

ANGEWANDTE CHEMIE

84. Jahrgang 1972
Heft 20
Seite 983-985

Sonderdruck

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1972

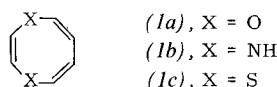
Bei der Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche mit [®] gekennzeichnet sind.

1,4-Dioxocin

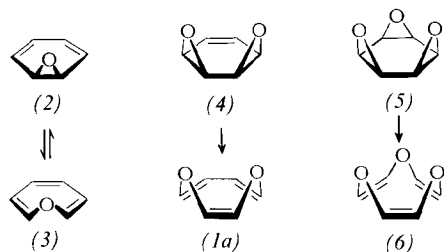
Von Emanuel Vogel, H.-J. Altenbach und Dieter Cremer^[*]

Herrn Professor R. Criegee zum 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet

Die Existenz und Aromatizität des Cyclooctatetraen-Dianions^[1] regte in den letzten Jahren zu zahlreichen Versuchen an, die mit dem Dianion isoelektronischen 10 π -Heterocyclen (1a)–(1c), die 1,4-Diheterocine (1,4-Dihetero[8]annulene)^[2], zu synthetisieren. Diese Bemühungen führten inzwischen zwar zur Darstellung einiger nicht-aromatischer Benzoderivate der 1,4-Diheterocine^[3], doch gelang es bisher nicht, die Stammverbindungen zu gewinnen^[4].

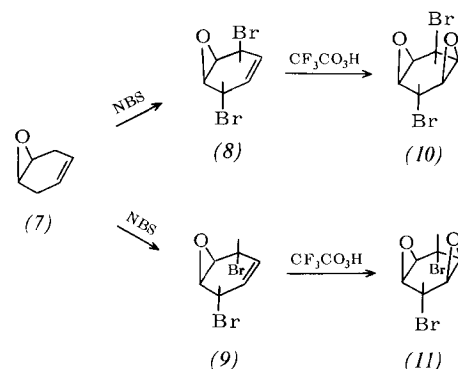


Unser Interesse an derartigen 10 π -Heterocyclen, speziell am 1,4-Dioxocin (1a), ergab sich zwangsläufig aus der Weiterentwicklung schon vor längerer Zeit begonnener Arbeiten über Synthese und Valenzisomerisierungen von Arenoxiden^[5,6]. Während sich Benzolmonoxid (2) bei Raumtemperatur in schnellem, energetisch ausgewogenem Gleichgewicht mit Oxepin (3) befindet^[5], ist für das bislang unbekannte *syn*-Benzoldioxid (4) zu erwarten, daß es relativ leicht eine orbitalsymmetrie-erlaubte [$\pi 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s$]-Cycloreversion (Retro-Diels-Alder-Reaktion) zum 1,4-Dioxocin (1) erfährt. Dem ebenfalls noch hypothetischen *syn*-Benzoltrioxid (5) schließlich steht eine [$\sigma 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s$]-Cycloreversion (Retro-Homo-Diels-Alder-Reaktion) unter Bildung des interessanten Heterocyclus *all-cis*-1,4,7-Trioxonin (6) offen^[7,8]. Wir können nunmehr



über die Synthese des 1,4-Dioxocins (1a) via einer thermischen *syn*-Benzoldioxid-Valenzisomerisierung berichten.

Ausgangspunkt des Weges zu (1a) ist das Monoepoxid von 1,4-Cyclohexadien (7)^[9]. Wird (7) in siedendem Tetrachlorkohlenstoff mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) (Molverhältnis 1:2) umgesetzt, so entsteht ein Gemisch von Bromierungsprodukten, aus dem sich durch fraktionierende Kristallisation aus Äther/Methylenchlorid (1:1) 1,2-Epoxy-*trans*-3,6-dibrom-4-cyclohexen (8) [Fp=117°C; Ausb. 18%; NMR (CDCl₃): breite Multipletts bei $\tau=4.25$ (2 olefinische Protonen), 4.95 und 5.10 (2 CHBr-Protonen) sowie 6.09 und 6.30 ppm (2 epoxidische Protonen)] neben einem seiner beiden *cis*-3,6-Dibrom-Isomeren, sehr wahrscheinlich dem *anti*-1,2-Epoxy-*cis*-3,6-dibrom-4-cyclohexen (9) [Fp=97°C; Ausb. 5%; NMR (CDCl₃): enge Multipletts bei $\tau=4.17$ (2 olefinische Protonen), 5.12 (2 CHBr-Protonen) und 6.28 ppm (2 epoxidische Protonen)], isolieren läßt.

