

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2a** und **2b** in schwach koordinierenden Lösungsmitteln ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ) sind überraschend einfach und zeigen nur jeweils ein Singulett für die *ortho*- und *para-tert*-Butylgruppen und die aromatischen *meta*-Protonen. Die Spektren sind im wesentlichen temperaturunabhängig. Bei Abkühlung auf  $-40^\circ\text{C}$  verbreitern sich lediglich die Signale der *ortho-tert*-Butylgruppen als Folge einer Rotationshinderung. Bei weiterem Abkühlen fällt der Komplex aus der Lösung aus; Hinweise auf Ligandenaustauschprozesse oder getrennte Signalgruppen für endständige und verbrückende Liganden, wie man sie aufgrund der Kristallstruktur erwarten könnte, wurden nicht gefunden. Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Komplexe **2a** und **2b** in Lösung zu Monomeren mit der Koordinationszahl zwei für das Metall dissoziieren<sup>[11]</sup>. Die Cadmiumkomplexe ähneln in dieser Hinsicht Quecksilberverbindungen mit entsprechend sperrigen Liganden, z. B.  $\text{Hg}(\text{EC}_6\text{H}_2\text{R}_3-2,4,6)_2$  ( $\text{E}=\text{S}$ ,  $\text{R}=\text{iPr}$ ,  $\text{tBu}$ ;  $\text{E}=\text{Se}$ ,  $\text{R}=\text{tBu}$ )<sup>[12]</sup>.

**2a** und **2b** sind thermisch sehr stabil und sublimieren bei  $10^{-2}$  Torr oberhalb von  $320$  bzw.  $240^\circ\text{C}$ . Massenspektrometrisch lassen sich sowohl monomere als auch dimere Spezies in der Gasphase nachweisen [**2a**:  $\text{Cd}(\text{SAryl})_2^{\oplus}$   $m/z$  668, 100%;  $\text{Cd}_2(\text{SAryl})_3^{\oplus}$   $m/z$  1057, 22%]. **2a** zersetzt sich thermisch oberhalb von ca.  $400^\circ\text{C}$ , **2b** bei etwa  $300^\circ\text{C}$ . Aufgrund ihrer Flüchtigkeit lassen sich **2a** und **2b** zur Abscheidung von Metallechalcogeniden aus der Gasphase verwenden. In orientierenden Versuchen mit Glaträgern ergab **2a** bei  $450^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr goldgelbe, einheitliche Filme von CdS. Als organisches Produkt wurde hauptsächlich  $(\text{C}_6\text{H}_2\text{iBu}_3)_2\text{S}$  gebildet. Unter ähnlichen Bedingungen liefert **2b** braune CdSe-Filme; wie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, sind diese Filme polykristallin. Die Zusammensetzung der Filme wurde durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie bestätigt. Die Erzeugung von Filmen auf Einkristallträgern wie GaAs wird gegenwärtig untersucht.

### Experimentelles

**2a**: Alle Versuche werden unter Inertgas ausgeführt. In eine Lösung von  $1.0$  g ( $3.6$  mmol) des Thiols **1a** [13] in  $20$  mL Petrolether (Kp.  $40-60^\circ\text{C}$ ) wird bei Raumtemperatur eine Lösung von  $0.77$  g ( $1.8$  mmol)  $\text{Cd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  [14] in  $5$  mL Petrolether injiziert. Nach wenigen Sekunden bildet sich ein weißer Niederschlag. Die Mischung wird  $1$  h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und mit  $2 \times 20$  mL Petrolether gewaschen. Das Produkt wird aus warmem Toluol umkristallisiert; man erhält farblose Nadeln von **2a** ( $0.67$  g,  $56\%$ ). Im festen Zustand ist die Verbindung an Luft stabil; in Lösung wird sie langsam hydrolysiert, wobei **1a** freigesetzt wird.  $^1\text{H}$ -NMR ( $400$  MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25$  bis  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.25$  (s,  $9\text{H}$ , *p-tBu*),  $1.77$  (s,  $18\text{H}$ , *o-tBu*),  $7.2$  (s,  $2\text{H}$ ).

