

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^\ddagger und ΔS^\ddagger , die Singulett- und die Triplett-Quantenausbeuten Φ^S bzw. Φ^T , die mit 9,10-Diphenylantracen (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>)
ΔH^\ddagger [kcal/mol] [a]	23.8 ± 1.0	25.1 ± 1	26.2 ± 1
ΔS^\ddagger [cal mol ⁻¹ K ⁻¹] [a]	-5.1 ± 2	-5.7 ± 2	-3.7 ± 2
ΔG^\ddagger [kcal/mol] [b]	25.7 ± 1	26.9 ± 1	27.3 ± 1
10 ³ Φ_{DPA}^S [%]	1.1 ± 0.3	1.6 ± 0.2	0.09 ± 0.02
Φ_{DBA}^T [%]	0.6 ± 0.06	3.5 ± 1.3	0.02 ± 0.01
Φ^{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*-Triplett-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, $F_p = 70-72^\circ\text{C}$ ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$), >98% Peroxidgehalt nach iodometrischer Titration, zufriedenstellende Elementaranalyse; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS): $\delta = 6.33$ (1 H, s, —C—H), 7.16 (4 H, s, arom. Protonen), 7.45–7.61 und 7.83–7.97 (5 H, 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): $\delta = 7.00-7.50$ und 7.90–8.09 (5 H, m, Phenyl), 7.12 (4 H, s, arom. Protonen), 7.95 (1 H, s, H—CO_2); IR (CCl_4): 3080 (arom. CH), 1750 cm^{-1} (C=O).
- [8] (*1b*), 35% Ausbeute, gelber kristalliner Feststoff, $F_p = 72-76^\circ\text{C}$ ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$), >98% Peroxidgehalt nach iodometrischer Titration, zufriedenstellende Elementaranalyse; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS): $\delta = 1.41$ (3 H, s, CH_3), 7.06 (4 H, s, arom. Protonen), 7.40–7.57 und 7.73–7.88 (5 H, m, Phenyl); IR (CCl_4): 3080, 2950, 1615, 1495, 1455, 1395 cm^{-1} .

- [9] (*1c*), 33% Ausbeute, gelber kristalliner Feststoff, $F_p = 118-122^\circ\text{C}$ (Zersetzung) ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$), zufriedenstellende Elementaranalyse; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS): $\delta = 1.81$ (6 H, s, CH_3) und 6.99 (4 H, 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): $\delta = 2.15$ (3 H, s, CH_3), 7.45 (4 H, s, arom. Protonen), 7.65–7.87 und 8.30–8.35 (5 H, 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]. Alkoxycarben(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 Alkoxycarbenkomplexe 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.

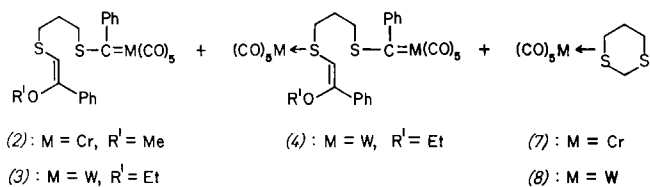
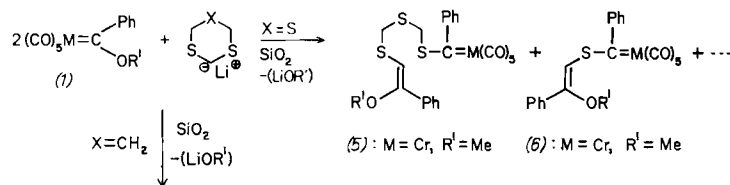
Wir setzten zunächst die metallierten Thioacetale $\text{LiCH}(\text{SR})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) mit den Komplexen (*1*) ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) bei -60°C in Ether um. Die Produkte – extrem thermolabile dunkelgelbe Öle oder (mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{R} = \text{Ph}$) 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-Ylidkomplexen 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 Thiocarben-Komplexe (*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 (Süd-Afrika). H. G. R. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsspendium.



