

62, 2825, 2829 (1979); *ibid.* 63, 1383 (1980); *Tetrahedron Lett.* 1981, 425.

- [2] Die Verbindung wurde durch Formylierung des käuflichen Dibenzolsulfimid(DBSI)-Salzes von L-Asparaginsäure-di-*tert*-butylester mit $\text{CH}_3\text{—CO—O—CHO}$ (*L. I. Krimen, Org. Synth.* 50, 1 (1970)) erhalten.
- [3] Das Verhältnis (>9:1) der Rotamere ist aus den NMR-Spektren bestimmbar; es bleibt nach Reinigungsschritten wie Chromatographie, Destillation oder Umkristallisation unverändert. Vermutlich handelt es sich um konformative Diastereomerie an der N—CHO-Formamidgruppe.
- [4] *M. Bodanzky, G. G. Marconi, J. Antibiot.* 23, 238 (1970); *H. A. Barker, R. D. Smyth, R. M. Wilson, H. Weissbach, J. Biol. Chem.* 234, 320 (1959).
- [5] *D. Seebach, A. K. Beck, F. Lehr, T. Weller, E. W. Colvin, Angew. Chem.* 93, 422 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 397 (1981).
- [6] Siehe die im Abschnitt *Redoxumpolung* der folgenden Übersicht zitierte Literatur: *D. Seebach, Angew. Chem.* 91, 259 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 239 (1979); vgl. auch die Diskussion in *D. Seebach, W. Wykypiel, W. Lubosch, H.-O. Kalinowski, Helv. Chim. Acta* 61, 3100 (1978); *B. W. Metcalf, P. Casara, J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 119.
- [7] Aggregatbildung von Enolaten in Lösung: *L. M. Jackman, B. C. Lange, Tetrahedron* 33, 2737 (1977).
- [8] Kürzlich wurde berichtet, daß die Alkylierung von Benzaltryptophansäureester ohne Verlust der optischen Aktivität gelingt: *M. F. Braña, M. Garrido, M. L. López, A. M. Sanz, J. Heterocycl. Chem.* 17, 829 (1980).

Synthese von Dithiapropellanen mit anellierten Benzolringen – Vorstufen für Moleküle mit Benzol-Dewarbenzol-Struktur^[**]

Von Klaus Weinges, Peter Günther, Wolfgang Kasel, Georg Hubertus und Petra Günther^[*]

Professor Karl Freudenberg zum 95. Geburtstag gewidmet

Seit einigen Jahren untersuchen wir das thermische und photochemische Verhalten der über die Dithiapropellane (1a) hergestellten 1,4-Polymethylen-Dewarbenzol-Derivate (5)^[1–3]. Die Grenze ihrer thermischen Valenzisomerisierung ist bei der Umwandlung von 1,4-Hexamethylen-Dewarbenzol (5), n=6, zu [6]Paracyclophan (1,4-Hexamethylenbenzol) erreicht^[4]; [5]Paracyclophan läßt sich auf diesem Weg nicht mehr aus (5), n=5, herstellen^[5].

Nach der bewährten Synthesemethode^[2] für die 1,4-Polymethylen-Dewarbenzol-Derivate (5), nach der vor kurzem auch Pterodactyladien erhalten werden konnte^[6], stellen wir nun die Kohlenwasserstoffe (6)–(8) mit Benzol-Dewarbenzol-Struktur her. Als Edukte verwendeten wir die Dithiapropellane (2a)–(4a) (Tabelle 1). Arbeiten von *Jamrozik*^[7a] und *Ripoll*^[8], die die Dioxapropellane (2c) bzw. (4c) beschreiben, veranlassen uns, vorläufige Ergebnisse zu publizieren, obwohl die Untersuchungen nicht abgeschlossen sind.

Wir fanden, daß das aus (2a) erhaltene 3,4-Benzol[4.2.2]propella-7,9-dien (6) bis 120 °C stabil ist, während bei Bestrahlung ein Isomerisierungsprodukt noch unbekannter Konstitution entsteht. An dieser photochemischen Reaktion muß der Benzolring beteiligt sein, da ¹H-NMR-spektroskopisch keine Arenprotonen mehr nachzuweisen sind.

