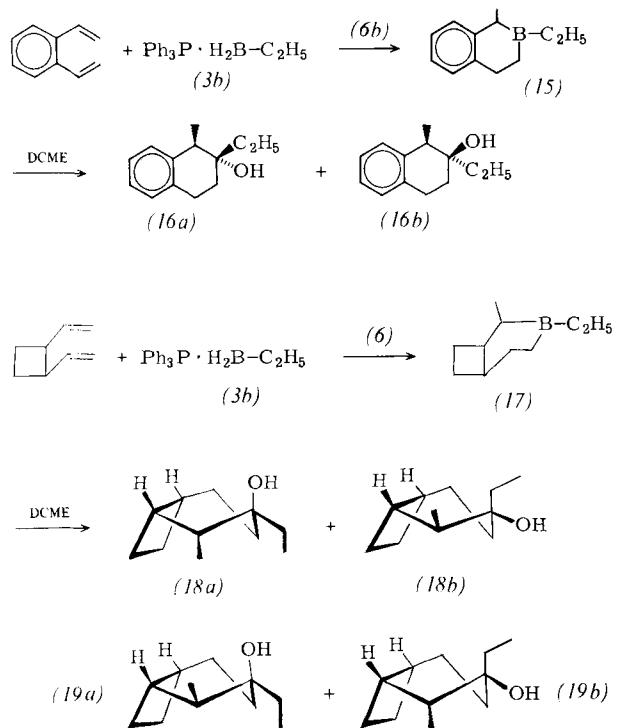


(Die Konstitution des dritten Isomers konnte nicht geklärt werden.) Dies bedeutet, daß die cyclisierende Hydroborierung von *o*-Divinylbenzol mit (3b) weitgehend regiospezifisch unter Bildung eines sechsgliedrigen Ringes zu (15) verläuft.



Bei gleicher Regioselektivität der Umsetzung von (3b) mit (*Z*)-1,2-Divinylcyclobutan sollte das Borabicyclooctan-Derivat (17) und daraus nach der DCME-Methode ein Gemisch von vier Isomeren entstehen. Wir fanden vier Alkohole und eine noch unbekannte Verbindung (38 : 22 : 19 : 17 : 4). Die Alkohole (Anteil 96%, $K_p = 69 - 73^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$, Ausbeute 40%^[7]) ergaben bei der GC/MS-Analyse das gleiche Massenspektrum. Eine gaschromatographische Trennung der Isomere (14a) und (14b), (16a) und (16b) sowie (18a, b) und (19a, b) im präparativen Maßstab, die eine einwandfreie Zuordnung der Isomere zu den GC-Peaks ermöglichte, gelang bisher nicht.

Die Wittig-Reaktion ermöglicht die Synthese von Olefinen aus Carbonylverbindungen und Phosphor-Yliden. Die hier beschriebene allgemeine Methode zur Umwandlung von Yliden in Monoalkylborane und deren anschließende Umsetzung mit Olefinen bietet eine Kombination von Ylidreaktionen und Hydroborierung, deren Anwendungsbreite noch abzustecken bleibt.

Eingegangen am 24. Juni,
ergänzt am 3. August 1981 [Z 925]

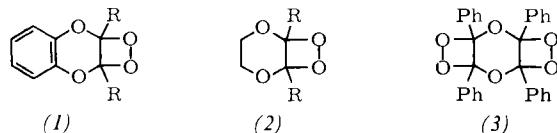
- [1] M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 80, 3480 (1958); 83, 367 (1961); D. Seyferth, Angew. Chem. 72, 36 (1960); D. Seyferth, S. D. Grim, J. Am. Chem. Soc. 83, 1613 (1961); vgl. auch H. Schmidbaur, G. Müller, G. Blaschke, Chem. Ber. 113, 1480 (1980).
- [2] R. Köster, B. Rickborn, J. Am. Chem. Soc. 89, 2782 (1967).
- [3] In Chlorbenzol, H_3PO_4 als externer Standard, δ -Werte.
- [4] Weitere Methoden zur Herstellung von Monoalkylboranen (als Pyridin- oder Aminkomplex) vgl. M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc. 81, 5836 (1959) sowie [5a, b].
- [5] a) H. C. Brown, S. K. Gupta, J. Am. Chem. Soc. 93, 4062 (1971); b) H. C. Brown, E. Negishi, J. J. Katz, ibid. 94, 5893 (1972); c) E. Negishi, H. C. Brown, Synthesis 1974, 77.

