

- [5] *L. A. Paquette & G. H. Birnberg*, Chem. Commun. 1973, 129.
 [6] *S. Winstein & M. Shatawsky*, Chemistry & Ind. 1956, 56; *S. Winstein*, J. Amer. chem. Soc. 83, 1516 (1961).
 [7] *A. Gagneux & C. A. Grob*, Helv. 42, 1753 (1959); *C. A. Grob & J. Hostynek*, Helv. 46, 1676 (1963).
 [8] a) *H. Schmid, J. Zsindely & H.-J. Hansen*, XXIIIrd International Congress of Pure and Applied Chemistry, Special Lectures, Butterworths, London 1971, Vol. 1, p. 251; b) *P. Gilgen*, Diplomarbeit, Universität Zürich 1971; c) *P. Gilgen, J. Zsindely & H. Schmid*, Helv. 56, 681 (1973); d) *J. Peter-Katalinič, J. Zsindely & H. Schmid*, Helv. 56, 2796 (1973); e) *J. Peter-Katalinič, J. Zsindely & H. Schmid*, Helv. 57, 223 (1974); f) *A. Fischli, H. Mayer & W. E. Oberhänsli*, Helv. 57, 1477 (1974); g) *G. Mukherjee-Müller*, Dissertation Universität Zürich 1975; *G. Mukherjee-Müller, T. Winkler, J. Zsindely & H. Schmid*, Helv. in Vorbereitung.
 [9] *Y. Nakamura, R. Hollenstein, J. Zsindely, H. Schmid & W. E. Oberhänsli*, Helv. 58, 1949 (1975).
 [10] *J. Zsindely & H. Schmid*, Helv. 51, 1510 (1968); *J. Zsindely*, Dissertation Universität Zürich 1971.

274. Sind Zwischenstufen mit pentakoordinierten C-Atomen bei aliphatischen S_N2 -Reaktionen nachgewiesen?¹⁾

von Tiziana Vergnani, Martin Karpf, Lienhard Hoesch und André S. Dreiding

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 74–76, 8001 Zürich

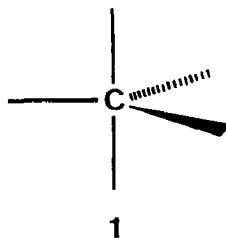
(12. XI. 75)

How valid is the proof of existence of intermediates with pentacoordinated C-atoms in aliphatic S_N2 -reactions? *Summary.* Retention of configuration in the preparative conversion of *cis*-3-ethoxycyclobutylbrosylate (**4**) with sodium iodide and with lithium bromide in boiling acetone for 5 days to *cis*-3-ethoxycyclobutyl iodide (**6**) and bromide (**8**), respectively, has been published by *Ugi et al.* to be the basis of a proof that species with pentacoordinated C-atoms exist sufficiently long during aliphatic S_N2 -reactions that they can undergo ligand reorganizations.

It is now shown that the conditions used lead to a thermodynamic control, inasmuch as the *cis*- and *trans*-halides **6** and **7**, as well as **8** and **9** isomerize to $\sim 2:1$ equilibrium mixtures. Furthermore it is shown that the reaction of kinetic control occurs with inversion, inasmuch as the *trans*-:*cis*-halide ratio during the course of the reaction starts with high values and falls slowly to the equilibrium.

Thus the nucleophilic substitutions on the examined four-membered ring system do not contravene previous experience with other aliphatic and alicyclic systems, so that the existence of pentacoordinated carbon species as intermediates in aliphatic S_N2 -reactions cannot be considered as proven.

Die Existenz einer pentakoordinierten Kohlenstoffspezies **1** als Zwischenstufe im Verlauf der bimolekularen aliphatischen nukleophilen Substitutionsreaktion ist schon mehrfach diskutiert [1–3], aber bisher nicht bewiesen worden. Vor kurzem glaubten



¹⁾ Aus der geplanten Diplomarbeit von Frl. T. Vergnani, Universität Zürich.