**1b**: Diese Verbindung wurde bisher nur in einer Fußnote erwähnt [13]. Unter Stickstoff und Lichtausschluß wird eine Lösung von  $0.685$  g ( $1.06$  mmol)  $(\text{C}_6\text{H}_2\text{iBu}_3\text{Se})_2$  [15] in  $40$  mL THF bei Raumtemperatur mit  $2.1$  mmol  $\text{LiBHEt}_3$  ( $1$  M Lösung in THF,  $2.1$  mL) versetzt. Die hellgelbe Lösung wird  $30$  min gerührt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt.  $1.0$  g ( $6$  mmol)  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  werden in  $5$  min tropfenweise zugegeben, und die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in  $30$  mL Petrolether aufgenommen und filtriert; **1b** fällt beim Abkühlen in Form farbloser Kristalle an ( $0.55$  g,  $1.69$  mmol,  $80\%$ ),  $\text{Fp} = 172-173^\circ\text{C}$  ( $176.5-177.5^\circ\text{C}$  [13]). Korrekte Elementaranalyse.  $^1\text{H}$ -NMR ( $60$  MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.40$  (s,  $9\text{H}$ , *p-tBu*),  $1.66$  (s,  $18\text{H}$ , *o-tBu*),  $1.92$  (s,  $1\text{H}$ , *Se-H*),  $7.35$  (s,  $2\text{H}$ ).  $^{77}\text{Se}$ -NMR ( $17.08$  MHz,  $\text{CDCl}_3$ , bezogen auf  $\text{Me}_2\text{Se}$ ):  $\delta = 139.9$  (d,  $^1J(\text{Se},\text{H})$   $51.9$  Hz).

**2b**: Der Komplex wird auf ähnliche Weise wie **2a** hergestellt (aus  $0.456$  g ( $1.4$  mmol) **1b** und  $0.31$  g ( $0.7$  mmol)  $\text{Cd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ); gelbe Kristalle ( $0.42$  g,  $0.55$  mmol,  $79\%$ ). Korrekte Elementaranalyse.  $^1\text{H}$ -NMR ( $90$  MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.28$  (s,  $9\text{H}$ ),  $1.56$  (s,  $18\text{H}$ ),  $7.24$  (s,  $2\text{H}$ ).

Eingegangen am 6. Februar 1990 [Z 3783]

CAS-Registry-Nummern:

**2a**, 127086-57-1; **2b**, 127086-58-2; CdS, 1306-23-6; CdSe, 1306-24-7.

[1] I. G. Dance, *Polyhedron* 5 (1986) 1037.

[2] D. Craig, I. G. Dance, R. Garbutt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 165.

- [3] K. Osakada, T. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1117. Polymere Cadmiumthiolate mit S-N-Liganden, z. B. Cadmiumbis(pyridin-1-thiolat), depolymerisieren bei höherer Temperatur und ergeben CdS: P. O'Brien (Queen Mary & Westfield College, London), persönliche Mitteilung.
- [4] MOCVD = Metal-Organic Chemical Vapor Deposition.
- [5] M. Bochmann, I. Hawkins, L. M. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 344.
- [6] **2a**: Nadeln aus Toluol. Messungen an einem Nadelnfragment mit den Dimensionen  $0.15 \times 0.5 \times 0.3$  mm<sup>3</sup>. Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 10.068(2)$ ,  $b = 19.991(2)$ ,  $c = 17.874(2)$  Å,  $\beta = 91.76(1)^\circ$ ,  $V = 3595.91$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.23$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 7.364$  cm<sup>-1</sup> ( $\text{MoK}\alpha$ );  $1.5 \leq \theta \leq 22^\circ$ , 4395 unabhängige Reflexe, davon 2677 mit  $F_o > 3\sigma(F_o)$ . Verfeinerung mit Full-Matrix-Least-Squares-Methode für 367 Parameter,  $R = 0.060$  ( $R_w = 0.079$ ,  $w = [\sigma^2(F_o + 0.00188 F_o)^{-1}]$ ). Strukturlösung nach der Schweratom-Methode [7]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] R. A. Jones, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4128.
- [8] Ein weiteres Beispiel für trigonal-planare Koordination von Cadmium ist  $[\text{McCdPrBu}_2]_3$ : B. L. Benac, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. M. Nunn, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4986. – Nach Einreichung dieser Zeitschrift erschien ein Bericht über die Struktur von  $[\text{Cd}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{iPr}_3-2,4,6)]_3$ : E. S. Gruff, S. A. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1245.
- [9] D. T. Corwin, E. S. Gruff, S. A. Koch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 966.
- [10] M. B. Hursthouse, M. Mazid, unveröffentlicht.
- [11] Die Komplexe **2a** und **2b** waren für verlässliche Molekulargewichtsbestimmungen durch Messung der Gefrierpunktniedrigung in Benzol nicht genügend löslich.
- [12] M. Bochmann, K. Webb, unveröffentlicht.
- [13] W. Rundel, *Chem. Ber.* 101 (1968) 2956.
- [14] H. Bürger, W. Sawadny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* 3 (1965) 113.
- [15] H. Kessler, W. Rundel, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3350; L. Lange, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* 286 (1985) C1.

