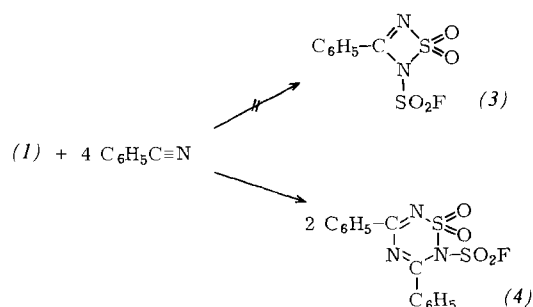


Studium der SN-Bindungslänge in Abhängigkeit von der Koordinationszahl. (2a) ist ein ziegelroter, (2b) ein weißer kristalliner Festkörper; sie lassen sich aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisieren und an trockener Luft ohne Zersetzung aufbewahren.



Bei der Reaktion des dimeren Sulfimids mit Benzonitril isoliert man überraschenderweise kein 1:1-Addukt, sondern das 1:2-Cycloaddukt (4). Der vermutlich zunächst entstehende gespannte Vierring (3) reagiert mit Benzonitril weiter zu (4), einem 1λ<sup>6</sup>,2,4,6-Thiatriazin. Analoge Umsetzungen von (1) sollten zu einer Vielfalt neuer Verbindungen führen.

#### Arbeitsvorschrift

Zu 4.3 g (23.4 mmol) N<sub>4</sub>S<sub>4</sub> in 450 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> läßt man 3.7 g (11.6 mmol) (1)<sup>[1]</sup>, verdünnt mit 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, tropfen. Dabei fällt bereits dunkelrotes (2a) aus. Das Addukt wird aus CH<sub>3</sub>CN umkristallisiert; Ausbeute 4.45 g (56%). Zp = 105 bis 110°C; MS: m/e = 283 (M<sup>+</sup> - NSO); <sup>19</sup>F-NMR (in CH<sub>3</sub>CN): δ = -55.8 (s), rel. CCl<sub>3</sub> ext.

Für auf analoge Weise dargestelltes (2b) findet man: Fp = 100°C; MS: m/e = 240 (M<sup>+</sup>); <sup>19</sup>F-NMR (in CH<sub>3</sub>CN): δ = -53.5 (s).

Zu 5.1 g (49.6 mmol) Benzonitril und 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 40 g (12.4 mmol) (1), verdünnt mit 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, getropft. Das kristalline weiße Reaktionsprodukt (4) läßt sich aus CH<sub>3</sub>CN oder C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> umkristallisieren; Ausbeute 5.5 g (60%). Fp = 145°C; MS: m/e = 367 (M<sup>+</sup>, 100%), 348 (M<sup>+</sup> - F, 2%); <sup>19</sup>F-NMR (in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = -59.9 (s).

Eingegangen am 25. November 1977 [Z 888]

[1] K. D. Schmidt, R. Mews, O. Glemser, Angew. Chem. 88, 646 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 614 (1976).

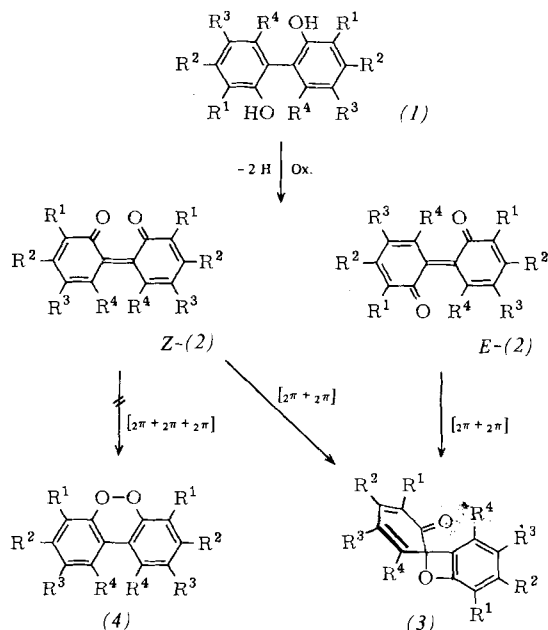
[2] G. M. Atkins Jr., E. M. Burgess, J. Am. Chem. Soc. 94, 6135 (1972).