- [6] a) H. C. Brown: Organic Synthesis via Boranes, Wiley, New York 1975; b) H. C. Brown, B. A. Carlson, J. Org. Chem. 38, 2422 (1973); c) H. C. Brown, C. D. Pfaffenberger, J. Am. Chem. Soc. 89, 5475 (1967); H. C. Brown, E. Negishi, ibid. 89, 5477 (1967).
- [7] Ausbeuten (nicht optimiert) bezogen auf eingesetztes (2).
- [8] Bad-Temperatur bei der Kugelrohrdestillation.
- [9] G. Wittig, H. Eggers, P. Duffner, Justus Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958).

Dihydro-dioxetobenzodioxine: Synthese und Chemilumineszenz^[**]

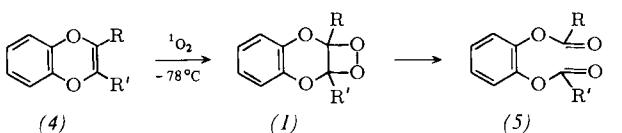
Von Waldemar Adam, Omar Cueto, Ernst Schmidt und Kiyoshige Takayama^[†]

Bei der Suche nach neuen „energiereichen“ Molekülen zur thermischen Erzeugung elektronisch angeregter Verbindungen stellten wir die von 1,4-Benzodioxinen (4) abgeleiteten Dioxetane (1) her. In Analogie zu den Perhydrodioxetodioxinen (2) und dem Bisdioxetan (3), die sich thermisch mit hoher Ausbeute in elektronisch angeregte Ethylenglycoldiester^[11] bzw. Benzoesäureanhydrid^[2] umwandeln, sollten aus 2a,8a-Dihydro-1,2-dioxeto[3,4-*a*][1,4]benzodioxin (1) elektronisch angeregte Brenzcatechindiester entstehen^[3].



Wir berichten über die Herstellung, Charakterisierung und Chemilumineszenz der neuen Dioxetane (1).

Photooxygenterierung einer 0.03 M CH_2Cl_2 -Lösung der 1,4-Benzodioxine (4)^[4] bei -78°C mit polymergebundenem Bengalrosa als Sensibilisator und einer 400 W-Natriumstraßenlampe als Lichtquelle^[5] führt – wie sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zeigt – innerhalb 2 h zum vollständigen Verbrauch der Dioxine. Im Verlauf der Reaktion verschwindet im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (4a) das Signal des olefinischen Protons bei $\delta = 6.41$, während gleichzeitig das des Dioxetanylprotons bei $\delta = 6.33$ erscheint; nach Erwärmen auf 90°C ist auch dieses Signal verschwunden; dafür ist das eines Formylprotons – wie für (5a) zu erwarten – aufgetaut.



(a), R = Ph, R' = H; (b), R = Ph, R' = Me; (c), R = R' = Me

Das Dioxetan (1a) wurde durch Säulenchromatographie (Florisil, CH_2Cl_2) gereinigt und spektroskopisch charakterisiert^[6]. Beim Erhitzen entsteht unter Lichtemission aus dem reinen (1a) quantitativ der Brenzcatechindiester (5a)^[7].

[†] Prof. Dr. W. Adam, Dr. O. Cueto, Dipl.-Chem. E. Schmidt, Dr. K. Takayama

Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg (Korrespondenzadresse) und
Department of Chemistry, University of Puerto Rico
Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der National Science Foundation, den National Institutes of Health sowie vom Petroleum Research Fund unterstützt.

Durch Photooxygenierung von 2-Methyl-3-phenyl- und 2,3-Dimethyl-1,4-benzodioxin (*4b*) bzw. (*4c*) werden die Dioxetane (*1b*)^[8] bzw. (*1c*)^[9] erhalten, die sich thermisch unter Lichtemission quantitativ in die Brenzcatechin-Derivate (*5b*)^[10] bzw. (*5c*)^[11] umwandeln.

Bei thermischer Zersetzung chemilumineszieren die Dioxetane (*1*); die Emissionsintensität ist jedoch zu gering, um die Singulett-Quantenausbeuten Φ^S genau zu bestimmen; deshalb wurde die Energietransfer-Chemilumineszenz benutzt, um die Quantenausbeuten zu ermitteln^[3]. Die Aktivierungsparameter ΔH^+ und ΔS^+ , die Singulett- und die Triplet-Quantenausbeuten Φ^S bzw. Φ^T , die mit 9,10-Diphenylanthracen (DPA) bzw. mit 9,10-Dibromanthracen (DBA) bestimmt wurden, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Aktivierungsparameter und Quantenausbeuten bei der Thermolyse der Dioxetane (*1*).