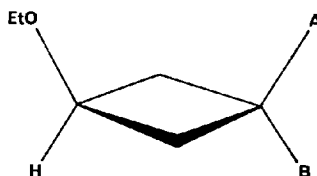
Ugi *et al.* [4] den Nachweis geliefert zu haben, «dass es S_N -Reaktionen mit pentakoordinierten Zwischenstufen gibt, deren Lebensdauer Permutations-Isomerisierungen gestattet», und zwar auf der Basis folgender Experimente: Behandlung von *cis*-3-Äthoxycyclobutyl-brosylat (**4**) mit Natriumiodid bzw. Lithiumbromid in siedendem Aceton während 5 Tagen ergab *cis*-3-Äthoxycyclobutyl-iodid (**6**) bzw. -bromid (**8**); mit Natriumiodid entstand aus dem Bromid **8** dasselbe Iodid **6**. Die Produkte wurden nach Destillation in 60–80% Ausbeuten erhalten. Das Iodid soll einheitlich *cis*-konfiguriert gewesen sein.

Die Autoren [4] nahmen somit an, dass diese Substitutionen mit *Retention* am Kohlenstoffatom verlaufen sind. Da die Bedingungen als typisch für S_N2 -Reaktionen gelten, welche normalerweise [1] [5] unter *Inversion* ablaufen, machten sie die durch den viergliedrigen Ring am Reaktionszentrum erzeugte Winkelspannung für die schon früher vorausgesagte [3] umgekehrte Stereospezifität verantwortlich, und zwar mit Hilfe von recht eleganten Argumenten, deren Validität eine genügend langdauernde Existenz des pentakoordinierten Kohlenstoffatoms **1** voraussetzt.

Dieser «Nachweis» der pentakoordinierten Kohlenstoffspezies hängt also von der postulierten *kinetisch kontrollierten Retentionsspezifität* der untersuchten Substitutionsreaktionen ab. Wir zeigen, dass die Reaktion thermodynamisch kontrolliert ist, dass die kinetisch kontrollierte Reaktion unter Inversion abläuft und dass somit die Existenz eines pentakoordinierten Kohlenstoffatoms als Zwischenstufe bei aliphatischen S_N2 -Reaktionen nicht als erwiesen gelten darf.

Zunächst haben wir 3-Äthoxycyclobutyl-brosylat (vgl. [4] und [6]) hergestellt und dabei das *cis*-Isomere **4** rein und das *trans*-Isomere **5** in angereicherter Form erhalten. Auch wurden die Substitutionsreaktionen mit dem *cis*-Brosylat **4** im präparativen Maßstab ausgeführt, wobei Gemische der *cis*- und *trans*-Isomeren von 3-Äthoxycyclobutyl-iodid (**6** und **7**) bzw. -bromid (**8** und **9**) anfielen. Die stereoisomeren Halogenide wurden jeweils gas-chromatographisch getrennt.

- 2: A = OH, B = H (*cis*)
- 3: A = H, B = OH (*trans*)
- 4: A = O-Brosyl, B = H (*cis*)
- 5: A = H, B = O-Brosyl (*trans*)
- 6: A = J, B = H (*cis*)
- 7: A = H, B = J (*trans*)
- 8: A = Br, B = H (*cis*)
- 9: A = H, B = Br (*trans*)

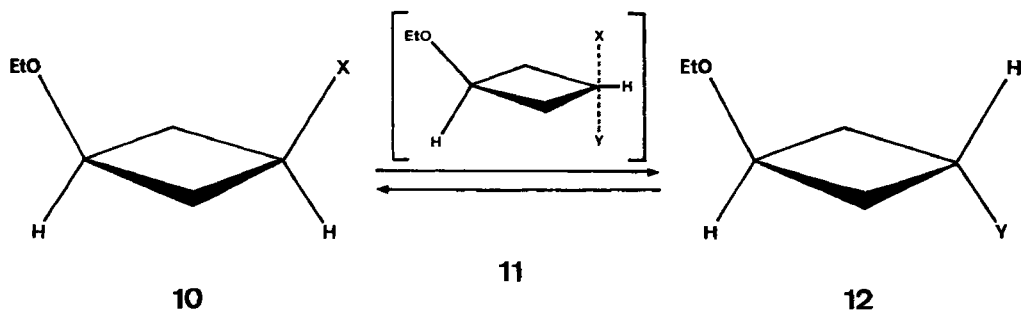


Die Konfiguration eines jeden Isomeren der jeweiligen Isomerenpaare ist durch die ^1H -NMR-Signale der vier Ringmethylenprotonen leicht zu erkennen: Die *cis*-Isomeren **4**, **6** und **8** zeigen dafür zwei getrennte breite Multiplette, die *trans*-Isomeren **5**, **7** und **9** jedoch nur ein relativ schmales triplettoides Signal. Ausserdem absorbieren die zu den Heteroatomen geminal stehenden Protonen in den *trans*-Isomeren bei tieferem Feld als in den *cis*-Isomeren (vgl. [6] und [7]).