## Einige Valene von benzanellierten fünfgliedrigen Heteroarenen – Synthesen und NMR-Spektren\*\*

Von Manfred Christl\*, Stefan Krimm und Arno Kraft

Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

Die chemischen Verschiebungen der den beiden Dreiringen gemeinsamen C-Atome von *endo,endo*-überbrückten Bicyclobutanen erstrecken sich über den ungewöhnlich großen Bereich von  $\Delta\delta \approx 90$  ( $\delta = -13.4$  bis  $75.5$ )<sup>[1]</sup>. In den von uns untersuchten Valenen von Naphthalin, 1,4-disubstituierten Phthalazinen<sup>[1a]</sup> und Chinoxalin-2,3-dicarbonitril<sup>[2]</sup> liegen die betreffenden  $\delta$ -Werte zwischen  $42.4$  und  $48.6$ . Wir stellen jetzt die ersten Valene benzanellierter fünfgliedriger Heteroarene und ihre NMR-Spektren vor.

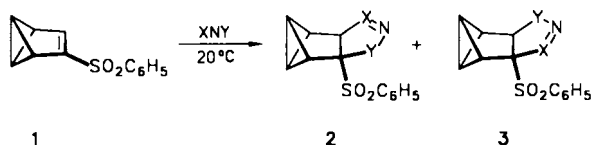
Von den konventionellen Synthesen für fünfgliedrige Heteroarene ist die Mehrzahl bei Benzvalen-aniellierten Derivaten nicht anwendbar. So gelang es nicht, die Addukte von Benzonitriloxid und Diphenylnitrilimin an Benzvalen<sup>[3,4a]</sup> zu dehydrieren. Daher führten wir 1,3-dipolare Cycloadditionen<sup>[5]</sup> mit Benzvalenylphenylsulfon<sup>[6]</sup> **1** aus. Dieses reagiert sogar mit mehr 1,3-dipolaren Verbindungen als Benzvalen<sup>[3,4]</sup>. Weiterhin dient der mit **1** eingeführte Phenylsulfonfyl-Rest als Abgangsgruppe bei der auf dem Weg zu den Zielmolekülen erforderlichen Eliminierung.

Zwei Nitriloxide, Diphenylnitrilimin, (4-Nitrophenyl)phenylnitril-Ylid, zwei Azide und zwei Diazoalkane lieferten die

[\*] Prof. Dr. M. Christl, Dipl.-Chem. S. Krimm, Dr. A. Kraft  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Dihydroheteroarene **2** und **3**. Dabei wurden Benzonitriloxid<sup>[5 b]</sup>, Diphenylnitrilimin<sup>[5 b]</sup> sowie (4-Nitrophenyl)phenylnitril-Ylid<sup>[5 c]</sup> in situ langsam aus ihren Chlorwasserstoff-Addukten mit Triethylamin erzeugt und die anderen 1,3-