Schema 1.

bereits bekannt^[1]. Die neuen Phenyl(thiocarben)-Komplexe (2)–(6) wurden durch Elementaranalysen und spektroskopische Untersuchungen charakterisiert (Tabelle 1);

Tabelle 1. Physikalische Daten der neuen Thiocarbenkomplexe (2)–(6) [a].

	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR ($\bar{\nu}_{\text{CO}}$) [cm^{-1}], Hexan	^{13}C -NMR [b]
(2)	22	Öl	2064 w, 1966 st, 1952 w	362.0
(3)	28	Öl	2066 w, 1955 st, 1948 w	327.0
(4)	11	Öl	2074 w, 1958 sh, 1941 st	328.6
(5)	44	76	2061 w, 1965 st, 1950 sh	345.7
(6)	17	82	2066 w, 1970 st, 1955 w	—

[a] Für alle Verbindungen liegen ^1H -NMR-Spektren und Elementaranalysen vor, die mit den Erwartungswerten übereinstimmen. [b] C(Carben), CDCl_3 , -30°C , rel. int. TMS.

die Strukturen von (5) und (6) wurden durch Einkristall-Röntgen-Strukturanalysen^[5] aufgeklärt (Abb. 1 und 2). Bindungslängen und -winkel einander entsprechender Molekülteile sind in beiden Komplexen gleich, ebenso die Anordnung der Substituenten an der CC-Doppelbindung. Mit $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{Me})\text{SPh}^{[6]}$ besteht weitgehende Übereinstimmung bezüglich der Bindungsparameter des Carbenkohlenstoff-Atoms.

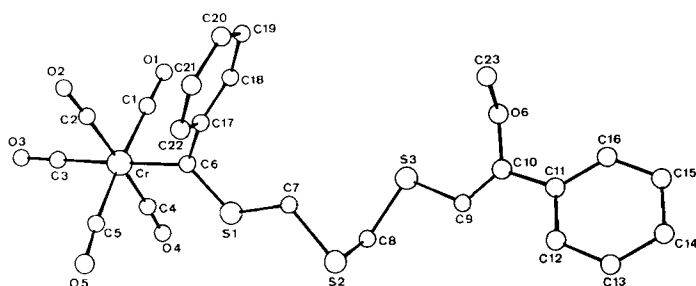


Abb. 1. Molekülstruktur von (5) im Kristall. Cr—C6 202.7(5), C6—S1 167.3(5), S1—C7 183.9(5), C7—S2 177.3(5), S2—C8 180.3(6), C8—S3 179.6(6), S3—C9 174.7(6), C9—C10 132.4(8), C10—O6 138.5(8) pm. Cr—C6—S1 120.6(3), Cr—C6—C17 123.7(3), C6—S1—C7 109.5(2), C7—S2—C8 100.1(2), C8—S3—C9 99.7(3)° [8].

Der erste Schritt der Synthese ist wahrscheinlich die Bildung eines 2:1-Adduktes, das sowohl eine Metall-Ylidkohlenstoff- als auch eine Metall-Alkylkohlenstoff-Bindung enthält (Schema 2a). Die Entstehung der Produkte kann durch die in Schema 2b und 2c wiedergegebenen Umlagerungen erklärt werden. Letztere herrscht beim Tri-

thian-Derivat vor, während das Dithian-Derivat hauptsächlich unter β -Eliminierung reagiert. Beim Dithian-Derivat ergeben die abgespaltenen $(\text{CO})_5\text{M}$ -Fragmente mit dem unkoordinierten Schwefelatom des Produktes den Komplex (4); die Metall-Schwefel-Bindung in (4) ist sehr labil.

