

- 62, 2825, 2829 (1979); ibid. 63, 1383 (1980); *Tetrahedron Lett.* 1981, 425.  
[2] Die Verbindung wurde durch Formylierung des käuflichen Dibenzolsulfimid(DBSI)-Salzes von L-Asparaginsäure-di-*tert*-butylester mit  $\text{CH}_3\text{-CO-O-CHO}$  (*L. I. Krimen, Org. Synth. 50*, 1 (1970)) erhalten.  
[3] Das Verhältnis ( $>9:1$ ) der Rotamere ist aus den NMR-Spektren bestimmbar; es bleibt nach Reinigungsschritten wie Chromatographie, Destillation oder Umkristallisation unverändert. Vermutlich handelt es sich um konformative Diastereomerie an der N—CHO-Formamidgruppe.  
[4] M. Bodanzky, G. G. Marconi, *J. Antibiot.* 23, 238 (1970); H. A. Barker, R. D. Smyth, R. M. Wilson, H. Weissbach, *J. Biol. Chem.* 234, 320 (1959).  
[5] D. Seebach, A. K. Beck, F. Lehr, T. Weller, E. W. Colvin, *Angew. Chem.* 93, 422 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 397 (1981).  
[6] Siehe die im Abschnitt *Redoxumpolung* der folgenden Übersicht zitierte Literatur: D. Seebach, *Angew. Chem.* 91, 259 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 239 (1979); vgl. auch die Diskussion in D. Seebach, W. Wypiel, W. Lubosch, H.-O. Kalinowski, *Helv. Chim. Acta* 61, 3100 (1978); B. W. Meic平安, P. Casara, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 119.  
[7] Aggregationsbildung von Enolaten in Lösung: L. M. Jackman, B. C. Lange, *Tetrahedron* 33, 2737 (1977).  
[8] Kürzlich wurde berichtet, daß die Alkylierung von Benzaltryptophansäureester ohne Verlust der optischen Aktivität gelingt: M. F. Braña, M. Garido, M. L. López, A. M. Sanz, *J. Heterocycl. Chem.* 17, 829 (1980).

### Synthese von Dithiapropanellane mit anellierten Benzolringen – Vorstufen für Moleküle mit Benzol-Dewarbenzol-Struktur<sup>[\*\*]</sup>

Von Klaus Weinges, Peter Günther, Wolfgang Kasel,

Georg Hubertus und Petra Günther<sup>[†]</sup>

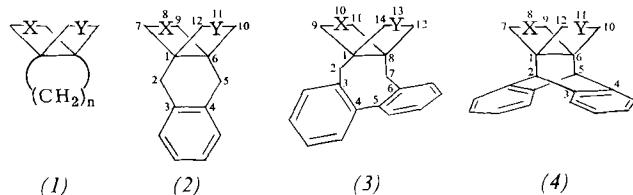
Professor Karl Freudenberg zum 95. Geburtstag gewidmet

Seit einigen Jahren untersuchen wir das thermische und photochemische Verhalten der über die Dithiapropanellane (1a) hergestellten 1,4-Polymethylen-Dewarbenzol-Derivate (5)<sup>[1-3]</sup>. Die Grenze ihrer thermischen Valenzisomerisierung ist bei der Umwandlung von 1,4-Hexamethylen-Dewarbenzol (5),  $n=6$ , zu [6]Paracyclophan (1,4-Hexamethylenbenzol) erreicht<sup>[4]</sup>; [5]Paracyclophan läßt sich auf diesem Weg nicht mehr aus (5),  $n=5$ , herstellen<sup>[5]</sup>.

Nach der bewährten Synthesemethode<sup>[2]</sup> für die 1,4-Polymethylen-Dewarbenzol-Derivate (5), nach der vor kurzem auch Pterodactyladien erhalten werden konnte<sup>[6]</sup>, stellten wir nun die Kohlenwasserstoffe (6)–(8) mit Benzol-Dewarbenzol-Struktur her. Als Edukte verwendeten wir die Dithiapropanellane (2a)–(4a) (Tabelle 1). Arbeiten von Jamrozik<sup>[7a]</sup> und Ripoll<sup>[8]</sup>, die die Dioxapropanellane (2c) bzw. (4c) beschreiben, veranlassen uns, vorläufige Ergebnisse zu publizieren, obwohl die Untersuchungen nicht abgeschlossen sind.