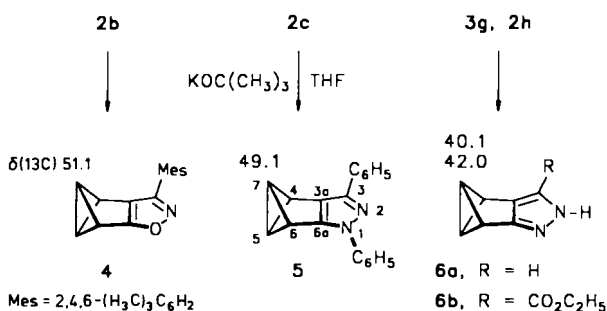
Dipole als solche eingesetzt. Tabelle 1 informiert über Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Isomerenverhältnisse<sup>[7]</sup>. Die Regioselektivität entspricht der von 1,3-dipolaren Cycloadditionen an Vinylsulfone<sup>[5]</sup>.

Tabelle 1. Reaktionen von **1** mit zwei Nitriloxiden, Diphenylnitrilimin, (4-Nitrophenyl)phenylnitril-Ylid, zwei Aziden und zwei Diazoalkanen zu den Isomeren **2** und **3**.

1,3-Dipol <b>2, 3</b> XNY	Solvens	Zeit	X	Y	Aus- beute [%]	Verhältnis <b>2:3</b>
<b>a</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CNO	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	6 h	C-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	76	>95:5
<b>b</b> Mes-CNO	CHCl <sub>3</sub>	16 h	C-Mes	O	78	>95:5
<b>c</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CNN-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	32 h	C-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	97	66:34
<b>d</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CNCH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-NO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	26 h	C-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-NO <sub>2</sub>	27	>95:5
<b>e</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -N <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7 d	N	N-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	25	<5:95
<b>f</b> 4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -N <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5 d	N	N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-NO <sub>2</sub>	25	<5:95
<b>g</b> CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	[a]	N	CH <sub>2</sub>	96	15:85[b]
<b>h</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> C-CHN <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2 d	C-CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH	46	>95:5

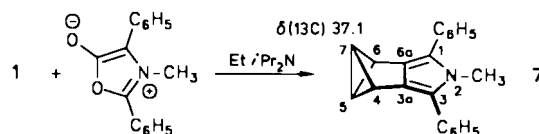
[a] Zuerst 4 h bei 0 °C, dann 2 d bei 20 °C. [b] **2g** wurde nicht isoliert, sondern nur NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Da der Phenylsulfonyl-Rest nur eine mäßig gute Abgangsgruppe ist, gelang die Eliminierung von Phenylsulfinsäure<sup>[8]</sup> aus **2** und **3** nicht in allen Fällen. Mit Kalium-*tert*-butoxid in Tetrahydrofuran bei 20 °C erhielten wir aus **2b** das Isoxazol **4** (5 h, 77 % Ausbeute) und aus **2c**, **3g** und **2h** die Pyrazole **5** (5 h, 23 %), **6a** (1 h, 29 %) bzw. **6b** (25 h, 68 %)<sup>[7]</sup>. Während die Struktur von **5** zweifelsfrei feststeht, sind bei **6a**, **b** auch tautomere Formen in Betracht zu ziehen, jedoch bevorzugen wir aufgrund der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren die Strukturen **6**.



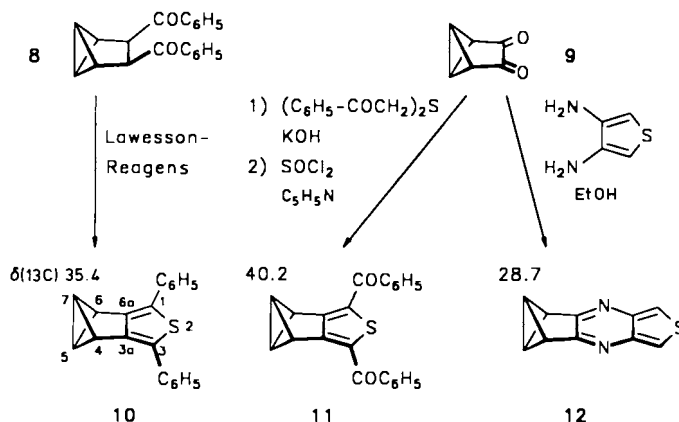
Unter anderem scheint der Erfolg dieser Aromatisierungen von der Acidität des abzuspaltenden Protons abzuhängen. So verlief beim Einsatz des **2c**, **3c**-Gemisches die Reaktion von **2c** glatt, während **3c** unverändert blieb und anschließend leicht isomerenfrei isoliert werden konnte. Im Falle von **3e** war die Eliminierung zum Valen des Phenylbenzotriazols nicht vollständig, und die Trennung von Produkt und verbliebenem Edukt mißlang.