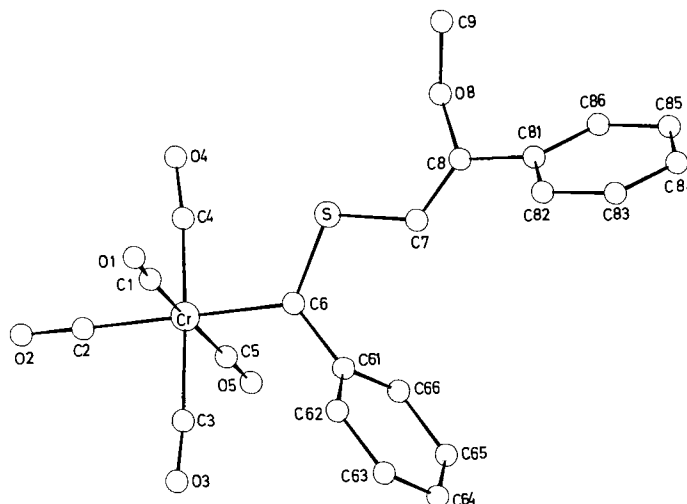
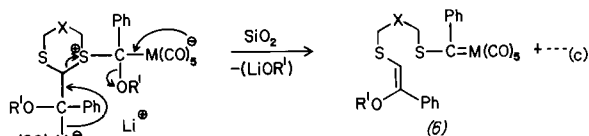
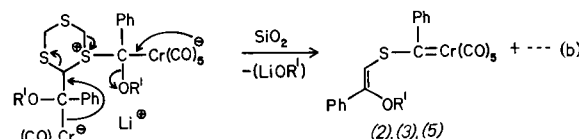
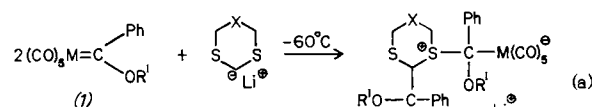


Abb. 2. Molekülstruktur von (6) im Kristall. Cr—C6 202.9(10), C6—S 167.1(10), S—C7 175.9(11), C7—C8 131(2), C8—O8 137(1) pm. Cr—C6—S 119.0(6), Cr—C6—C61 122.9(7), C6—S—C7 109.2(5)° [8].

Die Bildung der neuen Carbenkomplexe ist ein Beispiel für die Beteiligung von zwei Metallzentren bei ungewöhnlichen Ringöffnungsreaktionen und ist in Zusammenhang



Schema 2.

mit dem aktuellen Interesse an Thiovinyl-Derivaten^[7] von besonderer Bedeutung. In allen Fällen ist die olefinische Phenylgruppe *trans* zum Schwefelatom angeordnet.

Eingegangen am 2. Juni 1981 [Z 942]

- [1] H. G. Raubenheimer, S. Lotz, H. W. Viljoen, A. A. Chalmers, J. Organomet. Chem. 152, 73 (1978).
- [2] a) E. O. Fischer, U. Schubert, H. Fischer, Pure Appl. Chem. 50, 857 (1978); b) T. F. Block, R. F. Fenske, C. P. Casey, J. Am. Chem. Soc. 98, 441 (1976).
- [3] a) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, J. Am. Chem. Soc. 95, 5833 (1973); b) E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreissl, Chem. Ber. 110, 3842 (1977).
- [4] F. R. Kreissl, C. G. Kreiter, E. O. Fischer, Angew. Chem. 84, 679 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 643 (1972).

