anhand von Aciditätsmessungen siehe H. S. Kasmai, H. W. Whitlock, Jr., J. Org. Chem. 37, 2161 (1972).

[3] Das ^1H -NMR-Spektrum von (5) (Abb. 1b) veränderte sich innerhalb von 11 h bei Raumtemperatur weder qualitativ noch quantitativ. Durch Zusatz von Wasser wurde (5) quantitativ in (4) umgewandelt.

Stereospezifische Synthese der Cycloheptatrien-trioxide^[**]

Von Waldemar Adam und Metin Balci^[*]

Bei den Trioxiden von 1,3,5-Cycloheptatrien sind drei Stereoisomere denkbar: die *syn,syn*- (1a), *syn,anti*- (1b) und *anti,anti*-Form (1c). Die thermische oder photochemische Bildung von *syn*-Dioxiden aus Endoperoxiden, die durch Oxygenierung konjugierter Diene mit Singulett-Sauerstoff leicht erhältlich sind, sollte sich als Basis für stereospezifische Synthesen solcher komplizierten Moleküle^[1] eignen. Wir zeigen in Schema 1, wie sich 1,3,5-Cycloheptatrien (6)



Schema 1. Permutation der Reaktionsschritte A, B und C zur stereospezifischen Synthese der Cycloheptatrien-trioxide (1a-c). ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten siehe Tabelle 1 bzw. 2.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten der Verbindungen (1a-c) und (2a-c) (Standard: TMS).

(1a) (CDCl_3): $\delta=1.7$ –2.1 (m, 1H, <i>endo</i> -H ⁷), 2.4–2.8 (m, 1H, <i>exo</i> -H ⁷), 2.9–3.6 (m, 6H)
(1b) (CDCl_3): $\delta=1.6$ –2.0 (m, 1H, <i>endo</i> -H ⁷), 2.4–3.4 (m, 7H)
(1c) (CCl_4): $\delta=0.7$ –1.25 (m, 1H, <i>endo</i> -H ⁷), 2.45–3.25 (m, 7H)
(2a) (CDCl_3): $\delta=2.06$ (ddd, 1H, <i>endo</i> -H ⁷), 2.7 (dd, 1H, <i>exo</i> -H ⁷), 3.1 (t, 1H, H ¹), 3.35 (t, 1H, H ²), 4.5–4.8 (m, 1H, H ⁶), 4.8–5.1 (m, 1H, H ²), 6.3–6.8 (m, 2H, H ^{4,5}); $J_{12}=4.0$, $J_{23}=4.3$, $J_{67(\text{exo})}=3.6$, $J_{17(\text{endo})}=5.5$, $J_{67(\text{endo})}=3.4$, $J_{77}=16.7$, $J_{17(\text{exo})}\approx 0$ Hz
(2b) (CDCl_3): $\delta=2.2$ –2.4 (m, 2H, H ⁷), 3.0–3.4 (m, 2H, H ^{1,2}), 4.2–4.5 (m, 1H, H ⁶), 4.8–5.2 (m, 1H, H ³), 5.8–6.4 (m, 2H, H ^{4,5})
(2c) (CCl_4): $\delta=1.0$ –1.4 (m, 1H, <i>endo</i> -H ⁷), 2.3–2.8 (m, 1H, <i>exo</i> -H ⁷), 3.0–3.3 (m, 4H, H ^{1,2,5,6}), 5.65 (s, 2H, H ^{3,4})

[*] Prof. Dr. W. Adam (NIH Career Awardee, 1975–1980), Dr. M. Balci, Department of Chemistry, University of Puerto Rico, Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society (11022-AC1), der National Science Foundation (CHE-78-12621) und den National Institutes of Health (GM-00141-05 und RR-8102-07) unterstützt.

Tabelle 2. ^{13}C -NMR-Daten der isomeren Cycloheptatriennoxide (1a-c).