3-Methyl-2,4-diphenyloxazolium-5-olat (*N*-Methyldiphenylmünchnon) in Dichlormethan reagierte zwar mit **1**, jedoch fiel kein einheitliches Produkt an. Dagegen entstand in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin (20 h, 20 °C) das gewünschte Pyrrol **7**<sup>[7]</sup> unmittelbar (41 %). Vermutlich spaltet



sich nach Cycloaddition und CO<sub>2</sub>-Eliminierung auf der Stufe des intermediären Azomethin-Ylids<sup>[5 d]</sup> das Phenylsulfinat-Ion ab. Die kationische Vorstufe von **7** überträgt dann ein Proton auf die schwache Base Ethyldiisopropylamin.

Ausgehend von *cis*-3,4-Dibenzoyltricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan<sup>[1 a]</sup> **8** und Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexandion **9**<sup>[2]</sup> sind mehrere Möglichkeiten zur Synthese des angestrebten Verbindungstyps denkbar. Allerdings waren bisher nur zwei Umsetzungen erfolgreich: die zu den Thiophenen **10** (20 % Ausbeute) und **11** (9 %)<sup>[7]</sup> aus **8** und dem Lawesson-Reagens (Toluol, Triethylamin, 22 °C, 7 d) bzw. aus **9** und Bisphenacylthioether (KOH in Methanol, 20 °C, 18 h) über das Glycol-Zwischenprodukt, das mit Thionylchlorid in Pyridin (0 °C, 1.5 h) dehydratisiert wurde. 3,4-Diaminothiophen wandelte **9** in Analogie zu bekannten Reaktionen<sup>[2]</sup> in **12** (27 %)<sup>[7]</sup>, das Valen des Thieno[3,4-*b*]chinoxalins, um.



Die <sup>13</sup>C-NMR-chemischen Verschiebungen der Bicyclobutan-Brückenkopfatome der Valene sind an den Formeln

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten von **2**–**7** und **10**–**13**; 200- und 400 MHz-<sup>1</sup>H- sowie 50- und 100 MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> (δ-Werte, Kopplungskonstanten in Hz), IR (KBr, cm<sup>-1</sup>).