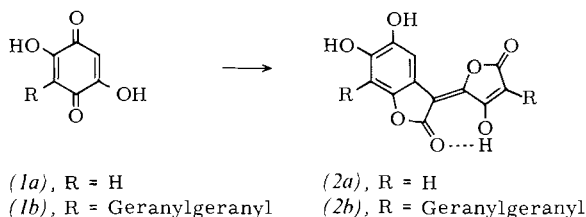
- [5] (5): $P\bar{1}$, $a=666.8(1)$, $b=1111.4(2)$, $c=1848.3(2)$ pm, $\alpha=103.48(1)$, $\beta=95.96$, $\gamma=96.60^\circ$, $Z=2$, $\rho(\text{ber.})=1.364$ g/cm³, 4807 unabhängige Reflexe; $R=0.046$, $R_w=0.059$ für 2915 Reflexe $I>2\sigma(I)$ [8]. – (6): $P2_1/c$, $a=633.2(3)$, $b=1615.6(9)$, $c=2086.4(12)$, $\beta=103.05^\circ$ (-20°C), $Z=4$, $\rho(\text{ber.})=1.426$ g/cm³, 3660 unabhängige Reflexe; $R=0.087$, $R_w=0.073$ für 1700 Reflexe $F_0\geq 3.9\sigma(F_0)$ [8].
- [6] R. J. Hoare, O. S. Mills, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 653.
- [7] a) J. J. Fitt, H. W. Gschwend, J. Organomet. Chem. 44, 303 (1979); b) F. Cooke, R. Moerck, J. Schwindeman, P. Magnus, J. Org. Chem. 45, 1046 (1980), zit. Lit.; c) siehe z. B. B.-T. Gröbel, D. Seebach, Synthesis 1977, 357.
- [8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50046, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Polyamid-katalysierte Dimerisierung von 2,5-Dihydroxybenzochinonen zu 4-Ylidentetronsäuren, ein Modell für die Biosynthese des Bovilactons-4,4^[**]

Von Erhard Jägers und Wolfgang Steglich^[*]

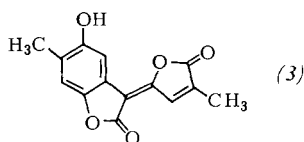
Professor Werner Reif zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Pilzfarbstoffe Bovilacton-4,4 (2b)^[1a] und Variegatorubin^[1b] enthalten einen 4-Ylidentetronsäurechromophor^[2] (Tetronsäure ist 3-Hydroxy-2-buten-4-olid). Wie wir fanden, läßt sich die Stammverbindung (2a) leicht herstellen, wenn man 2,5-Dihydroxybenzochinon (1a) mit acetyliertem Polyamid-6 in inerten Lösungsmitteln erhitzt. So er-



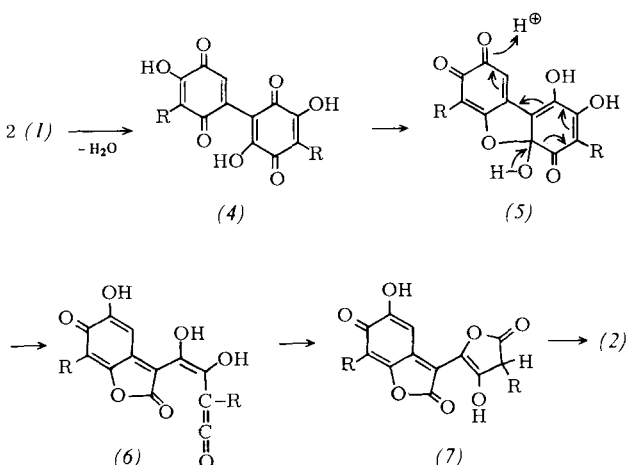
gibt die Umsetzung in siedendem Essigester das Dilacton (2a)^[3] nach 2 d in 68% Ausbeute. Hierbei können 17% unumgesetztes (1a) zurückgewonnen werden, was bei der schneller verlaufenden Dimerisierung mit Polyamid-6-Pulver [(10 h, 68% (2a)] wegen irreversibler Bindung an das Polymer^[4] nicht möglich ist. Führt man die Reaktion mit acetyliertem Polyamid bei Raumtemperatur durch, so lassen sich nach 14 d Rühren 8% (2a) isolieren.

(2a) stimmt im Absorptionsspektrum mit dem von Posternak^[5] hergestellten Dilacton (3) überein^[3]; eine genaue Analyse des ¹³C-NMR-Spektrums bestätigte die angegebene Konstitution^[1a].



Als ersten Schritt der Bildung von (2a) nehmen wir eine Kondensation von (1a) zum Dibenzochinon (4) an, das dann unter Posternak-Umlagerung^[5] reagiert. Dabei kön-

nen das Dienon (5), das Keten (6)^[6] und das Tautomer (7) als Zwischenstufen formuliert werden.