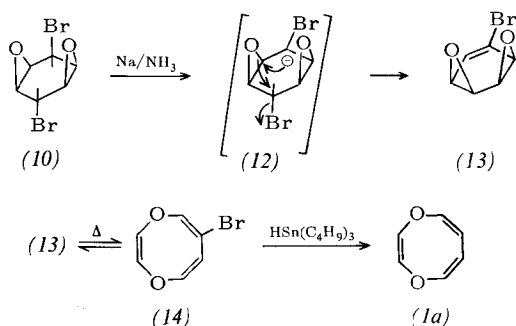


Die Konfigurationszuordnung für diese Epoxydibromide ergibt sich aus der Gegenüberstellung ihrer NMR-Spektren. Bei der Verbindung vom Fp=117°C zeigen epoxidische und CHBr-Protonen jeweils unterschiedliche chemische Verschiebungen, woraus auf die Gegenwart von (8) zu schließen ist, während beim Isomeren vom Fp=97°C, der Symmetrie einer Konfiguration mit *cis*-ständigen Bromatomen entsprechend, die genannten Typen von Protonen nur zu je einem engen Multiplett Anlaß geben. Die Konfiguration (9) für das Isomere vom Fp=97°C kann aus dem NMR-Befund^[10] gefolgert werden, daß bei Cyclohexenepoxiden, die *syn*- bzw. *anti*-ständige Substituenten (OH- und OAc-Gruppen) in Nachbarstellung zum Epoxidring besitzen, die Resonanzen der Epoxid-Protonen bei *anti*-Anordnung der Substituenten bei höherer Feldstärke auftreten. Für das Vorliegen von (9) spricht nicht zuletzt das Argument, daß die Bildung dieses Epoxydibromids gegenüber der seines *syn*-1,2-Epoxy-*cis*-3,6-dibrom-Isomeren aus sterischen Gründen bevorzugt sein sollte^[11].

Die Epoxydibromide (8) und (9) konnten mit Trifluorperessigsäure – nicht dagegen mit anderen Persäuren – in Na₂HPO₄-gepufferter Methylenchlorid-Lösung epoxidiert werden, wobei jeweils ein sterisch einheitliches Diepoxydibromid in nahezu quantitativer Ausbeute entstand. Bei dem aus (9) gebildeten Diepoxydibromid muß es sich um (11) handeln, denn das NMR-Spektrum der Verbindung [(CDCl₃): enge Multipletts bei $\tau=5.13$ (2 CHBr-Protonen) und 6.44 ppm (4 epoxidische Protonen)] zeigt an, daß die vier epoxidischen Protonen äquivalent sind. Die *syn*-Stereospezifität der Epoxidation von (9) ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die vorhandene Epoxidfunktion den Übergangszustand der Reaktion durch Wasserstoffbrückenbindung zu stabilisieren vermag^[12]. Im Falle des von (8) abgeleiteten Diepoxydibromids ist eine Konfigurationszuordnung durch das NMR-Spektrum [(CDCl₃): Tripletts bei $\tau=5.15$ und 5.31 (2 CHBr-Protonen) sowie Multipletts bei $\tau=6.27$ und 6.49 ppm (4 epoxidische Protonen)] problematisch, doch kann auch für diese Verbindung, einerseits aus Analogiegründen und andererseits

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. H.-J. Altenbach und Dipl.-Chem. D. Cremer
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

aufgrund ihrer Folgereaktionen, eine *syn*-Anordnung der beiden Epoxidringe – gemäß Struktur (10) – als gesichert gelten^[11].



