

Cyclopropanring. Die im Falle von (3a), (3b), (4a) und (4b) konstatierte *cis*-Selektivität muß folglich auf eine *cis*-dirigierende Wirkung der Hetero-Ringglieder zurückgeführt werden^[1]. Carbocyclische *cis*- σ -Tris-homobenzol-Derivate dürften mithin auf dem Weg (1) \rightarrow (6) nicht zugänglich sein^[8]. Die Strukturen der neuen Verbindungen wurden durch Folgereaktionen, Elementaranalyse und spektroskopische Daten (Tabelle 1) gesichert. Speziell die für (13), (14) und (15) bestimmten Kopplungsparameter sind in Übereinstimmung mit den an Modellverbindungen gemessenen Größen^[11].

Eingegangen am 9. August 1972 [Z. 711a]

[1] H. Prinzbach u. D. Stusche, Angew. Chem. 82, 836 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 799 (1970); Helv. Chim. Acta 54, 755 (1971); vgl. auch H. W. Whitlock, Jr. u. P. F. Schatz, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3837 (1971). Stabile *cis*- σ -Bis-homobenzol-Verbindungen siehe: D. Stusche, M. Breuninger u. H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta, im Druck.

[2] Es ist noch ungeklärt, ob oder wie weit die Gleichgewichte (2) \rightleftharpoons (3) durch die Ester-Reste zugunsten der bicyclischen Strukturen verschoben werden.

[3] H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. 16, 17 (1968).

[4] K. Alder u. G. Jakobs, Chem. Ber. 86, 1528 (1953); M. J. Goldstein u. A. H. Gevirtz, Tetrahedron Lett. 1965, 4413.

[5] Für die Eliminierung der C₂H₂-Brücke aus (8) erwies sich das Addukt (10) den Addukten von Phenylazid, Diphenylnitrilimin oder Tetrazindicarbonsäure-dimethylester an (8) überlegen. Bei einer unteren Thermolysetemperatur von ca. 200°C läßt sich eine teilweise Isomerisierung von (2c) durch 1,5-H-Verschiebung nicht vermeiden; nach Verseifung des Estergemisches [ca. 60% (2c) neben ca. 30% Cycloheptatrien-1,7-dicarbonsäure-dimethylester (2e) und 8% Cycloheptatrien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (2f)] kann (2c) über sein kristallines Anhydrid (2d) rein isoliert werden.

[6] H. Günther, R. Schwesinger u. H. Prinzbach, unveröffentlicht.

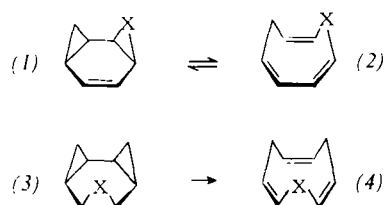
[7] Vgl. S. Winstein u. J. Sonnenberg, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3235 (1961); W. G. Dauben u. G. H. Berezin, 85, 468 (1963).

[8] Weitere Darstellungen von *trans*- σ -Tris-homobenzol-Verbindungen siehe M. Engelhard u. W. Lüttke, Angew. Chem. 84, 346 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 310 (1972); D. L. Dalrymple u. S. P. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 93, 7098 (1971).

cis-Trioxa-tris- σ -homobenzol (*cis*-„Benzol-trioxid“)^[**]

Von Reinhard Schwesinger und Horst Prinzbach^[*]

Mehrfach wurde über die Darstellung von *cis*-Monohetero-bis- und -tris-homobenzol-Derivaten, (1) bzw. (3), berichtet^[1]. Diese Systeme sind nicht zuletzt wegen der $\sigma \rightarrow \pi$ -Isomerisierung zu (2) bzw. (4) von präparativer Bedeutung.

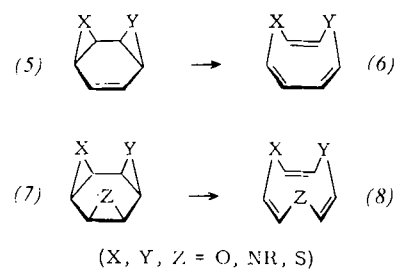


Diese Arbeiten haben wir ausgedehnt auf die σ/π -Bis- und -Tris-homobenzol-Verbindungen (5) bis (8) mit zwei bzw. drei gleichen oder verschiedenen dreigliedrigen Heteroringen^[2].