Wir fanden, daß das aus (2a) erhaltene 3,4-Benz[4.2.2]propella-7,9-dien (6) bis 120°C stabil ist, während bei Bestrahlung ein Isomerisationsprodukt noch unbekannter Konstitution entsteht. An dieser photochemischen Reaktion muß der Benzolring beteiligt sein, da  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch keine Arenprotonen mehr nachzuweisen sind.

Die Valenzisomerisierung des aus (3a) herstellbaren Dewarbenzol-Derivats (7) interessiert wegen des Cyclooctadienrings im Zusammenhang mit der erwähnten Valenzisomerisierung von (5),  $n=6$ , zu [6]Paracyclophan. Außerdem sind die Diheteropropellanellane (3) chiral, wie auch aus dem  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von (3a) (siehe Tabelle 1) hervorgeht. Die vorliegenden Racemformen müßten sich



(a): X, Y = S; (b): X = O, Y = S; (c): X, Y = O

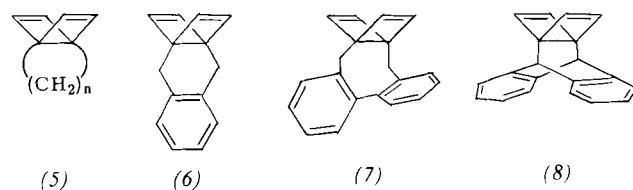
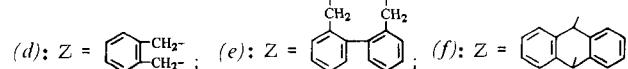
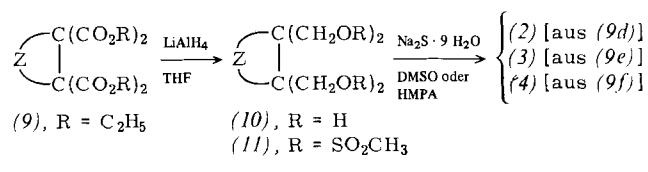


Tabelle 1. Einige physikalische Daten von (2a), (3a) und (4a).

(2a): $F_p = 108^\circ\text{C}$ (Methanol); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.08, 7.16$ (2 m, 4 arom. H), 2.90 (s, H-2,5), AB-Signal ( $\delta_A = 2.96, \delta_B = 2.69, J = 8$ Hz, H-7,9,10,12); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 135.17$ (s, C-3,4), 128.46, 126.69 (2 d, tert. arom. C), 60.57 (s, C-1,6), 43.74 (t, C-7,9,10,12), 37.72 (t, C-2,5); MS: $m/z$ 248 ( $M^+$ , ber. 248.0693, gef. 248.0686), 201 ( $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{S}$ ), 181 ( $\text{C}_{14}\text{H}_{13}$ ), 167 ( $\text{C}_{13}\text{H}_{11}$ ), 155 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{11}$ ), 141 ( $\text{C}_{11}\text{H}_9$ ), 128 ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ), 115 ( $\text{C}_9\text{H}_7$ ), 97 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}$ ).
(3a): $F_p = 203^\circ\text{C}$ (2-Propanol); $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.3$ (m, 8 arom. H), AB-Signal ( $\delta_A = 3.51, \delta_B = 2.63, J = 11.1$ Hz, 4 H, H-9,11,12,14), AB-Signal ( $\delta_A = 2.93, \delta_B = 2.80, J = 11.5$ Hz, 4 H, H-9,11,12,14), AB-Signal ( $\delta_A = 2.80, \delta_B = 2.59, J = 14.2$ Hz, 4 H, H-2,7); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 140.85$ (s, C-4,5), 136.81 (s, C-3,6), 132.14, 130.40, 127.33, 126.91 (4 d, tert. arom. C), 58.44 (s, C-1,8), 44.65, 37.29 (2 t, C-9,11,12,14), 39.54 (t, C-2,7); MS: $m/z$ 324 ( $M^+$ , ber. 324.1006, gef. 324.1002), 179 ( $\text{C}_{14}\text{H}_{11}$ ), 165 ( $\text{C}_{13}\text{H}_9$ ), 97 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}$ ).
(4a): $F_p = 242-243^\circ\text{C}$ (2-Propanol); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 7.23$ (m, 4 arom. H), 7.12 (m, 4 arom. H), 4.07 (s, H-2,5), AB-Signal ( $\delta_A = 2.81, \delta_B = 2.71, J = 11.7$ Hz, H-7,9,10,12); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.46 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 125.12, 126.28$ (2 d, aromat. C), 142.12 (s, C-3',4',3,4), 70.49 (s, C-1,6), 54.79 (s, C-2,5), 45.47 (t, C-7,9,10,12); MS: $m/z$ 322 ( $M^+$ , ber. 322.0845, gef. 322.0853), 178 ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ), 97 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{S}$ ).