Die Valenzisomerisierung des aus (3a) herstellbaren Dewarbenzol-Derivats (7) interessiert wegen des Cyclooctadienrings im Zusammenhang mit der erwähnten Valenzisomerisierung von (5), n=6, zu [6]Paracyclophan. Außerdem sind die Diheteropropellane (3) chiral, wie auch aus dem ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von (3a) (siehe Tabelle 1) hervorgeht. Die vorliegenden Racemformen müßten sich

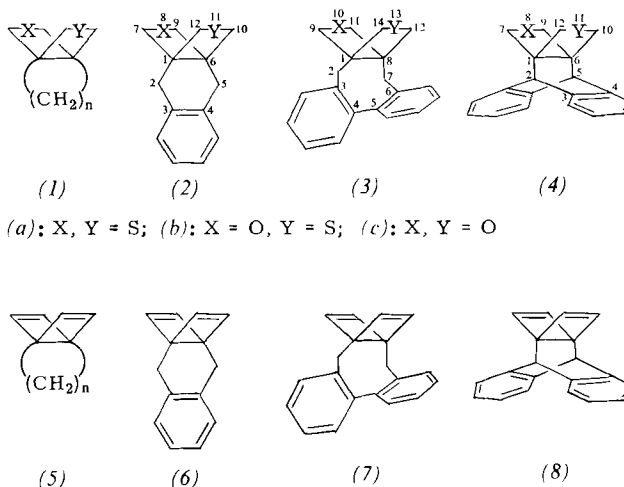
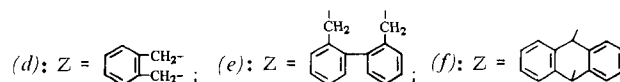
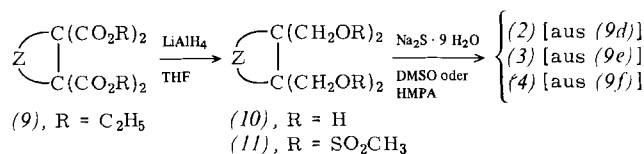


Tabelle 1. Einige physikalische Daten von (2a), (3a) und (4a).

(2a): Fp = 108 °C (Methanol); ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): δ = 7.08, 7.16 (2 m, 4 arom. H), 2.90 (s, H-2,5), AB-Signal (δ _A = 2.96, δ _B = 2.69, J = 8 Hz, H-7,9,10,12); ¹³ C-NMR (75.46 MHz, CDCl ₃): δ = 135.17 (s, C-3,4), 128.46, 126.69 (2 d, tert. arom. C), 60.57 (s, C-1,6), 43.74 (t, C-7,9,10,12), 37.72 (t, C-2,5); MS: m/z 248 (M ⁺ , ber. 248.0693, gef. 248.0686), 201 (C ₁₃ H ₁₃ S), 181 (C ₁₄ H ₁₃), 167 (C ₁₃ H ₁₁), 155 (C ₁₂ H ₁₁), 141 (C ₁₁ H ₉), 128 (C ₁₀ H ₈), 115 (C ₉ H ₇), 97 (C ₅ H ₅ S)
(3a): Fp = 203 °C (2-Propanol); ¹ H-NMR (90 MHz, CDCl ₃): δ = 7.3 (m, 8 arom. H), AB-Signal (δ _A = 3.51, δ _B = 2.63, J = 11.1 Hz, 4 H, H-9,11,12,14), AB-Signal (δ _A = 2.93, δ _B = 2.80, J = 11.5 Hz, 4 H, H-9,11,12,14), AB-Signal (δ _A = 2.80, δ _B = 2.59, J = 14.2 Hz, 4 H, H-2,7); ¹³ C-NMR (75.46 MHz, CDCl ₃): δ = 140.85 (s, C-4,5), 136.81 (s, C-3,6), 132.14, 130.40, 127.33, 126.91 (4 d, tert. arom. C), 58.44 (s, C-1,8), 44.65, 37.29 (2 t, C-9,11,12,14), 39.54 (t, C-2,7); MS: m/z 324 (M ⁺ , ber. 324.1006, gef. 324.1002), 179 (C ₁₄ H ₁₁), 165 (C ₁₃ H ₉), 97 (C ₅ H ₅ S)
(4a): Fp = 242–243 °C (2-Propanol); ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): δ = 7.23 (m, 4 arom. H), 7.12 (m, 4 arom. H), 4.07 (s, H-2,5), AB-Signal (δ _A = 2.81, δ _B = 2.71, J = 11.7 Hz, H-7,9,10,12); ¹³ C-NMR (75.46 MHz, CDCl ₃): δ = 125.12, 126.28 (2 d, arom. C), 142.12 (s, C-3',4',3,4), 70.49 (s, C-1,6), 54.79 (s, C-2,5), 45.47 (t, C-7,9,10,12); MS: m/z 322 (M ⁺ , ber. 322.0845, gef. 322.0853), 178 (C ₁₄ H ₁₀), 97 (C ₅ H ₅ S)

in Enantiomere trennen lassen, die nach Modellbetrachtungen stabil zu sein scheinen, so daß aus den Enantiomeren von (3a) die ersten chiralen 1,4-überbrückten Dewarbenzol-Derivate (7) erhältlich sein sollten; jedoch blieben erste Versuche zur Racematspaltung von (3a–c) an acetylierter Cellulose^[9] bisher noch erfolglos. Das Dewarbenzol-Derivat (8) ist schon auf anderem Weg hergestellt worden und soll bis ca. 700 °C stabil sein^[10]. Sein photochemisches Verhalten wurde nicht untersucht.