Das Diepoxydibromid (10) unterliegt bei der Einwirkung von 1 g-Atom Natrium pro mol (10) in flüssigem Ammoniak bei -78°C einer bemerkenswerten Umwandlung:

Unter Eliminierung von einem mol Bromwasserstoff entsteht – vermutlich über die anionische Zwischenstufe (12) – 1-Brom-*syn*-benzodioxin (13) vom $F_p = 73^{\circ}\text{C}$ (Zers.); Ausb. 63% [NMR (CDCl₃): Dublett von Dubletts bei $\tau = 3.21$ (1 olefinisches Proton) und Multiplett bei $\tau = 6.41$ ppm (4 epoxidische Protonen)]. Die *syn*-Konfiguration dieses Benzodioxids folgt mit großer Sicherheit aus der relativ niedrigen Aktivierungsenergie von 28.5 kcal/mol ($A = 3.8 \times 10^{13}$), mit der sich die Verbindung in Tetrachlorkohlenstoff thermisch bis zur Erreichung eines Gleichgewichts in 6-Brom-1,4-dioxocin (14) umlagert [bei 77°C (in CCl₄) 35% (13) und 65% (14) (Aktivierungsparameter der Rückreaktion $E_a = 25.6$ kcal/mol und $A = 3.2 \times 10^{12}$)]. Das Gleichgewicht ist von beiden Seiten einstellbar. Die Isolierung von (14) [$K_p = 35^{\circ}\text{C}/0.5$ Torr; NMR (CCl₄): Singulett bei $\tau = 3.15$ (H-5), AB-System bei $\tau = 4.06$ und 4.20 mit $J = 4.2$ Hz (H-2, H-3) und weiteres AB-System bei $\tau = 3.72$ und 4.63 ppm mit $J = 7.5$ Hz (H-7, H-8)] gelang durch sorgfältige Destillation unterhalb der Isomerisierungstemperatur. (14) läßt sich durch reduktive Eliminierung des Bromatoms mit Tri-*n*-butyl-zinnhydrid bei Raumtemperatur leicht in 1,4-Dioxocin (1a), eine farblose Flüssigkeit vom $K_p = 39^{\circ}\text{C}/14$ Torr, $n_D^{20} = 1.5215$, überführen (Ausb. 32%).

1,4-Dioxocin (1a) wird sowohl durch seine Spektren als auch durch sein chemisches Verhalten eindeutig als olefinische Verbindung ausgewiesen. Das NMR-Spektrum (100 MHz, CCl₄) der Verbindung besteht im Einklang mit der angenommenen Struktur lediglich aus einem Singulett bei $\tau = 4.0$ (H-2, H-3) und einem AA'XX'-System bei $\tau_A = 3.41$ und $\tau_X = 4.88$ ppm (H-5, H-8 bzw. H-6, H-7). Wie durch Analyse des AA'XX'-Systems ermittelt wurde, besitzen die Protonen des Dien-Moleküls die folgenden Kopplungskonstanten: $J_{5,6} = 8.00$, $J_{5,7} = -0.17$, $J_{5,8} = 0.76$ und $J_{6,7} = 9.22$ Hz. Die gleiche Größenordnung der vicinalen Kopplungen J_{AX} und $J_{XX'}$ ist angesichts der Absorption sämtlicher Protonen im olefinischen Bereich sicher nicht Ausdruck eines weitgehenden Bindungsausgleichs in (1a)^[13b], sondern dürfte auf die unterschiedliche Beeinflussung der beiden Kopplungen durch die Sauerstoffatome^[13] sowie auf eine koplanare Anordnung der konjugierten Doppelbindungen^[14] zurückzuführen sein. Eine Aussage über die bevorzugte Konformation des gesamten Moleküls läßt das NMR-Spektrum nicht zu.

Das UV-Spektrum von (1a) [λ_{max} (in Cyclohexan) = 238 ($\epsilon = 7400$) und 285 nm (320, Schulter)] läßt in seinem Habitus Verwandtschaft mit dem von 1,3,6-Cyclooctatrien^[16] erkennen.

Chemisch manifestiert sich die olefinische Natur des 1,4-Dioxocins vor allem in seiner Neigung, bereits nach kurzem Stehen zu polymerisieren. Der neue Heterocyclus ist überdies mit Palladium/Kohle in Äther leicht hydrierbar, wobei eine als 1,4-Dioxacyclooctan [$K_p = 149^{\circ}\text{C}$; NMR (CCl₄): Multipletts bei $\tau = 6.22$ (4 Protonen) und 8.27 (4 Protonen) und Singulett bei $\tau = 6.43$ ppm (4 Protonen)] angesprochene Verbindung (95%) neben einem noch nicht identifizierten Hydrierungsprodukt (5%) entsteht.