Die Art der Polyamid-Katalyse ist noch nicht bekannt. Da die Dimerisierung auch mit frisch nachacetyliertem acetyliertem Polyamid gelingt, kann die Wirkung nicht allein auf basische Zentren zurückgeführt werden. In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung interessant, daß beim Erhitzen von (1a) in organischen Lösungsmitteln mit dem difunktionellen Katalysator 2-Pyridon^[7] langsam (2a) gebildet wird, nicht aber bei Zugabe von Triethylamin, Piperidin oder Salzsäure.

Das gemeinsame Vorkommen von (2b) und Bovichinon-4 (1b)^[8] in Fruchtkörpern des Kuhröhrlings, *Suillus bovinus*, läßt vermuten, daß der vorgeschlagene Reaktionsverlauf auch bei der Biosynthese von (2b) eine Rolle spielt. Tatsächlich erhält man beim Kochen von (1b) mit Polyamid-6 in Essigester in glatter Reaktion (2b); allerdings sind bis zu 28% Umsatz 3 d erforderlich^[9].

Arbeitsvorschrift

0.56 g (1a) werden in 15 mL Essigester mit 2.5 g acetyliertem Polyamid-6 (MN-Polyamid SC 6-AC, Macherey & Nagel, Düren) 2 d unter Rückfluß erhitzt. Man dampft ein, extrahiert den Rückstand mit Essigester im Soxhlet und gewinnt durch Chromatographie an acetyliertem Polyamid mit Essigester 0.079 g unumgesetztes (1a) zurück, gefolgt von 0.35 g (2a).

Eingegangen am 8. Juli 1981 [Z 938]

[*] Prof. Dr. W. Steglich, Dr. E. Jägers
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] 39. Mitteilung über Pilzpigmente. – 38. Mitteilung: E. Jägers, B. Steffan, R. von Ardenne, W. Steglich, Z. Naturforsch. C 36, 488 (1981).

- [1] a) E. Jägers, W. Steglich, Liebigs Ann. Chem., im Druck; b) W. Steglich, W. Furtner, A. Prox, Z. Naturforsch. B25, 557 (1970).
- [2] G. Pattenden, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 35, 133 (1978).
- [3] (2a): $F_p=290^\circ\text{C}$ (Zers.); UV (MeOH): $\lambda_{\text{max}}=272$ ($\lg\epsilon=4.10$), 290 (4.04), 360 (4.04), 450 nm (4.12); IR (KBr): 1785, 1745, 1650, 1629 cm^{-1} ; ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta=5.85$, 6.65, 7.25 (jeweils s, 3 H), 10.25 (br., OH); MS: m/z 262 (75%, M^+ , C₁₂H₄O₇), 192 (100, C₆H₄O₅); (3): $\lambda_{\text{max}}=269$ ($\lg\epsilon=3.99$), 288 (4.02), 361 (4.15), 450 (3.73).
- [4] Vgl. H. Endres, Z. Anal. Chem. 181, 331 (1961).
- [5] T. Posternak, R. G. Huguenin, W. Alcalay, Helv. Chim. Acta 39, 1564 (1956). Die Umlagerung der Dibenzochinone wurde säurekatalysiert durchgeführt.
- [6] Vgl. z. B. H. W. Moore, R. J. Wickholm in S. Patai: The Chemistry of Quinonoid Compounds, Part 1, Wiley, London 1974.
- [7] C. G. Swain, J. F. Brown, Jr., J. Am. Chem. Soc. 74, 2538 (1952); H. C. Beyerman, W. M. van den Brink, Proc. Chem. Soc. 1963, 266; H. T. Openshaw, N. Whittaker, J. Chem. Soc. C 1969, 89.
- [8] P. C. Beaumont, R. L. Edwards, J. Chem. Soc. C 1969, 2398.
- [9] Reaktionszeit und Ausbeute gelten für synthetisches (1b) mit sterisch nicht einheitlicher Seitenkette. Interessanterweise wird natürliches Bovichinon-4 mit all-(E)-Geranylgeranyl-Seitenkette vom Polyamid erheblich langsamer dimerisiert.