

Tab.: ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Dioxocine **2a** – **c**^{a)}

	2a	2b	2c
^1H -NMR CH_3	2.40 (s)	1.16 (m) ^{b)}	
CH_2		2.68 (m) ^{b)}	3.80 (m) ^{c)}
CH	5.57 (s)	5.66 (s)	5.58 (s)
Aromaten	6.67 – 7.42 (m)	6.65 – 7.43 (m)	6.68 – 7.55 (m)
^{13}C -NMR C-4a	151.4	151.7	151.7
C-4	116.1	116.6	116.7
C-3	130.6	130.5	130.6
C-2	120.9	120.8	120.9
C-1	129.0	129.0	129.0
C-12a	119.5	119.7	119.6
C-12	83.3	81.6	81.6
	36.4 (NCH ₃)	42.7 (NCH ₂)	52.8 (NCH ₂)
		12.5 (CH ₃)	136.3 (C-1 in Ph) ^{d)}

a) Sämtliche Werte [ppm] beziehen sich auf Tieffeldverschiebungen (geringere Abschirmung) relativ TMS intern.

b) Teil eines ABX₃-Spektrums.

c) AB-Multiplett der Methylenprotonen.

d) Chem. Verschiebungen der restlichen Phenyl- ^{13}C -Atome der Benzylgruppe: $\delta = 128.6$ (o-C), 129.1 (m-C), 127.7 (p-C).

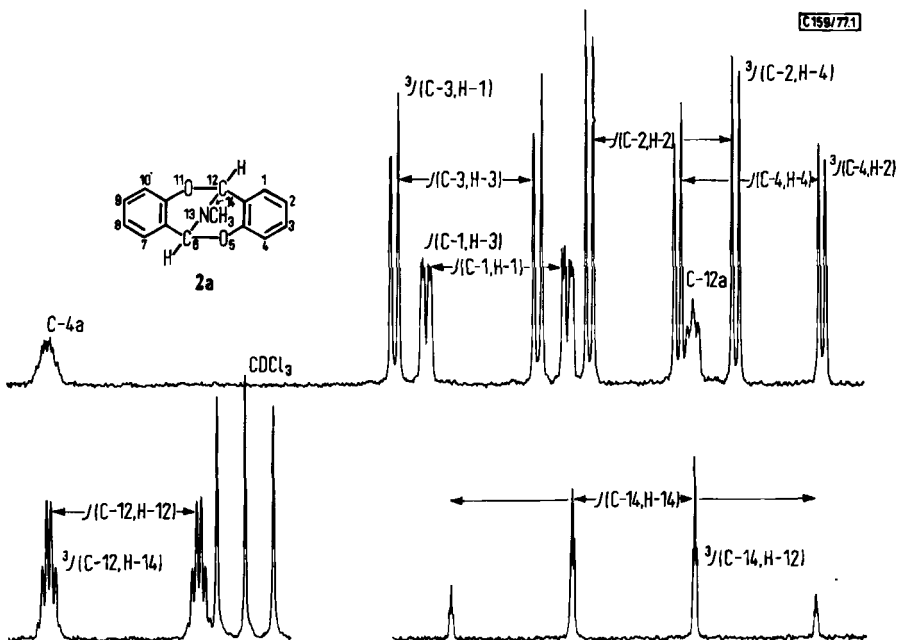


Abb.: ^{13}C -NMR von **2a** mit Protonenkopplung: $J(\text{C-4}, \text{H-4}) = 161.0$, $^3J(\text{C-4}, \text{H-2}) = 7.5$, $J(\text{C-3}, \text{H-3}) = 160.0$, $^3J(\text{C-3}, \text{H-1}) = 8.5$, $J(\text{C-2}, \text{H-2}) = 162.0$, $^3J(\text{C-2}, \text{H-4}) = 8.0$, $J(\text{C-1}, \text{H-1}) = 159.0$, $^3J(\text{C-1}, \text{H-3}) = 7.5$, $J(\text{C-12}, \text{H-12}) = 166.0$, $^3J(\text{C-12}, \text{H-14}) = 5.0$, $J(\text{C-14}, \text{H-14}) = 136.0$, $^3J(\text{C-14}, \text{H-12}) = 2.0$ Hz (Verschiebungsdaten s. Tab.)

3. Im Protonenspektrum beobachtet man ein Multiplett im Aromatenbereich sowie zwei Singulets bei $\delta = 2.40$ und 5.57 mit dem relativen Intensitätsverhältnis von $8:3:2$.