<b>2a</b> : Fp = 137–139 °C – <b>2b</b> : Fp = 173–176 °C
<b>2c</b> (zur Numerierung der Zentren siehe die Formel von <b>5</b> ): <sup>1</sup> H-NMR: δ = 2.19 (dq, J <sub>5,7</sub> = 8.2, J <sub>3a,7</sub> = J <sub>4,7</sub> = J <sub>6,7</sub> = 1.7; 7-H), 2.66 (dq, J <sub>4,6</sub> = 5.0, J <sub>3a,4</sub> = J <sub>4,5</sub> = 1.7; 4-H), 2.83 (m; 5-H), 3.21 (dt, J <sub>5,6</sub> = 1.7; 6-H), 4.43 (br.s; 3a-H), 6.97–7.95 (mehrere m; 3 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ). – <sup>13</sup> C-NMR: δ = 3.6 (d; C-7), 10.7 (d; C-5), 38.6, 39.2 (jeweils d; C-4, -6), 64.3 (d; C-3a), 100.8 (s; C-6a), 117.8, 121.8, 125.7, 128.1, 128.4–129.2, 133.8 (jeweils d; jeweils 3 o-, m-, p-C), 131.1, 137.2, 143.5, 149.2 (jeweils s; 3 ipso-C, C-3)
<b>3c</b> (Numerierung unter Berücksichtigung der Isomerie in Analogie zu der von <b>5</b> ): Fp = 167–170 °C. – <sup>1</sup> H-NMR: δ = 2.34 (dq, J <sub>5,7</sub> = 7.9, J <sub>4,7</sub> = J <sub>6,7</sub> = J <sub>6a,7</sub> = 1.7; 7-H), 2.82 (m; 6-H), 2.84 (m; 5-H), 3.39 (dt, J <sub>4,6</sub> = 4.9, J <sub>4,5</sub> = 1.7; 4-H), 5.18 (br.s; 6a-H), 6.86 (tt; 1 p-H), 7.03 (m; 2 o-H), 7.18–7.52 (m; 10H), 7.81 (m; 2 o-H). – <sup>13</sup> C-NMR: δ = 3.4 (d; C-7), 8.9 (d; C-5), 38.9, 40.3 (jeweils d; C-4, -6), 74.9 (d; C-6a), 90.8 (s; C-3a), 112.8, 126.8, 128.3, 128.6, 129.0, 129.2 (jeweils d; m-, o-C), 120.0, 128.5, 133.9 (jeweils d; p-C), 131.4, 137.9, 141.2, 142.7 (jeweils s; 3 ipso-C, C-3)
<b>2d</b> : Fp = 216–219 °C – <b>3e</b> : Fp = 142–145 °C – <b>3f</b> : Fp = 215–217 °C
<b>3g</b> : Fp = 121–124 °C (noch einige % 2 g enthalten)
<b>2h</b> : Fp = 170 °C (Zers.). – IR: ν̄ = 3350 (N-H), 1685 (C=O)
<b>4</b> : Fp = 104–107 °C
<b>5</b> : Fp = 136–139 °C. – <sup>1</sup> H-NMR: δ = 2.73, 2.84 (jeweils dt, J <sub>4,6</sub> = 4.6, J <sub>4,5</sub> = J <sub>5,6</sub> = 1.5; 4-, 6-H), 4.51 (t; 5,7-H), 7.22 (tt; p-H), 7.26 (tt; p-H), 7.37 (m; 2 m-H), 7.41 (m; 2 m-H), 7.67 (m; 2 o-H), 7.80 (m; 2 o-H). – <sup>13</sup> C-NMR: δ = 31.7, 33.4 (jeweils ddt, J <sub>C,H</sub> = 175, 11, 3; C-4, -6), 49.1 (dd, J <sub>C,H</sub> = 211, 4; C-5,7), 119.0 (dt; o-C), 125.8 (dt; p-C), 126.0 (dt; o-C), 127.4 (dt; p-C), 128.4 (dd; m-C), 129.2 (dd; m-C), 133.4 (besonders hohe Intensität), 140.0, 144.2, 160.0 (jeweils s; C-3, -3a, -6a, 2 ipso-C)
<b>6a</b> : Fp = 80–83 °C. – IR: ν̄ = 3180 (breit; N-H)
<b>6b</b> : Fp = 88–90 °C. – IR: ν̄ = 3140 (breit; N-H), 1710 (C=O)
<b>7</b> : Fp = 150–151 °C. – <sup>1</sup> H-NMR: δ = 2.68 (t, J <sub>4,5</sub> = 1.5; 4,6-H), 3.39 (s; CH <sub>3</sub> ), 3.87 (t; 5,7-H), 7.24 (tt; p-H), 7.41 (m; m-H), 7.45 (m, o-H). – <sup>13</sup> C-NMR: δ = 32.4 (ddt, J <sub>C,H</sub> = 172, 11, 4; C-4,6), 34.7 (q, J <sub>C,H</sub> = 138; CH <sub>3</sub> ), 37.1 (dd, J <sub>C,H</sub> = 212, 5; C-5,7), 126.1 (dt; p-C), 128.1 (dt; o-C), 128.5 (dd; m-C), 130.1, 133.2, 135.6 (jeweils s; C-1,3,3a,6a, ipso-C)
<b>10</b> : Fp = 148–151 °C. – <sup>1</sup> H-NMR: δ = 2.91 (t, J <sub>4,5</sub> = 1.7; 4,6-H), 4.03 (t; 5,7-H), 7.23 (tt; p-H), 7.36 (m; m-H), 7.53 (m; o-H). – <sup>13</sup> C-NMR: δ = 34.1 (ddt, J <sub>C,H</sub> = 173, 11, 3; C-4,6), 35.4 (dd, J <sub>C,H</sub> = 217, 5; C-5,7), 128.2 (s; C-1,3), 150.4 (s; C-3a,6a), 126.2 (dt; o-C), 126.8 (dt; p-C), 128.8 (dd; m-C), 134.4 (s; ipso-C)
<b>11</b> : Fp = 120–122 °C. – IR: ν̄ = 1640, 1625 (C=O)
<b>12</b> : Fp = 140–143 °C
<b>13</b> : Fp = 131–132 °C. – IR: ν̄ = 1735 (C=O, C=N). – <sup>1</sup> H-NMR: δ = 2.03, 2.61 (jeweils dt; J <sub>2,5</sub> = 4.9, J <sub>1,2</sub> = J <sub>1,5</sub> = J <sub>2,6</sub> = J <sub>5,6</sub> = 1.9; 2-, 5-H), 3.27, 3.42 (jeweils dt, J <sub>1,6</sub> = 7.2; 1-, 6-H), 2.34 (s; p-CH <sub>3</sub> ), 2.53 (s; 2 o-CH <sub>3</sub> ), 6.97 (br.s; 2 m-H). – <sup>13</sup> C-NMR: δ = 9.4, 11.9 (jeweils d; C-1, -6), 33.2, 42.8 (jeweils d; C-2, -5), 43.1 (s; C-3), 159.4 (s; C=N), 212.9 (s; C-4), 20.3 (q; 2 o-CH <sub>3</sub> ), 21.6 (q; p-CH <sub>3</sub> ), 117.8 (s; ipso-C), 129.5 (d; 2 m-C), 141.9 (s; 2 o-C), 144.1 (s; p-C)