Ein thermisches Gleichgewicht zwischen 1,4-Dioxocin (1a) und dem valenzisomeren *syn*-Benzoldioxid (4), das sich nach den Erfahrungen bei (14) oberhalb ca. 60°C einstellen dürfte, konnte experimentell bisher nicht nachgewiesen werden. Falls ein derartiges Gleichgewicht vorliegt, so beträgt der Anteil der *syn*-Benzoldioxid-Komponente in CCl₄-Lösung unterhalb 100°C mit Sicherheit weniger als 5% (NMR-Erfassungsgrenze). Dies folgt ebenfalls aus den thermischen und spektroskopischen Eigenschaften des in zwischen auf unabhängigem Wege synthetisierten *syn*-Benzoldioxids (4)^[17].

Eingegangen am 13. März 1972 [Z 607]
 Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] T. J. Katz, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3784, 3785 (1960).

[2] Zur Nomenklatur siehe: P. J. Garratt, A. B. Holmes, F. Sondheimer u. K. P. C. Vollhardt, Chem. Commun. 1971, 947.

[3] a) W. Schroth u. B. Werner, Angew. Chem. 79, 684 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 697 (1967); W. Schroth, F. Billig u. A. Zschunke, Z. Chem. 9, 184 (1969); b) H.-J. Shue u. F. W. Fowler, Tetrahedron Lett. 1971, 2437; c) D. L. Coffen, Y. C. Poon u. M. L. Lee, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4627 (1971).

[4] 1,4-Dithiocin (1c), das 1,4-Diheterocin, für das am ehesten aromatischer Charakter voraussehen war, fragmentiert nach D. L. Coffen et al. [3c] bereits unter Bildungsbedingungen, vermutlich via *syn*-Benzolbisepisulfid, in Benzol und Schwefel; über ein mehrfach substituiertes, stabiles 1,4-Dithiocin berichteten dagegen M. O. Riley u. J. D. Park, Tetrahedron Lett. 1971, 2871.

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

[6] Die im hiesigen Arbeitskreis unter vorwiegend theoretischen Aspekten initiierte Arenoxid-Oxepin-Chemie gewann unerwartet dadurch eine neue Dimension, daß Arenoxide in jüngster Zeit von B. Witkop et al. als labile Metabolite des Aromatenstoffwechsels erkannt wurden; siehe B. Witkop, 13. Paul-Karrer-Vorlesung, Experientia 27, 1121 (1971).

[7] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[8] Vgl. hierzu das thermische Verhalten von Bis- und Trishomobenzolen sowie deren Monohetero-Derivaten: a) W. R. Roth u. B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965); b) H. Prinzbach u. D. Stusche, Angew. Chem. 82, 836 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 799 (1970); Helv. Chim. Acta 54, 755 (1971); c) A. de Meijere, D. Kaufmann u. O. Schallner, Angew. Chem. 83, 404 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 417 (1971); d) H. W. Whitlock Jr. u. P. F. Schatz, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3837 (1971); e) D. L. Dalrymple u. S. P. B. Taylor, ibid. 93, 7098 (1971).

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

[10] K. Jankowski u. J.-Y. Daigle, Canad. J. Chem. 49, 2594 (1971).

[11] Zur Erhärtung der den Epoxy- und Diepoxydibromiden zugeordneten Konfigurationen [(8) und (9) bzw. (10) und (11)] untersuchen wir zur Zeit die Signalverschiebungen in den NMR-Spektren der vier Verbindungen bei Zusatz von paramagnetischen Lanthanoiden-Komplexen.

[12] H. B. Henbest, Tilden Lecture of the Chemical Society, London 1962.

[13] L. M. Jackman u. S. Sternhell: Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. Pergamon Press, Oxford 1969.

[14] Eine verdrillte Anordnung sollte aufgrund der von Karplus und Conroy untersuchten Diederwinkelabhängigkeit [15] ein umgekehrtes

Verhältnis der Kopplungskonstanten im Sinne $J_{5,6} > J_{6,7}$ erwarten lassen.

[15] *M. Karplus*, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2870 (1963); *H. Conroy*, Advan. Org. Chem. 2, 265 (1960).

[16] *A. C. Cope* u. *F. A. Hochstein*, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2515 (1950).

[17] Die Darstellung von *syn*-Benzoldioxid, einer beständigen farblosen Verbindung vom $F_p = 93^\circ\text{C}$, gelang *H. J. Altenbach* ausgehend von (9) (noch unveröffentlicht).