4. Im protonenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen statt der erwarteten 15 nur 8 Kohlenstoffsignale (s. Tab.). Das Molekül muß demnach mindestens ein Symmetrieelement besitzen.

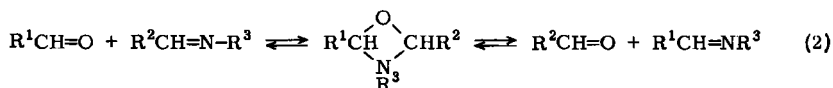
Sechs Absorptionen finden sich im Aromatenbereich, die nach Vergleich mit dem ^{13}C -Spektrum des Salicylaldehyds⁵⁾ zwei äquivalenten *ortho*-substituierten Phenolresten zuzuschreiben sind. Entsprechend der jetzt noch aus der Summenformel zu fordernden drei ^{13}C -Signale müssen in Übereinstimmung mit dem beobachteten Spektrum zwei weitere homotope Kohlenstoffpositionen im Molekül vorhanden sein. Für diese bieten sich aufgrund der chemischen Verschiebung sauerstoffgebundene, tertiäre Kohlenstoffatome an, wenn das Signal bei höherem Feld dem ^{13}C -Atom der CH_3N -Gruppe zugeordnet wird.

Aufschluß über die Richtigkeit der Zuordnung und damit die Art der Verknüpfung gibt das nicht entkoppelte Spektrum, das gedehnt ausschnittsweise wiedergegeben wird (Abb.).

Neben den Signalen der Aromaten beobachtet man ein Quartett von Sub-Triplets und ein Dublett mit annähernd Quartett-Feinstruktur, die eindeutig der $[\text{CH}_3\text{N}(\text{CH})_2]$ -Baugruppe zuzuordnen sind. Somit sind nur die beiden Sauerstoffatome bezüglich ihrer Verknüpfung frei wählbar. Bei nicht fixierter Stellung der Methylgruppe am Imid-Stickstoff zum Restmolekül ergeben sich schließlich noch die Strukturmöglichkeiten **2a** und **3a**.

13-Methyl-6,12-imino-6*H*,12*H*-dibenzo[*b,f*][1,5]dioxocin (**2a**) gehört zur Punktgruppe C_2 und existiert als chirales Molekül in zwei enantiomeren Formen. 13-Methyl-10,12-imino-10*H*,12*H*-dibenzo[*b,g*][1,5]dioxocin (**3a**) mit C_s -Symmetrie besitzt die im Formelbild angedeutete Spiegelebene.

3a zeichnet sich im Vergleich zu **2a** durch die unterschiedliche Verknüpfung der beiden Ring-Sauerstoffatome aus. Seine Entstehung kann leicht durch Kondensation der beiden phenolischen OH-Gruppen und Vierringbildung, wie sie bei der Wittig-analogen Transimidierung zwischen Azomethin und Aldehyd formuliert wird (s. Gl. 2), plausibel gemacht werden.



Für den Vierring könnte ferner die gegenüber der berechneten (149.8 Hz)⁶⁾ zu hoch gefundene (166.0 Hz) (^{13}C - ^1H)-Kopplungskonstante der CH-Ringglieder ins Feld geführt werden.

Deutlich für **2a** sprechen hingegen die im normalen Bereich liegenden ^{13}C -Verschiebungen der mit dem Stickstoff verbundenen Kohlenstoffatome. Der Chiralitätsnachweis mit Hilfe der optisch aktiven NMR-Reagentien (+)-2-Methoxy-2-(trifluormethyl)essigsäure und Tris[3-(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyliden)-*d*-camphorato]europium im ^1H -Spektrum gelingt nicht. Jedoch zeigen die diastereotopen Methylenprotonen der als Chiralitätssonde eingeführten Ethyl (**2b**)- bzw. Benzylgruppe (**2c**) das für ein chirales Molekül zu erwartende AB-Teilspektrum⁷⁾. Somit halten wir Struktur **2a** für richtig, zumal Vierringcycloaddukte des Sauerstoff/Imid-Austausches

⁵⁾ L. F. Johnson und W. C. Jankowski, Carbon-13 NMR Spectra, Nr. 231, John Wiley and Sons, Inc., New York 1972.

⁶⁾ E. R. Malinowski und N. J. Hoboken, J. Am. Chem. Soc. **83**, 4479 (1961).