in Enantiomere trennen lassen, die nach Modellbetrachtungen stabil zu sein scheinen, so daß aus den Enantiomeren von (3a) die ersten chiralen 1,4-überbrückten Dewarbenzol-Derivate (7) erhältlich sein sollten; jedoch blieben erste Versuche zur Racematspaltung von (3a–c) an acetylierter Cellulose<sup>[9]</sup> bisher noch erfolglos. Das Dewarbenzol-Derivat (8) ist schon auf anderem Weg hergestellt worden und soll bis ca. 700°C stabil sein<sup>[10]</sup>. Sein photochemisches Verhalten wurde nicht untersucht.

Die wichtigsten Zwischenprodukte bei der Synthese der Dithiapropanellane (2a), (3a) und (4a) sind die 1,1,2,2-Cycloalkantetracarbonsäure-tetraethylster (9), die jeweils auf verschiedenen Wegen hergestellt werden müssen<sup>[1, 2b]</sup>.



Die Ester (9d) und (9e) werden durch Kondensation des Dinatrium- bzw. Dikaliumsalzes von 1,1,2,2-Ethantetracarbonsäure-tetraethylster mit den entsprechenden

[\*] Prof. Dr. K. Weinges, Dipl.-Chem. P. Günther, Dipl.-Chem. W. Kasel, Dipl.-Chem. G. Hubertus, Petra Günther  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[\*\*] Kondensierte Ringsysteme, 14. Mitteilung – 13. Mitteilung: [3b].

Bis(brommethyl)-Verbindungen hergestellt<sup>[7]</sup>, während (*9f*) durch Diensynthese aus Anthracen und 1,1,2,2-Ethentetra-carbonsäure-tetraethylester erhalten wird<sup>[8]</sup>. Die weiteren Reaktionsschritte folgen unserer früheren Vorschrift<sup>[1]</sup>: LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion von (*9*) in Tetrahydrofuran (THF) führt zu den Tetrolen (*10*), die gut kristallisierende Tetrakis(methansulfonyl)-Derivate (*11*) ergeben. (*11*) wird mit Natriumsulfid-Nonahydrat in wasserfreiem Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) umgesetzt. Während im allgemeinen aus (*9*), Z=(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, die Dithiapropeplane (*1a*) als Hauptprodukte neben geringen Anteilen der Oxathiapropeplane (*1b*) entstehen, ist das Produktverhältnis bei Diheteropropeplenen (*2*)-(*4*) anders (siehe Tabelle 2). Ripoll<sup>[8]</sup> erhielt in DMSO bei der analogen Reaktion aus (*11f*) weder das Dithiapropeplan (*4a*)

Tabelle 2. Ausbeuten [%] an (*1a*, *b*), n=1-5, (*2a*, *b*), (*3a*, *b*, *c*) und (*4a*, *b*, *c*) aus (*11*).