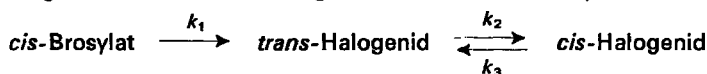
Dann haben wir überprüft, ob diese Reaktion kinetisch kontrolliert ist. Behandlung sowohl von *cis*- wie auch von *trans*-3-Äthoxycyclobutyl-iodid (**6** und **7**) unter den für die Substitutionsreaktionen beschriebenen [4] Bedingungen führten in beiden Fällen schon nach 2–3 Std. zu einem Gleichgewicht zwischen *trans*- (**7**) und *cis*-Iodid (**6**) mit $K \sim 0,30$. Ebenso ergab *cis*-3-Äthoxycyclobutyl-bromid (**8**)

mit Lithiumbromid nach etwa 60 Std. ein Gleichgewichtsgemisch von *trans*- (9) und *cis*-Bromid (8) mit $K \sim 0,36$. Ähnliche Halogen-Austauschreaktionen sind wohl bekannt [8]. Diese Bedingungen bewirken also *cis*- $\rightleftharpoons$ -*trans*-Isomerisierungen, so dass ihre Anwendung über längere Dauer das *Produktenverhältnis der thermodynamischen Kontrolle* erwarten lässt.

Weiter haben wir versucht, die Produkte der kinetischen Kontrolle bei den eigentlichen Substitutionsreaktionen festzustellen. Der Verlauf der Reaktionen von *cis*-3-Äthoxycyclobutyl-brosylat (4) mit Natriumiodid bzw. mit Lithiumbromid in siedendem Aceton wurde durch Analyse des Verhältnisses von *trans*- zu *cis*-Halogenid 7:6 bzw. 9:8 verfolgt. In beiden Reaktionen fängt dieses Verhältnis bei hohen Werten (9 bzw. 22) an und sinkt dann langsam zu den oben angegebenen Gleichgewichtswerten ab. Der Gesamtumsatz wurde durch dieselbe Analyse in Gegenwart eines internen Standards kontrolliert. Offensichtlich ist das vorwiegende Produkt der unter *kinetischer Kontrolle* ablaufenden Reaktion jeweils das *trans*-Halogenid 7 bzw. 9.



Die Substitutionsreaktionen am *cis*-3-Äthoxycyclobutyl-brosylat (4) verlaufen also (irreversibel) unter Inversion am substituierten Kohlenstoffatom (10 $\rightarrow$ 12, $X \neq Y$), so wie es gewöhnlich bei S_N2 -Reaktionen vorkommt²⁾. Unter den von Ugi *et al.* [4] beschriebenen Bedingungen isomerisiert sich das primäre *trans*-Produkt 12 (reversibel) zum *cis*-Isomeren 10 (10 $\rightleftharpoons$ 12, $X = Y$), bis das Gleichgewicht erreicht ist, in dem das *cis*-Isomere 10 wegen der möglichen äquatorialen Lage beider Substituenten überwiegt. Die Reaktionen folgen also dem Schema³⁾



Somit darf die Existenz pentakoordinierter Kohlenstoffspezies vom Typ 1 als Zwischenstufe bei aliphatischen S_N2 -Reaktionen nicht als erwiesen betrachtet werden.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken auch der Firma Sandoz AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge. Wir danken den Mitarbeitern unserer Forschungsgruppe für interessante Diskussionen und Prof. H. Fischer und Dr. W. Heinzelmann für Beratung in Fragen der Kinetik.

²⁾ Die bisherigen Resultate erlauben noch keine Aussage darüber, ob es sich bei 11 um einen Übergangszustand oder Zwischenstufe handelt. Ob die Substitution an *trans*-Isomeren 12 ebenfalls unter Inversion verläuft oder ob sie unter dem Einfluss eines Nachbargruppeneffektes durch das Äthoxy-Sauerstoffatom steht (vgl. [6]), kann noch nicht entschieden werden.

³⁾ Wir möchten unsere eher qualitativen Daten noch nicht als Basis einer kinetischen Analyse benutzen.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* – Es gelten die Angaben in [9].