⁷⁾ K. Mislow, Introduction to Stereochemistry, 2. Aufl., S. 113, W. A. Benjamin, Inc., New York 1966.

nach Gl. (2) unseres Wissens bislang nicht abgefangen werden konnten, dagegen die Analogie zur „Trögerschen Base“⁸⁾ und dem kürzlich beschriebenen *cis*-Disalicyclid⁹⁾ offenkundig ist.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Mikroanalysen: J. Beetz, Kronach/Obfr. — ¹H-NMR: Varian A 56/60 (60 MHz), ¹³C-NMR: Bruker WH 90 (22.63 MHz), jeweils gesättigte CDCl₃-Lösungen. — MS: LKB Produkter 9000 S, geheizter Direkteinlaß, 70 eV, nach der Elektronenstoßmethode. Sämtliche Fragment-Ionen ≥ 10% relativer Intensität, bezogen auf den Basispeak (100%), sind angegeben.

Ausgangsmaterialien: *N*-(2-Hydroxybenzyliden)methanamin (**1a**) wurde nach Literaturvorschrift¹⁰⁾, die Aldimide **1b** und **c** wurden analog dargestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Dioxocine 2a–c: In je 100 mmol Salicylaldehyd (12.2 g) und Aldimid **1a–c** wird unter Rühren bei Raumtemp. ein kräftiger SO₂-Strom eingeleitet. Dabei erwärmt sich die Reaktionsmischung deutlich, wird dickflüssig und erstarrt schließlich weitgehend. Das Gemisch wird mit 200 ml Chloroform aufgenommen, filtriert und der Rückstand zweimal mit je 100 ml Chloroform ausgewaschen. Das Lösungsmittel wird von den vereinigten Filtraten abgezogen und der Rückstand, wie angegeben, umkristallisiert.

13-Methyl-6,12-imino-6H,12H-dibenzo[b,f][1,5]dioxocin (2a): Aus 13.5 g (100 mmol) **1a**, Ausb. 11.5 g (48%), Schmp. 137°C (n-Hexan). — NMR s. Tab. — MS (Probentemp. 80°C): *m/e* = 239 (100%, M⁺), 224 (37, M⁺ – CH₃), 210 (69, M⁺ – CH₃N), 194 (15, (C₆H₄)₂(CH)₂O), 181 (34, (C₆H₄)₂CHO), 146 (13), 133 (11), 132 (10), 121 (10), 118 (23, (C₆H₄)X(CH₂O)), 105 (24, (C₆H₄)CHO), 91 (14), 77 (31).

C₁₅H₁₃NO₂ (239.3) Ber. C 75.30 H 5.48 N 5.85
Gef. C 75.45 H 5.41 N 5.83 Molmasse 232 (kryoskop. in Benzol)

13-Ethyl-6,12-imino-6H,12H-dibenzo[b,f][1,5]dioxocin (2b): Aus 14.9 g (100 mmol) **1b**; Ausb. 11.0 g (43%), Schmp. 134°C (Cyclohexan). — MS (Probentemp. 80°C): *m/e* = 253 (87%, M⁺), 224 (58, M⁺ – Et), 210 (100, M⁺ – EtN), 183 (12), 181 (18, (C₆H₄)₂CHO), 132 (12, (C₆H₄)(CH₂)₂NO), 119 (10), 105 (13, (C₆H₄)CHO), 77 (19).

C₁₆H₁₅NO₂ (253.3) Ber. C 75.87 H 5.97 N 5.53 Gef. C 76.00 H 6.09 N 5.59

13-Benzyl-6,12-imino-6H,12H-dibenzo[b,f][1,5]dioxocin (2c): Ausb. 21.1 g (100 mmol) **1c**; nach Umkristallisation aus Cyclohexan 11.5 g (36%), Schmp. 144°C. — MS (Probentemp. 90°C): *m/e* = 315 (63%, M⁺), 224 (23, M⁺ – PhCH₂), 210 (100, M⁺ – PhCH₂N), 195 (10, (C₆H₄)₂CHNO), 194 (10, (C₆H₄)₂(CH)₂O), 183 (10), 106 (10), 91 (12).

C₂₁H₁₇NO₂ (315.4) Ber. C 79.98 H 5.43 N 4.44 Gef. C 79.77 H 5.37 N 4.51

⁸⁾ L. F. Fieser und M. Fieser, *Organische Chemie*, 1. Aufl., S. 592, Verlag Chemie, Weinheim 1965.

⁹⁾ A. N. Golubev und L. M. Golubeva, *Zh. Org. Khim.* 11, 1566 (1975) [*Chem. Abstr.* 83, 164148u (1975)].

¹⁰⁾ N. H. Cromwell und H. Hoeksema, *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1658 (1945).