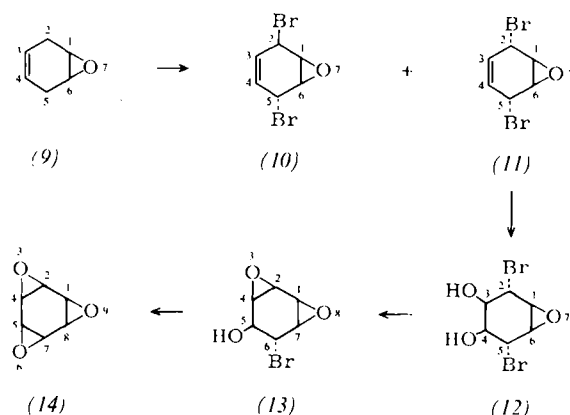
[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. R. Schwesinger
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Synthese des besonders attraktiven *cis*-Trioxa-tris- σ -homobenzols (*cis*-„Benzol-trioxid“; 3,6,9-Trioxa-tetracyclo[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan) ist uns über die Reaktionsfolge

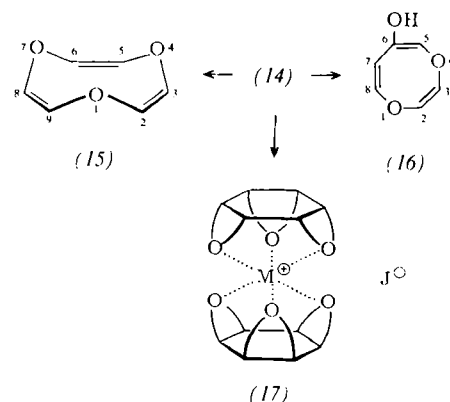


(9) \rightarrow (11) \rightarrow (12) \rightarrow (13) \rightarrow (14) gelungen^[3]. Die bei der Allylhalogenierung (CCl₄; N-Bromsuccinimid, Azodiisobutyronitril) von (9)^[5] anfallenden *cis*/*trans*-Dibromide [isoliert ca. 25% (10), 20% (11)] lassen sich durch Kri-



stallisation trennen. Erwartungsgemäß ist die *cis*-Hydroxylierung von (11) mit Kaliumpermanganat zu (12) sehr viel rascher als die von (10). Die Epoxidbildung mit Natriumglykolat ist praktisch quantitativ, wobei je nach Reaktionsführung neben (14) größere oder kleinere Mengen des Zwischenproduktes (13) isoliert werden können. Das in farblosen Säulen (Aceton) kristallisierende, sehr hoch schmelzende [Fp = 240°C (Zers.)] Trioxid (14) ist thermisch sehr stabil. In Lösung (Hexamethylphosphorsäuretriäthyläther, Benzonnitril) tritt bis zur beginnenden Zersetzung (ca. 220°C) keine 3 $\sigma \rightarrow$ 3 π -Umwandlung zum 1,4,7-Trioxonin (15) auf.

Der bislang unbekannte Heterocyclus (15) [NMR (CCl₄; 30°C) Singulett bei τ = 4.3; temperaturunabhängig zwi-



schen +30 und -85°C] wird jedoch durch Gasphasenpyrolyse (400°C) präparativ (Ausbeute > 80%) zugänglich^[6]. Die im Falle der Analogen (1) und (3) konstatierte, die σ -Strukturen stabilisierende Wirkung des Sauerstoffringgliedes findet in der Stabilität von (14) eine eindrucksvolle Bestätigung. Als 6-Hydroxy-1,4-dioxocin (16) [NMR (CDCl₃; 30°C) τ = 4.8 (1 H, J = 7.5; 2.0 Hz); 5.7 (1 H; J = 7.5; 2.5 Hz); 6.1–6.6 (3 H; M); 6.6–6.8 (1 H; M)] sprechen wir vorläufig das selektiv bei der säurekatalysierten Isomerisierung von (14) (CF₃CO₂H; 30°C) entstehende Produkt an^[7]. Wegen seiner geometrischen Eigenschaften schien uns der „Kronenäther“ (14) prädestiniert für die Komplexbildung mit Metallionen^[8]. In der Tat konnten mit mehreren Metallsalzen mehr oder weniger stabile Komplexe erhalten werden. Beispielsweise liefert (14) mit KJ (Aceton) einen kristallinen 2:1-Komplex [farblose Nadeln; Zersetzung ab 180°C in braune Schmelze (nicht Ausgangskomponenten); MG = 418.2, Ber.: C 34.46, H 2.89; Gef. C 34.26, H 3.08; IR (KJ): 3226, 1376, 1280, 1238, 1099, 1071, 999, 896, 843, 746 cm⁻¹], für den sich eine Struktur mit oktaedrischer Koordination am Zentralatom [z. B. (17), M⁽⁺⁾ = K⁽⁺⁾] anbietet^[9].

Die Strukturen aller neuer Verbindungen sind durch Elementaranalyse, sowie UV-, IR-, MS^[10] und NMR-Daten (Tabelle 1) belegt^[11].

Tabelle 1. NMR-Daten der Verbindungen (9), (10), (11), (12) und (13).

Verb.	1-H (6-H)	2-H (5-H)	3-H (4-H)	7-H (OH)
(9)	6.8 (2, M)	7.5 (4, M)	4.5 (2, M)	
(10) Fp = 118 °C	6.1 (6.3) (1, M) (1, M)	5.0 (5.1) (1, M) (1, M)	4.1–4.4 (2, M)	
(11) Fp = 98 °C	6.3 (2, M)	5.1 (2, M)	4.2 (2, M)	
(12) Fp = 93 °C	6.2 (2, br. S)	5.5 (2, M)	5.8 (2, M)	(7.4) (2, br. S)
(13) Fp = 84 °C	(5.5–5.8) (1, M)	(5.5–5.8) (1, M)	6.2–6.8 (4, M)	

Verbindung (14):

UV (Wasser): 215 nm Endabsorption.