	Dithia-propellan ( <i>a</i> )	Oxathia-propellan ( <i>b</i> )	Dioxa-propellan ( <i>c</i> )	Lit.
( <i>1</i> ), n=1	70	3.5	—	[1a, b]
( <i>1</i> ), n=2	74	1.0	—	[1a, b]
( <i>1</i> ), n=3	77	6.5	—	[1a, b]
( <i>1</i> ), n=4	49	5.2	—	[1b]
( <i>1</i> ), n=5	68	10	—	[1b]
( <i>2</i> )	25	2.4	—	[7b]
( <i>3</i> )	10	35	4.9	
( <i>4</i> ) in DMSO	3.7	2.6	82	
( <i>4</i> ) in HMPA	4.5	54	24	

noch das Oxathiapropeplan (*4b*), sondern in sehr hoher Ausbeute nur das Dioxaopropeplan (*4c*). Die unterschiedlichen Ergebnisse sind vermutlich auf wechselnden Wasser gehalt in Lösungsmittel und Reagens zurückzuführen.

Eingegangen am 1. Dezember 1980,  
ergänzt am 1. September 1981 [Z 898]

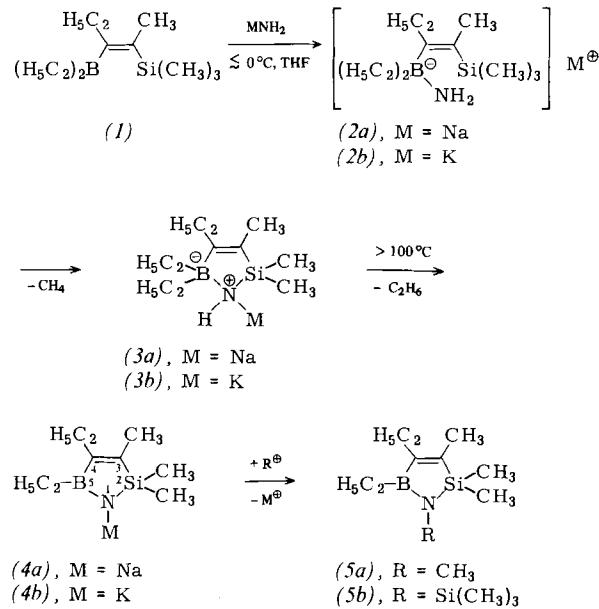
- [1] a) K. Weinges, A. Wiesenhütter, Justus Liebigs Ann. Chem. 746, 70 (1971); b) K. Weinges, K. Klessing, R. Kolb, Chem. Ber. 106, 2298 (1973).
- [2] a) K. Weinges, K. Klessing, Chem. Ber. 107, 1915 (1974); 109, 793 (1976); K. Weinges, K. Klessing, H. Baake, ibid. 109, 796 (1976); b) K. Weinges, H. Baake, ibid. 110, 1601 (1977).
- [3] a) K. Weinges, J. Pill, K. Klessing, G. Schilling, Chem. Ber. 110, 2969 (1977); b) K. Weinges, H. Baake, H. Distler, K. Klessing, R. Kolb, G. Schilling, ibid. 110, 2978 (1977).
- [4] S. L. Kammula, L. D. Iroff, M. Jones, J. W. van Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc. 99, 5815 (1977).
- [5] H. Baake, Dissertation, Universität Heidelberg 1977.
- [6] H.-D. Martin, B. Mayer, M. Pütter, H. Höchstetter, Angew. Chem. 93, 695 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 677 (1981).
- [7] a) J. Jamrozik, Monatsh. Chem. 111, 643 (1980); b) P. Günther, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1978; c) L. V. Dvorken, R. B. Smith, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 80, 486 (1958).
- [8] J. L. Ripoll, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 2567.
- [9] G. Hesse, R. Hagel, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 996.
- [10] G. C. Johnson, R. G. Bergman, Tetrahedron Lett. 1979, 2093.