Trioxid [a]	δ -Werte (CDCl_3) [b]					
	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁷
(1a)	52.61	53.11	50.56	50.56	53.11	52.61
(1b)	51.39	53.19	50.35	50.39	52.83	50.70
(1c)	51.86	52.29	50.61	50.61	52.29	51.86

[a] Wir danken Dr. Obenaus (JEOL Company, New Jersey) für die Spektren von (1a) und (1b) und Dr. D. Scheutzw (Würzburg) für das Spektrum von (1c). [b] Die Numerierung der C-Atome bezieht sich auf Cycloheptatrien (6).

durch die in passender Reihenfolge durchgeführten Schritte Oxygenierung mit Singulett-Sauerstoff (Schritt A), Umlagerung Endoperoxid/Dioxid (Schritt B) und Epoxidation mit Peroxysäure (Schritt C) in die drei Trioxide (1a-c) umwandeln läßt. Unseres Wissens ist eine solche Permutation dieser Reaktionsschritte noch nicht zur stereospezifischen Synthese von Polyoxiden herangezogen worden.

syn,syn-Trioxid (1a) (Schritt A, C, B): Durch Epoxidation des aus (6) mit Singulett-Sauerstoff erhaltenen [2+4]-Endoperoxids (3)^[2] mit *m*-Chlorperoxybenzoesäure in CH_2Cl_2 bei 40 °C entstand das syn-Oxid (2a) als Hauptprodukt (35% Ausbeute); es wurde durch Chromatographie (Silicagel, CH_2Cl_2) als farblose Plättchen vom Fp=101–103 °C (*n*- $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) isoliert. Eine Betrachtung von Dreiding-Modellen der [2+4]-Endoperoxide legt nahe, daß der Angriff der Peroxysäure an der syn-Seite der C_3 -Brücke am wenigsten behindert ist. Beim Erhitzen (190 °C in Toluol, 1 h, abgeschmolzenes Röhrchen) lagert sich (2a) in 32% Ausbeute in (1a) um, farblose Plättchen vom Fp=159–162 °C (Fp=165 °C^[3]). (1a), das einzige der drei isomeren Trioxide, das bisher isoliert, gereinigt und röntgenographisch charakterisiert wurde, ist von Prinzbach und Rücker^[3] durch eine klassische Reaktionsfolge aus Cycloheptatrienoxid synthetisiert worden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält vier Signale; dies ist nur mit einer symmetrischen Struktur zu vereinbaren.

syn,anti-Trioxid (1b) (Schritt C, A, B): Das Cycloheptatrienoxid (4), das leicht durch Epoxidation von (6) mit Peroxyessigsäure erhalten werden kann^[4], wurde mit Tetraphenylporphyrin als Sensibilisator in CCl_4 bei 0 °C photooxygeniert (siehe ^[2a]). Dabei konnte das Endoperoxid (2b) in 68% Ausbeute durch Chromatographie (Silicagel, CH_2Cl_2) als farblose Nadeln vom Fp=125–127 °C gewonnen werden. Nach Erhitzen von (2b) (190 °C in Toluol, 1 h, abgeschmolzenes Röhrchen) ließ sich (1b) durch Chromatographie (Silicagel, $\text{CHCl}_3/n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 1:1) in 44% Ausbeute als farblose Plättchen vom Fp=66–67 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ 1:2) isolieren. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten sieben Signale auf; dies ist nur mit der unsymmetrischen Struktur (1b) in Einklang.

anti,anti-Trioxid (1c) (Schritt A, B, C): Das [2+6]-Endoperoxid (5), neben (3) durch Photooxygenierung von (6) erhalten^[2a], diente als Ausgangsmaterial. Durch Thermolyse, bequemer jedoch durch Photolyse bei $\lambda = 350$ nm in Benzol, ließ sich (5) in das syn-Dioxid (2c) umlagern (57% Ausbeute nach Chromatographie (Silicagel, CHCl_3)), farblose Nadeln vom Fp=55–56 °C (*n*-Hexan/Ether 2:1). Die Betrachtung von Dreiding-Modellen legt nahe, daß die Epoxidation mit Peroxysäure vorzugsweise *anti* zu den vorhandenen Epoxidringen stattfinden sollte, da die *syn*-Annäherung durch die *endo*-Methylenwasserstoffatome blockiert zu sein scheint. Nach Oxidation von (2c) mit *m*-Chlorperoxybenzoesäure (in CH_2Cl_2 , 3 Tage) wurde (1c) in 31% Ausbeute isoliert, farblose Plättchen vom Fp=100–102 °C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 1:2). Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt vier Signale, wie sie für die symmetrische Struktur (1c) zu erwarten sind.