2. *Elementaranalysen.* – Die in unserem Mikrolaboratorium gefundenen C,H-Analysenwerte der hier beschriebenen Verbindungen stimmen innerhalb von 0,5% mit den berechneten überein, mit Ausnahme von *trans*-3-Äthoxycyclobutanol (**3**) (C-Wert um 4,5% zu niedrig) sowie von *cis*- und *trans*-3-Äthoxycyclobutyl-bromid (**8** und **9**), welche nicht analysiert wurden.

3. *cis- und trans-3-Äthoxycyclobutanol (2 und 3).* – Ein (19:1)-Gemisch von **2** und **3** wurde aus 3-Äthoxycyclobutanon [10] mit LiAlH_4 nach [10] hergestellt. Die Eigenschaften von **2** und **3** sind mit den in der Literatur angegebenen identisch, soweit sie in [10] und [6] beschrieben sind. – NMR. von **3** (100 MHz, CCl_4): 4,36/ $t \times t$ ($J = 6,8$ und $6,8$), 1 H (H–C(1)); 4,03/ $t \times t$ ($J = 7$ und 7), 1 H (H–C(3)); 3,26/ q ($J = 7$), 2 H (CH_2 von Äthoxy); 2,97/ s , 1 H (OH); 2,4–1,8/feinstrukturiertes m , 4 H (2H–C(2), 2H–C(4)); 1,11/ t ($J = 7$), 3 H (CH_3 von Äthoxy).

4. *cis- und trans-3-Äthoxycyclobutyl-brosylat (4 und 5).* – Zu einer Lösung von 4,7 g (40,5 mmol) des in Experiment 3 erwähnten Gemisches von **2** und **3** in 60,7 ml trockenem Pyridin wurden bei 0° portionenweise 11,8 g (47,2 mmol) 4-Brombenzolsulfonchlorid gegeben und anschliessend während 20 Std. bei 0° stehengelassen. Man goss die Lösung auf 60 g Eis und säuerte mit 200 ml 35proz. Salzsäure an. Der abfiltrierte Niederschlag wurde nacheinander mit 30proz. Salzsäure, Wasser und Petroläther gewaschen und aus Petroläther/Essigester umkristallisiert, wobei 10,9 g (80%) *cis*-3-Äthoxycyclobutyl-brosylat (**4**) als weisse Rhomben anfielen, Smp. 73°. Die einge-dampfte, ölige Mutterlauge erwies sich im NMR.-Spektrum als ein Gemisch von *cis*-3-Äthoxycyclobutyl-brosylat (**4**) und *trans*-3-Äthoxycyclobutyl-brosylat (**5**) im ungefähren Verhältnis 1:9. Eigenschaften von **4**: IR. (KBr): 2980 m und 2930 m (CH_2); 1580 m (Aryl-H); 1370 s (arom. SO_2); 1200 s und 1180 s (sym. SO_2); 860 s (p disubst. Aromat); 740 s (sym. CS). – NMR. (100 MHz, CCl_4): 7,85–7,5/sym. m , 4 H (H–Ar); 4,48/ $t \times t$ ($J = 7,5$ und $7,5$), 1 H (H–C(1)); 3,51/ $t \times t$ ($J = 7$ und 7), 1 H (H–C(3)); 3,30/ q ($J = 7$), 2 H (CH_2 von Äthoxy); 2,8–2,5/feinstrukturiertes m , 2 H (H–C(2), H–C(4)); 1,14/ t ($J = 7$), 3 H (CH_3 von Äthoxy). – MS.: 334, 332/1, 1 ($M - 2\text{H}$); 221, 219/11, 11 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{BrO}_2\text{S}$); 157, 155/16, 16 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$); 72/100 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$). – NMR. von **5** (100 MHz, CCl_4): 7,9–7,6/sym. m , 4 H (H–Ar); 4,98/ $t \times t$ ($J = 6,3$ und $6,3$), 1 H (H–C(1)); 4,10/ $t \times t$ ($J = 5,5$ und $5,5$), 1 H (H–C(3)); 3,33/ q ($J = 7$), 2 H (CH_2 von Äthoxy); 2,5–2,3/triplettoides m ($J \sim 6$), 4 H (2H–C(2), 2H–C(4)); 1,21/ t ($J = 7$), 3 H (CH_3 von Äthoxy).