	(<i>1a</i>)	(<i>1b</i>)	(<i>1c</i>)
$\Delta H^+ [\text{kcal/mol}]$ [a]	23.8 ± 1.0	25.1 ± 1	26.2 ± 1
$\Delta S^+ [\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$ [a]	-5.1 ± 2	-5.7 ± 2	-3.7 ± 2
$\Delta G^+ [\text{kcal/mol}]$ [b]	25.7 ± 1	26.9 ± 1	27.3 ± 1
$10^3 \Phi_{\text{DPA}}^S [\%]$	1.1 ± 0.3	1.6 ± 0.2	0.09 ± 0.02
$\Phi_{\text{DBA}}^T [\%]$	0.6 ± 0.06	3.5 ± 1.3	0.02 ± 0.01
$\Phi^{T+S} [\%]$	0.6 ± 0.06	3.5 ± 1.3	0.02 ± 0.01
Φ^T/Φ^S	500 ± 300	2200 ± 700	200 ± 100

[a] Bestimmt durch isothermische Kinetik unter Anwendung der DBA-Energietransfer-Chemilumineszenz. [b] Bei 293.2 K.

Die Aktivierungsparameter zeigen, daß die Dioxetane (*1*) thermisch ähnlich stabil sind wie Tetramethyl-1,2-dioxetan (TMD)^[3], wobei – wie erwartet – die disubstituierten Dioxetane (*1b*) und (*1c*) stabiler sind als das monosubstituierte Derivat (*1a*); es ist kein Stabilitätsunterschied zwischen phenyl- und methylsubstituierten Dioxetanen festzustellen. Nach den Quantenausbeuten ergeben die Dioxetane (*1*) wie TMD selektiv n,π^* -Triplet-Zustände; alle Derivate (*1a*)–(*1c*) ergeben nur sehr geringe Ausbeuten an Singulett-Zuständen. Überraschend ist die sehr niedrige Gesamtquantenausbeute beim Dioxetan (*1c*). Durch Einführung von Substituenten in den anellierten Benzolring und in die 2- und 3-Positionen sollten Derivate zugänglich sein, bei denen hohe Singulett-Ausbeuten durch intramolekularen Elektronenaustausch^[1] ermöglicht werden.

Eingegangen am 12. Februar 1980,
in veränderter Fassung am 5. Juni 1981 [Z 924]

- [1] K. A. Zaklika, A. L. Thayer, A. P. Schaap, J. Am. Chem. Soc. **100**, 4916 (1978).
- [2] W. Adam, C.-C. Cheng, O. Cueto, I. Erden, K. Zinner, J. Am. Chem. Soc. **101**, 4735 (1979).
- [3] W. Adam, Adv. Heterocycl. Chem. **21**, 437 (1977).
- [4] Zur Synthese von 1,4-Benzodioxinen vgl. E. Schmidt, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1981.
- [5] W. Adam, H. J. Eggelte, J. Org. Chem. **42**, 3987 (1977).
- [6] (*1a*), 41% Ausbeute, gelber kristalliner Feststoff, $F_p = 70\text{--}72^\circ\text{C}$ ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$), >98% Peroxidgehalt nach iodometrischer Titration, zufriedenstellende Elementaranalyse; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS): $\delta = 6.33$ (1H, s, $=\text{C}-\text{H}$), 7.16 (4H, s, arom. Protonen), 7.45–7.61 und 7.83–7.97 (5H, m, Phenyl); IR (CCl_4): 3080, 2960, 1620, 1500, 1470, 1460 cm^{-1} .
- [7] (*5a*), 82% Ausbeute, $K_p = 110^\circ\text{C}/0.15$ Torr, $n_D^{20} = 1.5701$; zufriedenstellende Elementaranalyse; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS): $\delta = 7.00\text{--}7.50$ und 7.90–8.09 (5H, m, Phenyl), 7.12 (4H, s, arom. Protonen), 7.95 (1H, s, $H-\text{CO}_2$); IR (CCl_4): 3080 (arom. CH), 1750 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).
- [8] (*1b*), 35% Ausbeute, gelber kristalliner Feststoff, $F_p = 72\text{--}76^\circ\text{C}$ ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$), >98% Peroxidgehalt nach iodometrischer Titration, zufriedenstellende Elementaranalyse; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.41$ (3H, s, CH_3), 7.06 (4H, s, arom. Protonen), 7.40–7.57 und 7.73–7.88 (5H, m, Phenyl); IR (CCl_4): 3080, 2950, 1615, 1495, 1455, 1395 cm^{-1} .