IR: Das in KJ registrierte Spektrum ist praktisch identisch mit dem Spektrum des KJ-Komplexes, was auf eine Komplexierung in der KJ-Tablette hinweist. (Perchlorbutadien): 3021, 1447, 1426, 1410, 1383, 1282, 1253 cm⁻¹; (Nujol): 1064, 1054, 1001, 995, 894, 779, 769 cm⁻¹.

MS: m/e = 126 (M⁺); 125; 97 (–HCO); 84, 81, 71, 69, 68 (100%); metastabile Spitzen bei: 49 (97–CO), 37 (126–C₂H₂O₂); 24.5 (69–CO).

NMR: CDCl₃ (30°C): τ = 6.5 (S); CD₃CN (30°C): τ = 6.6 (S). Die ¹³C-H-Kopplungskonstante von 186 Hz (CD₃CN; 80°C) ist nur sehr geringfügig verschieden von den für einfache Oxirane bekannten Werten^[12].

Eingegangen am 9. August 1972 [Z 711 b]

[1] H. Prinzbach u. R. Schwesinger, Angew. Chem. 84, 988 (1972), dort frühere Literatur; Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 10 (1972).

[2] D. Stusche, M. Breuninger u. H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta, im Druck.

[3] Nach einer persönlichen Mitteilung (11. Juli 1972) von Prof. E. Vogel, Köln, ist (14) auf dem gleichen Weg erhalten worden. Intensiven Bemühungen, (14) aus Benzoloxid [4] unter Ausnutzung einer eventuellen *cis*-dirigierenden Wirkung des Epoxidsauerstoffs [2] zu erhalten, war bisher kein eindeutiges Ergebnis beschieden (H. Prinzbach u. D. Forster, unveröffentlicht).

[4] E. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 79, 429 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 385 (1967).

[5] M. Tiffeneau u. R. Tschoubar, C. R. Acad. Sci. 212, 581 (1941).

[6] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, unveröffentlicht.

[7] R. Schwesinger, L. Knothe u. H. Prinzbach, noch unveröffentlicht; siehe E. Vogel, H.-J. Altenbach u. D. Cremer, Angew. Chem. 84, 983 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 10 (1972). Gegenüber nucleophilen Partnern (RO⁻, RR'NH, RS⁻, RR'CH⁻) zeigt (14) die erwartete Reaktionsbereitschaft. Versuche zur Synthese von „Benzol-triimit“, „Benzoltrisulfid“ oder carbocyclischen „*cis*-Tris- σ -homobenzol-Verbindungen“ über geeignete Substitutionsprodukte von (14) sind im Gange.

[8] C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, Angew. Chem. 84, 16 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 16 (1972).

[9] Röntgen-Strukturanalysen dieses und weiterer Komplexe sind in Angriff genommen.

[10] Herrn Dozent Dr. H. Achenbach danken wir für die Aufnahmen der Massenspektren.

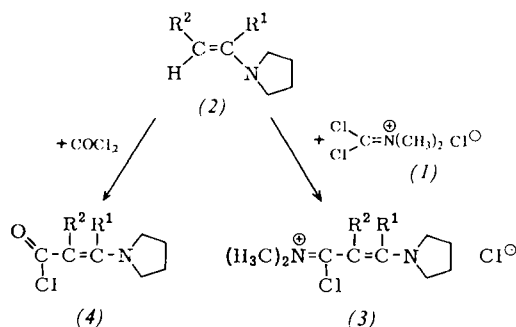
[11] Über die PES-Untersuchungen wird in einer gemeinsamen Arbeit mit Prof. Heilbronner, Basel, und Prof. Vogel, Köln, berichtet.

[12] Äthylenoxid: 175.2 Hz [N. Sheppard u. J. J. Turner, Proc. Roy. Soc. A 254, 506 (1951)]; *trans*-1,4-Cyclohexadien-dioxid: 183 Hz (R. Schwesinger, L. Knothe u. H. Prinzbach, unveröffentlicht).

Reaktionen von Enaminen mit *N*-Dichlormethylen-*N,N*-dimethyl-ammoniumchlorid^[1]

Von Heinz Günter Viehe, Thérèse van Vyve und Zdenek Janousek^[*]

Das äußerst elektrophile Salz (1) reagiert mit Enaminen (2), welche in β -Stellung Wasserstoff tragen, zu den Amidchloriden (3). Tabelle 1 gibt einige Beispiele. Damit verhält sich (1) wie Phosgen, das mit (2) β -(Chlorcarbonyl)-enamine (4) liefert^[2], und wie Vilsmeier-Reagentien^[3].



Die Verbindungen (3) reagieren wie (4) mit Dinucleophilen wie Hydrazin und Amidinen zu den Aminopyrazolen vom Typ (5) und (5a) bzw. zu den Aminopyrimidinen (6).

[*] Prof. Dr. H. G. Viehe, Dipl.-Chem. Th. van Vyve und Dr. Z. Janousek
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain
96, Naamsestraat, B-3000 Louvain (Belgien)