Die wichtigsten Zwischenprodukte bei der Synthese der Dithiapropellane (2a), (3a) und (4a) sind die 1,1,2,2-Cycloalkantetracarbonsäure-tetraethylester (9), die jeweils auf verschiedenen Wegen hergestellt werden müssen^[1,2b].



[*] Prof. Dr. K. Weinges, Dipl.-Chem. P. Günther, Dipl.-Chem. W. Kasel, Dipl.-Chem. G. Hubertus, Petra Günther
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Kondensierte Ringsysteme, 14. Mitteilung. – 13. Mitteilung: [3b].

Die Ester (9d) und (9e) werden durch Kondensation des Dinatrium- bzw. Dikaliumsalzes von 1,1,2,2-Ethantetracarbonsäure-tetraethylester mit den entsprechenden

Bis(brommethyl)-Verbindungen hergestellt^[7], während (9f) durch Diensynthese aus Anthracen und 1,1,2,2-Ethentetra-carbonsäure-tetraethylester erhalten wird^[8]. Die weiteren Reaktionsschritte folgen unserer früheren Vorschrift^[1]: LiAlH₄-Reduktion von (9) in Tetrahydrofuran (THF) führt zu den Tetrolen (10), die gut kristallisierende Tetrakis(methansulfonyl)-Derivate (11) ergeben. (11) wird mit Natriumsulfid-Nonahydrat in wasserfreiem Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) umgesetzt. Während im allgemeinen aus (9), Z=(CH₂)_n, die DithiaproPELLane (1a) als Hauptprodukte neben geringen Anteilen der OxathiaproPELLane (1b) entstehen, ist das Produktverhältnis bei DiheteroproPELLanen (2)-(4) anders (siehe Tabelle 2). Ripoll^[8] erhielt in DMSO bei der analogen Reaktion aus (11f) weder das DithiaproPELLan (4a)

Tabelle 2. Ausbeuten [%] an (1a, b), n = 1-5, (2a, b), (3a, b, c) und (4a, b, c) aus (11).

	Dithia- propellan (a)	Oxathia- propellan (b)	Dioxa- propellan (c)	Lit.
(1), n = 1	70	3.5	—	[1a, b]
(1), n = 2	74	1.0	—	[1a, b]
(1), n = 3	77	6.5	—	[1a, b]
(1), n = 4	49	5.2	—	[1b]
(1), n = 5	68	10	—	[1b]
(2)	25	2.4	—	[7b]
(3)	10	35	4.9	
(4) in DMSO	3.7	2.6	82	
(4) in HMPA	4.5	54	24	

noch das OxathiaproPELLan (4b), sondern in sehr hoher Ausbeute nur das DioxaproPELLan (4c). Die unterschiedlichen Ergebnisse sind vermutlich auf wechselnden Wassergehalt in Lösungsmittel und Reagens zurückzuführen.

Eingegangen am 1. Dezember 1980,
ergänzt am 1. September 1981 [Z 898]

- [1] a) K. Weinges, A. Wiesenhütter, Justus Liebig's Ann. Chem. 746, 70 (1971); b) K. Weinges, K. Klessing, R. Kolb, Chem. Ber. 106, 2298 (1973).
 [2] a) K. Weinges, K. Klessing, Chem. Ber. 107, 1915 (1974); 109, 793 (1976); K. Weinges, K. Klessing, H. Baake, ibid. 109, 796 (1976); b) K. Weinges, H. Baake, ibid. 110, 1601 (1977).
 [3] a) K. Weinges, J. Pill, K. Klessing, G. Schilling, Chem. Ber. 110, 2969 (1977); b) K. Weinges, H. Baake, H. Distler, K. Klessing, R. Kolb, G. Schilling, ibid. 110, 2978 (1977).
 [4] S. L. Kammula, L. D. Iroff, M. Jones, J. W. van Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc. 99, 5815 (1977).
 [5] H. Baake, Dissertation, Universität Heidelberg 1977.
 [6] H.-D. Martin, B. Mayer, M. Pütter, H. Höchstetter, Angew. Chem. 93, 695 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 677 (1981).
 [7] a) J. Jamrozik, Monatsh. Chem. 111, 643 (1980); b) P. Günther, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1978; c) L. V. Dvorken, R. B. Smith, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 80, 486 (1958).
 [8] J. L. Ripoll, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 2567.
 [9] G. Hesse, R. Hagel, Justus Liebig's Ann. Chem. 1976, 996.
 [10] G. C. Johnson, R. G. Bergman, Tetrahedron Lett. 1979, 2093.