angegeben. Sie liegen generell bei erheblich niedrigerem Feld als in den Dihydroderivaten **2** und **3**. Besonders bemerkenswert sind die Unterschiede zwischen den Heteroarenen, die formal Benzvalen-Abkömmlinge sind, und denen, die sich vom Bismethylen-tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan<sup>[9]</sup> ableiten lassen. So zeigen **4** und **5** mit δ = 51.1 bzw. 49.1 die stärkste Tieffeldverschiebung aller Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-Derivate, während die betreffenden Signale von **7**, **10** und **11** mit δ = 37.1, 35.4 und 40.2 bei erheblich höherem Feld liegen. Der Vergleich der δ-Werte der Pyrazole **6** (δ = 40.1, 42.0) und **5** stützt entsprechend den Strukturvorschlag **6**. Die Vergrößerung des aromatischen Systems in **12** führt zu einer weiteren Hochfeldverschiebung nach δ = 28.7. Relativ zu dem Valen, in dem die Thiophen-Einheit von **12** durch einen Benzolring ersetzt ist<sup>[2]</sup>, ergibt sich in **12** eine Abschirmung um Δδ = 6.2, die möglicherweise in der stärkeren Doppelbindungslokalisierung in **12** ihre Ursache hat.

Die Mehrzahl der synthetisierten Valene isomerisierte unter mehr oder weniger energischen Bedingungen zu den ben-