#### Sterisch behinderte „Benzoxete“: früh isolierte, spät erkannte Oxepine<sup>[\*\*]</sup>

Von Herbert Meier, Hans-Peter Schneider, Anton Rieker und Peter B. Hitchcock<sup>[\*]</sup>

E. Müller et al. beobachteten 1961, daß Dehydrierung von 2,4-Di-*tert*-butylphenol, 2,4-Di-*tert*-butyl-6-iodphenol oder des Biphenols (1a) in Benzol eine tiefviolette Lösung ergibt, in der das entsprechende *o,o'*-Diphenochinon (2a) (Z- und/

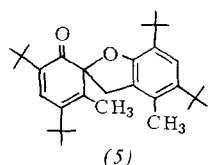
oder *E*-Konfiguration) vermutet wurde; isolieren läßt sich in guter Ausbeute eine schwachgelbe Verbindung, der die Struktur eines Benzoxets (3a) zugeschrieben wurde<sup>[1]</sup>.



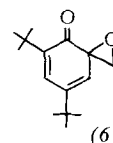
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
(a)	<i>t</i> Bu	H	<i>t</i> Bu	H
(b)	<i>t</i> Bu	H	OMe	H
(c)	<i>t</i> Pent	H	<i>t</i> Pent	H
(d)	<i>t</i> Bu	H	Trityl	H
(e)	<i>t</i> Bu	Me	<i>t</i> Bu	H
(f)	<i>t</i> Bu	Cl	<i>t</i> Bu	H
(g)	<i>t</i> Bu	Cl	OMe	Cl

Der Strukturbeweis stützte sich auf die formale Analogie zur Bildung von homologen Spirochinoxethinen, die Reduktion zum Biphenol (1a) und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[1]</sup>. Später wurde die von Baltes und Volbert bereits 1955 erhaltene Verbindung (4b), die sich im Gleichgewicht mit dem Diphenochinon (2b) befindet<sup>[2a]</sup>, dem gleichen Strukturtyp (3b) zugeordnet<sup>[2b,c]</sup>. Auch die Oxidationsprodukte der Biphenole (1c-g) wurden als Benzoxete (3c-g) angesehen<sup>[3]</sup>. Bis in die neueste Zeit wurde über weitere Synthesewege zu und Reaktionen mit diesen „Benzoxeten“ berichtet<sup>[4]</sup>.

Nach EHT-Rechnung<sup>[5]</sup> sollte die Valenzisomerisierung *o*-Methylencyclohexadienon → Benzoxet ein stark endothermer Prozeß sein. Damit ist die niedrige Aktivierungsbarriere der spontan bei Raumtemperatur ablaufenden Isomerisierung der Verbindungen (2) kaum vereinbar. Auch widerspricht das thermische und photochemische Verhalten der Produkte den Befunden an in situ gebildeten Benzoxet-Systemen<sup>[6]</sup>. Wir haben deshalb die Valenzisomere der Diphenochinone (2a), (2b), (2f) und (2g) erneut studiert und jetzt gefunden, daß die im Bereich von 1645 cm<sup>-1</sup> beobachtete IR-Absorption aufgrund ihrer Lage und Intensität nicht der C=O-Valenzschwingung eines *o*-Chinoxethers zugeordnet werden kann. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren läßt sich die Anwesenheit eines Carbonylkohlenstoffatoms einer Chinoxetherstruktur ebenfalls strikt



δ(CO) = 199.7 ppm



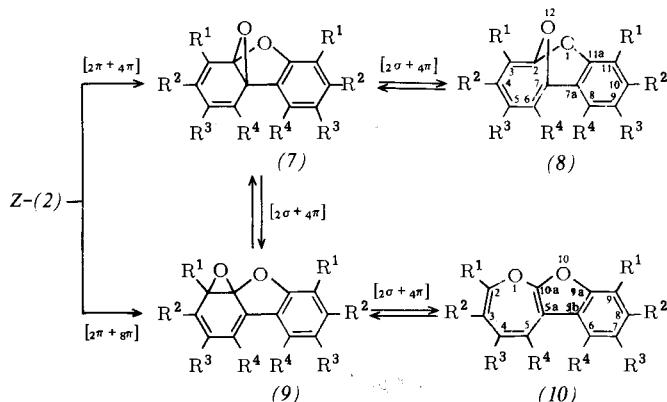
δ(CO) = 194.2 ppm

[\*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. H.-P. Schneider, Prof. Dr. A. Rieker [\*]  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1  
Dr. P. B. Hitchcock  
The School of Molecular Sciences, University of Sussex  
Falmer Brighton BN1 9QJ (England)

[\*] Korrespondenzautor.