Eingegangen am 23. August 1979 [Z 362]

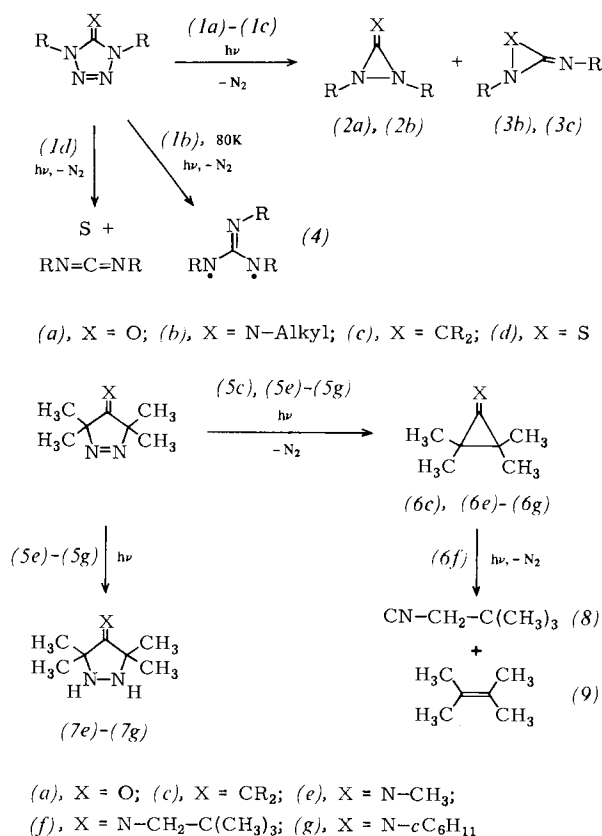
- [1] a) W. Adam, Angew. Chem. 86, 683 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 619 (1974); b) E. Vogel, H.-J. Altenbach, C. D. Sommerfeld, *ibid.* 84, 986 (1972) bzw. 11, 939 (1972); c) C. H. Forster, G. A. Berchthold, J. Org. Chem. 40, 3743 (1975).
 [2] a) W. Adam, M. Balci, Angew. Chem. 90, 1014 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 954 (1978); b) T. Asao, M. Yagihara, Y. Kitahara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51, 2131 (1978); c) A. Mori, H. Takeshita, Chem. Lett. 1978, 395.
 [3] H. Prinzbach, C. Rücker, Angew. Chem. 88, 611 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 559 (1976). Bei der erschöpfenden Epoxidation von Cycloheptatrienoxid mit Peroxysäure sollen auch (1b) und (1c) entstehen, die jedoch nicht rein aus der komplizierten Produktmischung isoliert werden konnten.
 [4] P. Schiess, M. Wisson, Helv. Chim. Acta 57, 980 (1974).

Cyclopropanimine durch Photolyse von Pyrazolinimininen; thermische Reaktion eines angeregten Zustands^[**]

Von Helmut Quast, Andreas Fuß und Alfred Heublein^[*]

Durch photochemische Stickstoffabspaltung aus 1,4-Dialkyltetrazolinen (1a)–(1c) entstehen Diaziridinone (2a), Diaziridinimine (2b), (3b) und Aziridinimine (3c), aus (1d) Carbodiimide und Schwefel^[1]. Bei der Matrixphotolyse der Tetrazolinimine (1b) bei 80 K sind Triplett-Trisiminomethane (4) ESR-spektroskopisch nachweisbar^[2].

Je nach Bedingungen erhält man Methylencyclopropane oder Trimethylenmethane und ihre Folgeprodukte durch Photolyse von 4-Alkyliden-1-pyrazolinen^[3], zum Beispiel (5c)^[4a,b]. Dagegen ließ sich das 1-Pyrazolinon (5a) photochemisch nicht zu (6a) zersetzen^[4c]. Durch Belichtung der Pyrazolinimine (5e)–(5g) bei erhöhter Temperatur erhielten wir nun die Cyclopropanimine (6e)–(6g).



[*] Prof. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. A. Fuß, Dr. A. Heublein
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Photochemische Bildung von Methylencyclopropan-Analoga. 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind Teil der Dissertation von A. H., Universität Würzburg 1976, und der geplanten Dissertation von A. F. – 2. Mitteilung: [2].