zanellierten Heteroarenen. Bei **6b** und **7** erfolgte dies bei 100–150 °C in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, bei **10** und **11** bei der chromatographischen Reinigung. Das Isoxazol **4** ging dagegen beim Erhitzen glatt in das Acylazirin **13** (67% Ausbeute)<sup>[7]</sup> über. Reaktionen dieses Typs sind bekannt, bleiben aber bei Thermolysen im allgemeinen nicht auf der Stufe des Acylazirins stehen<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 28. September,  
veränderte Fassung am 12. Dezember 1989 [Z 3566]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 51991-05-0; **2a**, 126664-51-5; **2b**, 126664-52-6; **2c**, 126664-53-7; **2d**, 126664-54-8; **2e**, 126664-55-9; **2f**, 126664-56-0; **2g**, 126664-57-1; **2h**, 126664-58-2; **3a**, 126664-59-3; **3b**, 126664-60-6; **3c**, 126664-61-7; **3d**, 126664-62-8; **3e**, 126664-63-9; **3f**, 126664-64-0; **3g**, 126664-65-1; **3h**, 126664-66-2; **4**, 126664-67-3; **5**, 126664-68-4; **6a**, 126664-69-5; **6b**, 126664-70-8; **7**, 126664-71-9; **8**, 96598-12-8; **9**, 85358-63-0; **10**, 126664-72-0; **11**, 126664-73-1; **12**, 126664-74-2; **13**, 126664-75-3; Bisphenylacetylthioether, 2461-80-5; Mes-CNO, 2904-57-6; Diphenylnitrilimin, 15409-32-2; (4-Nitrophenyl)phenylnitril-Ylid, 10494-67-4; 3-Methyl-2,4-diphenyloxazolium-5-olat, 13712-75-9; Benzonitriloxid, 873-67-6; Phenylazid, 622-37-7; p-Nitrophenylazid, 1516-60-5; Diazomethan, 334-88-3; Ethyldiazooacetat, 623-73-4; 3,4-Diaminothiophen, 78637-85-1.

- [1] a) M. Christl, S. Freund, *Chem. Ber.* **118** (1985) 979, zit. Lit., b) weitere Verbindungen mit extremen δ-Werten: Y. Sugihara, S. Wakabayashi, N. Saito, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2773, zit. Lit.; M. Christl, C. Herzog, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 187.
- [2] M. Christl, A. Kraft, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1369.
- [3] M. Christl, B. Mattauich, H. Inrgartinger, A. Goldmann, *Chem. Ber.* **119** (1986) 950.
- [4] a) M. Christl, *Angew. Chem.* **85** (1973) 666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 660; b) M. Christl, H. Leininger, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1553; c) M. Christl, E. Brunn, W. R. Roth, H.-W. Lennartz, *Tetrahedron* **45** (1989) 2905.
- [5] a) A. Padwa (Hrsg.): *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York 1984; b) P. Caramella, P. Grünanger in [5a], Vol. 1, S. 291; c) H.-J. Hansen, H. Heimgartner in [5a], Vol. 1, S. 177; d) K. T. Potts in [5a], Vol. 2, S. 1.
- [6] T. J. Katz, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1948.
- [7] Elementaranalysen, Massen-, IR- und NMR-Spektren stützen die vorgeschlagenen Strukturen. Ausgewählte physikalische Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.
- [8] T. Durst in D. H. R. Barton, W. D. Ollis (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1979, S. 171.
- [9] F. Lanzendörfer, M. Christl, *Angew. Chem.* **95** (1983) 896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 871.
- [10] S. A. Lang, Jr., Y.-i. Lin in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, Oxford 1984, S. 1.

## Die Messung der optischen Aktivität von chiralen Abdrücken in unlöslichen, hochvernetzten Polymeren\*\*

Von Günter Wulff\* und Günter Kirstein

In den letzten Jahren hat die Herstellung von Abdrücken in vernetzten Polymeren mit Hilfe von Matrizenmolekülen und die Anwendung dieser Polymere zur molekularen Erkennung zunehmend Interesse gefunden<sup>[1, 2]</sup>. Zu ihrer Herstellung werden polymerisierbare Haftgruppen an geeignete Matrizenmoleküle gebunden. Diese „Matrizenmonomere“ werden dann in Gegenwart hoher Anteile von Vernetzern zu makroporösen Polymeren umgesetzt. Die Matrizie kann an-

\* Prof. Dr. G. Wulff, Dr. G. Kirstein  
Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie  
der Universität  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

\*\* Enzymanaloguebaute Polymere, 28. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 27. Mitteilung: [1 c].