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

ausschließen. Zum Vergleich dienten die Verbindungen (5)<sup>[1]</sup> und (6)<sup>[7]</sup>. Daher scheidet die Benzoxet-Struktur (3) aus. *o,o'*-Diphenochinone sind theoretisch aus der *Z*- oder *E*-Konfiguration zu einer Vielfalt von Valenzisomerisierungen fähig. Aus den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Valenzisomere folgt jedoch, daß nur Prozesse in Frage kommen, an denen beide CO-Gruppen beteiligt sind und die zu *asymmetrischen* Strukturen führen. Somit bleiben von den intramolekularen Cycloadditionsmöglichkeiten dieser 14 $\pi$ -Elektronensysteme nur die beiden Wege *Z*-(2)  $\rightarrow$  (7)  $\rightarrow$  (8) und *Z*-(2)  $\rightarrow$  (9)  $\rightarrow$  (10) übrig:



Diese Problematik erinnert an das sauerstoffüberbrückte [10]Annulen<sup>[8]</sup>. Die spektroskopischen Daten sprechen gegen eine Benzoloxid- und für eine Oxepinstruktur (8/10)<sup>[9]</sup>: IR (KBr): Aufgespaltene Bande mittlerer Intensität bei 1600 bis 1660 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): AB-System der aromatischen Ringprotonen in (8/10a) bei  $\delta$ =7.2 und 7.1 mit  $J_{1,3}$ =2 Hz und AB-System der nichtaromatischen Ringprotonen bei  $\delta$ =6.4 und 5.5 mit  $J_{1,3}$ ≤1 Hz. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Jeweils 12 Signale der erwarteten Multiplizität für die sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatome im Bereich 170.8 ≥  $\delta$  ≥ 90.6, die nicht mit einer Epoxid-, wohl aber mit den Oxepin-(Ketenacetat-)Strukturen [C-3/C-5a: 100 ≥  $\delta$  ≥ 96; C-2/C-10a: 161 ≥  $\delta$  ≥ 153] vereinbar sind.

Ein thermisches Gleichgewicht (8)  $\rightleftharpoons$  (7) bzw. (10)  $\rightleftharpoons$  (9) ist anhand von NMR-Messungen auszuschließen. Die mit Triphenylphosphan oder Iodwasserstoff mögliche Desoxygenierung von (8) sowie (10) zum symmetrischen Dibenzofuransystem<sup>[11]</sup> läßt jedoch eine Reversibilität vermuten. Zwischen den beiden Oxepinsystemen (8) und (10) kann durch Spektroskopie allein nicht entschieden werden. Die Röntgen-Strukturanalyse von (8/10g) brachte die Entscheidung zugunsten des linear anellierten Oxepino[2,3-*b*]benzofuran-Systems (10). Ob – abhängig von Substitution und Reaktionsbedingungen – die sauerstoffüberbrückten 2,7-Epoxy-1-benzoxonine (8) entstehen können, und welche mechanistischen Wege für den Prozeß (1)  $\rightarrow$  (10) insgesamt in Frage kommen, muß vorerst offen bleiben.

Aus der Neubestimmung der Struktur der Dehydrierungsprodukte von (1) ergeben sich folgende Feststellungen:

1. Die Verbindungen (8/10) sind unseres Wissens die ersten Oxepino-benzofurane und gehören zu den ersten isolierten – (8/10b) schon 1955 – Oxepinen überhaupt<sup>[10]</sup>.
2. Die *o*-Methylcyclohexadienon-Teilstruktur in den *o,o'*-Diphenochinonen neigt nicht zur Cyclisierung zu Benzoxet-Systemen. Dies weist zugleich auf eine mögliche Rückwandlung eines 2,4-Cyclohexadienons in ein Oxepin hin („Umkehrung“ des NIH-Effektes)<sup>[9a]</sup>.
3. Die aus der Benzoxetform abgeleiteten mechanistischen Folgerungen und die Strukturen der dabei formulierten Reaktionsprodukte müssen überprüft werden.