- [9] (*1c*), 33% Ausbeute, gelber kristalliner Feststoff, $F_p = 118\text{--}122^\circ\text{C}$ (Zersetzung) ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$), zufriedenstellende Elementaranalyse; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 /TMS): $\delta = 1.81$ (6H, s, CH_3) und 6.99 (4H, s, arom. Protonen); IR (CCl_4): 3040, 3000, 1612, 1495, 1264 cm^{-1} .
- [10] (*5b*), 83% Ausbeute, $K_p = 150^\circ\text{C}/0.10$ Torr, $n_D^{20} = 1.5631$, zufriedenstellende Elementaranalyse; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 /TMS): $\delta = 2.15$ (3H, s, CH_3), 7.45 (4H, s, arom. Protonen), 7.65–7.87 und 8.30–8.35 (5H, m, Phenyl); IR (CCl_4): 3080, 2960, 1775, 1755 cm^{-1} .
- [11] (*5c*) wird quantitativ gebildet, IR und $^1\text{H-NMR}$ sind mit Literaturwerten (H. Nimz, K. Das, N. M. Minemura, Chem. Ber. **104**, 1871 (1971)) identisch.

Ringöffnung von 2-Lithio-1,3-dithian und -1,3,5-trithian durch Carbenkomplexe von Chrom und Wolfram

Von Helgard G. Raubenheimer, Ernst Otto Fischer, Ulrich Schubert, Carl Krüger und Yi-Hung Tsay^[*]

Reaktionen von Lithio-dithioacetalen mit Hexacarbonyl-Komplexen des Chroms und Wolframs, die unter CO-Insertion zu Carbenthioether-Metallacyclen führen, wurden schon untersucht^[1]. Alkoxy-carben(pentacarbonyl)-Komplexe dieser Metalle werden durch Nucleophile sehr leicht angegriffen^[2]. So reagiert das Carbenkohlenstoffatom unter anderen mit Organolithium-Verbindungen^[3] und Phosphanen^[4]; Umsetzungen mit Diorganosulfiden sind nicht bekannt. Wir fanden, daß Alkoxy-carbenkomplexe wie (*1*) mit 2-Lithio-1,3-dithian oder -1,3,5-trithian reagieren und Carbenkohlenstoffatome an das negativ geladene Kohlenstoffatom und ein ungeladenes Schwefelatom der Heterocyclen addiert werden. Anschließende Abspaltung einer Alkoxygruppe führt zu Umlagerungen, bei denen neuartige Ringöffnungsreaktionen der schwefelhaltigen Edukte auftreten.

Wir setzten zunächst die metallierten Thioacetale $\text{LiCH}(\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{Me, Ph}$) mit den Komplexen (*1*) ($\text{M} = \text{Cr, W}$) bei -60°C in Ether um. Die Produkte – extrem thermolabile dunkelgelbe Öle oder (mit $\text{M} = \text{Cr, R} = \text{Ph}$) ein schwachgelber Niederschlag – waren in Tetrahydrofuran (THF) unlöslich und färbten sich oberhalb -20°C wegen Rückbildung der Komplexe (*1*) rot. Die vermutete Entstehung von 1:1-Addukten konnte beim festen Produkt durch Elementaranalyse bestätigt werden. Diese Befunde deuteten die Möglichkeit der Bildung von Schwefel-Ylid-komplexen bei der Reaktion der Carbenkomplexe mit solchen Lithio-dithioacetalen an, in denen die Basizität der Schwefelatome durch die negative Ladung am benachbarten Kohlenstoffatom verstärkt wird.

Bei der Reaktion der Carbenkomplexe (*1*) mit 2-Lithio-1,3-dithian oder 2-Lithio-1,3,5-trithian in Ether/THF bei -60°C entstanden salzartige Verbindungen, die beim Behandeln mit SiO_2 ^[3b] die analysenrein erhältlichen Thiocarbonaten (*2*)–(*4*) bzw. (*5*) und (*6*) ergaben (Schema 1).

Die zu (*4*) analoge Chrom-Verbindung wurde zwar nachgewiesen, konnte aber nicht frei von (*2*) isoliert werden. Die daneben entstandenen Sulfidkomplexe (*7*) und (*8*) sind

[*] Prof. Dr. H. G. Raubenheimer [[†]], Prof. Dr. E. O. Fischer, Priv.-Doz. Dr. U. Schubert
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Priv.-Doz. Dr. C. Krüger, Dr. Y.-H. Tsay
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Lembkestraße 5, D-4330 Mülheim 1

[†] Korrespondenzautor. Permanente Adresse: Department of Chemistry, Rand Afrikaans University, P.O. Box 524, Johannesburg 2000 (Südafrika). H. G. R. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.