## Neue fünfgliedrige C<sub>2</sub>BNSi-Ringe<sup>\*\*</sup>

Von Roland Köster und Günter Seidel<sup>†</sup>

Durch eine neuartige Ringschlußreaktion gelang es uns, neue fünfgliedrige Heterocyclen herzustellen. Das aus Na-

trium-triethyl-1-propinyl-borat mit Chlor(trimethyl)silan leicht zugängliche (*E*)-Diethyl(2-trimethylsilyl-2-penten-3-yl)boran (*1*)<sup>[1]</sup> läßt sich einfach in die *N*-metallierten Pentaaalkyl-Δ<sup>3</sup>-1,2,5-azasilaboroline (*4*) sowie in das *N*-methylierte oder *N*-trimethylsilylierte Δ<sup>3</sup>-1,2,5-Azasilaborolin (*5a*) bzw. (*5b*) umwandeln.



Wird (*1*) in Toluol oder Tetrahydrofuran (THF) bei ≤ 0°C mit Natrium- oder Kaliumamid umgesetzt, so bilden sich die thermisch instabilen, <sup>11</sup>B-NMR-spektroskopisch nachweisbaren Alkalimetall-amino(triorgano)borate (*2a*) bzw. (*2b*). (*2a*) spaltet in THF oberhalb von 25°C und (*2b*) bereits bei ca. 0°C infolge Aminolyse eines Methylerests der Trimethylsilylgruppe genau ein Äquivalent Methan ab. Diese unerwartete, zügig und vollkommen einheitlich verlaufende Reaktion liefert in 90 bzw. 94% Ausbeute die bisher unbekannten fünfgliedrigen Heterocyclen (*3a*), Fp > 120°C (Zers.), bzw. (*3b*), Fp = 76°C<sup>[2]</sup>. Lithiumamid reagiert mit (*1*) nicht analog zu Verbindungen vom Typ (*3*).

Oberhalb von 100°C wandeln sich (*3a*) und (*3b*) unter Freisetzung von genau einem Äquivalent Ethan quantitativ in (*4a*) bzw. (*4b*)<sup>[2]</sup> um, die unzersetzt bei 154–156 bzw. bei 262°C schmelzende, farblose Feststoffe sind.

Die intramolekulare Aminolyse der Borate (*2*) findet ausschließlich an der SiC-Bindung und nicht – wie sonst üblich – an der BC-Bindung statt. Die Regiospezifität der Aminolyse ist auf die *cis*-Stellung der Trimethylsilylgruppe in den Boraten (*2*) zurückzuführen, denn Silyngruppenfreie Dialkyl(amino)-substituierte Vinyl-borate werden thermisch bevorzugt an der BC<sub>Vinyl</sub>-Bindung gespalten<sup>[3]</sup>.

(*4a*) und (*4b*) reagieren mit Elektrophilen, z. B. mit Iodmethan oder Chlor(trimethyl)silan, leicht in sehr guten Ausbeuten (80–90%) zu den unzersetzt destillierbaren Heterocyclen (*5a*) bzw. (*5b*)<sup>[2]</sup>.

(*4*) und (*5*) eignen sich zur Herstellung von Verbindungen mit Übergangsmetallen<sup>[3]</sup>.

## Arbeitsvorschrift

(*3a*): Zur Suspension von 1.9 g (49 mmol) Natriumamid in 80 mL THF tropft man innerhalb von 0.5 h bei 0°C 8 g (38 mmol) (*1*)<sup>[1]</sup>, läßt noch ca. 1 h röhren [*2a*], <sup>11</sup>B-NMR: δ = -7.8] und entfernt dann das Kühlbad. Beim Erwärmen auf über 25°C (bis zum Sieden) entwickeln sich inner-

[\*] Prof. Dr. R. Köster, Chem.-Ing. G. Seidel  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim an der Ruhr

[\*\*] Borverbindungen, 51. Mitteilung. – 50. Mitteilung: R. Köster, W. Fenzl, F. J. Levelt, Liebigs Ann. Chem. 1981, 734.