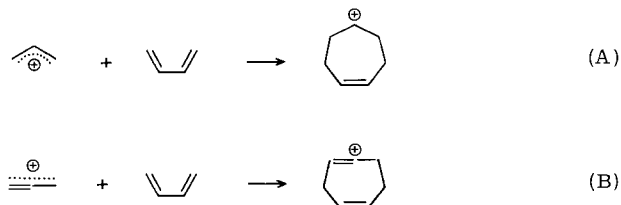
Eingegangen am 14. November 1977 [Z 882]

- [1] E. Müller, R. Mayer, B. Narr, A. Rieker, K. Scheffler, Justus Liebigs Ann. Chem. 645, 25 (1961); vgl. auch P. Claus, P. Schilling, J. S. Gratzl, K. Kratzl, Mh. Chem. 103, 1178 (1972).
- [2] a) J. Baltes, F. Volbert, Fette, Seifen, Anstrichm. 57, 660 (1955); b) E. Müller, H. Kaufmann, A. Rieker, Justus Liebigs Ann. Chem. 671, 61 (1964); c) F. R. Hewgill, B. R. Kennedy, J. Chem. Soc. C 1966, 362; F. R. Hewgill, D. G. Hewitt, ibid. C 1967, 726.
- [3] a) V. V. Karpov, M. L. Khidkel, Zh. Org. Khim. 4, 861 (1968); b) H. D. Becker, K. Gustafsson, J. Org. Chem. 42, 2966 (1977); c) H. Kaufmann, Diplomarbeit, Universität Tübingen 1963; d) H. Adolph, E. Müller, unveröffentlicht.
- [4] H. D. Becker, K. Gustafsson, Tetrahedron Lett. 1976, 1705, 4883; H. D. Becker, J. Org. Chem. 34, 1198 (1969); zit. Lit.
- [5] H. Kolshorn, H. Meier, Z. Naturforsch. A 32, 780 (1977).
- [6] H. Meier, Vortrag bei der Chemiedozententagung in Marburg 1977; vgl. auch E. Voigt, H. Meier, Chem. Ber. 110, 2242 (1977).
- [7] H.-D. Becker, T. Bremholt, E. Adler, Tetrahedron Lett. 1972, 4205.
- [8] E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer, W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 642 (1964); F. Sondheimer, A. Shani, J. Am. Chem. Soc. 86, 3168 (1964).
- [9] Vgl. a) A. Rieker, G. Henes, S. Berger, Chem. Ber. 108, 3700 (1975); b) S. Berger, A. Rieker, Org. Magn. Reson. 6, 78 (1974).
- [10] Unsubstituiertes Oxepin: E. Vogel, R. Schubart, W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 535 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 510 (1964). 3-Benzoxepin: K. Dimroth, H. Freyschlag, Angew. Chem. 69, 721 (1957). 1-Benzoxepin: vgl. [8].

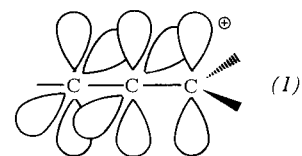
## [4 + 3]-Cycloadditionen von Allenylkationen<sup>[\*\*]</sup>

Von Herbert Mayr und Bärbel Grubmüller<sup>[\*]</sup>

Cycloadditionsreaktionen von Allyl-Kationen mit Dienen (Gl. A) wurden von H. M. R. Hoffmann untersucht<sup>[1]</sup>.



Wir berichten erstmals über entsprechende Reaktionen von Allenyl-Kationen (1), die unter Bildung von Vinylkationen verlaufen (Gl. B).



Behandelt man eine Lösung von Propargylbromid (2a), X=Br, und Cyclopentadien in Pentan mit Silber-trifluoracetat<sup>[2]</sup>, so erhält man nach Hydrolyse mit wäßrigem Ammoniak in 46 % Ausbeute ein Gemisch von 85 % 4-(2-Propinyl)cyclopent-2-en-1-ol (5a) und 15 % Bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (6a). In gleicher Weise sind aus 3-Chlor-3-methyl-1-butin (2b), X=Cl, 28 % (5b), 35 % (6b) und 37 % 3-Chlor-4,4-dimethylbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (7b) in einer Gesamtausbeute von 50 % erhältlich. Neben einem unbedeutenden Anteil höhermolekularer Verbindungen wurden nur die Alkohole (2), X=OH, als Nebenprodukte gefunden.

[\*] Dr. H. Mayr, B. Grubmüller  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Degussa, Frankfurt am Main, unterstützt.