Neue fünfgliedrige C₂BNSi-Ringe^[**]

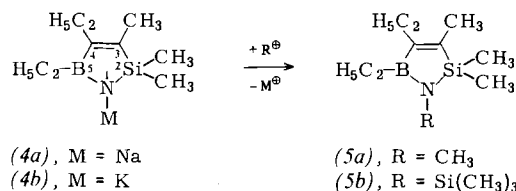
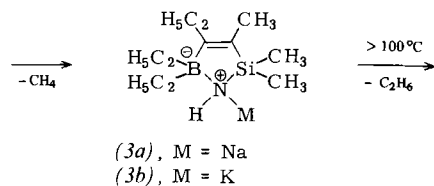
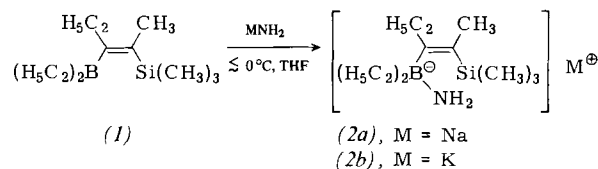
Von Roland Köster und Günter Seidel^[*]

Durch eine neuartige Ringschlußreaktion gelang es uns, neue fünfgliedrige Heterocyclen herzustellen. Das aus Na-

[*] Prof. Dr. R. Köster, Chem.-Ing. G. Seidel
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz I, D-4330 Mülheim an der Ruhr

[**] Borverbindungen, 51. Mitteilung. - 50. Mitteilung: R. Köster, W. Fenzl, F. J. Levelt, Liebig's Ann. Chem. 1981, 734.

trium-triethyl-1-propinyl-borat mit Chlor(trimethyl)silan leicht zugängliche (E)-Diethyl(2-trimethylsilyl-2-penten-3-yl)boran (1)^[11] läßt sich einfach in die N-metallierten Pentaalkyl-Δ³-1,2,5-azasilaboroline (4) sowie in das N-methylierte oder N-trimethylsilylierte Δ³-1,2,5-Azasilaborolin (5a) bzw. (5b) umwandeln.



Wird (1) in Toluol oder Tetrahydrofuran (THF) bei ≤ 0 °C mit Natrium- oder Kaliumamid umgesetzt, so bilden sich die thermisch instabilen, ¹¹B-NMR-spektroskopisch nachweisbaren Alkalimetall-amino(triorgano)borate (2a) bzw. (2b). (2a) spaltet in THF oberhalb von 25 °C und (2b) bereits bei ca. 0 °C infolge Aminolyse eines Methylrests der Trimethylsilylgruppe genau ein Äquivalent Methan ab. Diese unerwartete, zügig und vollkommen einheitlich verlaufende Reaktion liefert in 90 bzw. 94% Ausbeute die bisher unbekanntenen fünfgliedrigen Heterocyclen (3a), Fp > 120 °C (Zers.), bzw. (3b), Fp = 76 °C^[2]. Lithiumamid reagiert mit (1) nicht analog zu Verbindungen vom Typ (3).

Oberhalb von 100 °C wandeln sich (3a) und (3b) unter Freisetzung von genau einem Äquivalent Ethan quantitativ in (4a) bzw. (4b)^[2] um, die unzersetzt bei 154-156 bzw. bei 262 °C schmelzende, farblose Feststoffe sind.

Die intramolekulare Aminolyse der Borate (2) findet ausschließlich an der SiC-Bindung und nicht - wie sonst üblich - an der BC-Bindung statt. Die Regiospezifität der Aminolyse ist auf die cis-Stellung der Trimethylsilylgruppe in den Boraten (2) zurückzuführen, denn Silylgruppenfreie Dialkyl(amino)-substituierte Vinylborate werden thermisch bevorzugt an der BC_{vinyl}-Bindung gespalten^[3].

(4a) und (4b) reagieren mit Elektrophilen, z. B. mit Iodmethan oder Chlor(trimethyl)silan, leicht in sehr guten Ausbeuten (80-90%) zu den unzersetzt destillierbaren Heterocyclen (5a) bzw. (5b)^[2].

(4) und (5) eignen sich zur Herstellung von Verbindungen mit Übergangsmetallen^[3].

Arbeitsvorschrift

(3a): Zur Suspension von 1.9 g (49 mmol) Natriumamid in 80 mL THF tropft man innerhalb von 0.5 h bei 0 °C 8 g (38 mmol) (1)^[11], läßt noch ca. 1 h rühren [(2a), ¹¹B-NMR: δ = -7.8] und entfernt dann das Kühlbad. Beim Erwärmen auf über 25 °C (bis zum Sieden) entwickeln sich inner-