5. *cis- und trans-3-Äthoxycyclobutyl-iodid (6 und 7).* – Eine Lösung von 1,85 g (5,53 mmol) **4** in 20 ml trockenem Aceton wurde in Gegenwart von 3,28 g (19,7 mmol) KI während 5 Tagen bei 56° unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels versetzte man den Rückstand mit 50 ml Äther und filtrierte die unlöslichen Salze ab. Das Filtrat wurde über Na_2SO_4 getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand durch präp. DC. (Kieselgel, Hexan/Äther 1:1; UV. 254) aufgetrennt. Aus der Bande mit $R_f = 0,37$ –0,4 wurden 0,5 g (28%) des Eduktes **4** zurückgewonnen. Die Bande mit $R_f = 0,69$ –0,84 ergab 215 mg (17%) eines (2,7:1)-Gemisches von *cis*-3-Äthoxycyclobutyl-iodid (**6**) und *trans*-3-Äthoxycyclobutyl-iodid (**7**), bestimmt durch anal. GC. (Emulphor; 100°): 123/73 (**6**); 103/27 (**7**). Das Gemisch liess sich durch präp. GC. (20% OV-210 auf Chromosorb W, $10' \times 3/8''$) in seine Komponenten **6** und **7** zerlegen. Eigenschaften von **6**: IR. (Film): 2980 s , 2940 s und 2870 s (CH_2). – NMR. (100 MHz, CCl_4): 4,0–3,6/ m , 2 H (H–C(1), H–C(3)); 3,26/ q ($J = 7$), 2 H (CH_2 von Äthoxy); 3,1–2,75/feinstrukturiertes m , 2 H (H–C(2), H–C(4)); 2,7–2,3/feinstrukturiertes m , 2 H (H–C(2), H–C(4)); 1,10/ t ($J = 7$), 3 H (CH_3 von Äthoxy). – MS.: M nicht sichtbar; 181/0,1 ($M - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$); 127/1 (I); 99/100 ($M - \text{I}$). – NMR. von **7** (100 MHz, CCl_4): 4,39/ $t \times t$ ($J = 6$ und 6) und 4,34/ $t \times t$ ($J = 6$ und 6) überlappend, 2 H (H–C(1), H–C(3)); 3,32/ q ($J = 7$), 2 H (CH_2 von Äthoxy); 2,8–2,5/ m mit starkem t bei 2,62 ($J \sim 6$), 4 H (2H–C(2), 2H–C(4)); 1,16/ t ($J = 7$), 3 H (CH_3 von Äthoxy).

6. *cis- und trans-3-Äthoxycyclobutyl-bromid (8 und 9).* – Eine Lösung von 243 mg (0,725 mmol) **4** in 1,8 ml trockenem Aceton wurde in Gegenwart von 342 mg (2,59 mmol) LiBr während 7 Tagen bei 56° unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde mit 5 ml Wasser versetzt und 3mal mit 5 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert (Rückstand 60 mg, 50%). Nach anal. GC. (Emulphor; 80°) erwies sich das Rohprodukt als ein (2,8:1)-Gemisch von *cis*-3-Äthoxycyclobutyl-bromid (**8**) und *trans*-3-Äthoxycyclobutyl-bromid (**9**): 125/73,6 (**8**) und 101/26,4 (**9**). Es liess sich durch präp. GC. (20%

OV-210 auf Chromosorb W, $10' \times 3/8''$) in seine Komponenten **8** und **9** zerlegen. – NMR. von **8** (100 MHz, CCl_4): $3,88/t \times t$ ($J = 7$ und 8) und $3,66/t \times t$ ($J = 7$ und 7), überlappend, 2 H (H—C(1), H—C(3)); $3,25/q$ ($J = 7$), 2 H (CH_2 von Äthoxy); $3,1-2,65/\text{feinstrukturiertes } m$, 2 H (H—C(2), H—C(4)); $2,65-2,2/\text{feinstrukturiertes } m$, 2 H (H—C(2), H—C(4)); $1,10/t$ ($J = 7$), 3 H (CH_3 von Äthoxy). – NMR. von **9** (90 MHz, CCl_4 , C_6D_6): $4,3-3,9/\text{strukturiertes } m$, 2 H (H—C(1), H—C(3)); $3,10/q$ ($J = 7$), 2 H (CH_2 von Äthoxy); $2,5-2,3/\text{triplettoides } m$ ($J \sim 6$), 4 H (2 H—C(2), 2 H—C(4)); $1,00/t$ ($J = 7$), 3 H (CH_3 von Äthoxy).

7. Isomerisierungen und Substitutionen. – Eine Lösung von 1 Mol-Äquiv. 3-Äthoxycyclobutyl-derivat (Iodide **6** und **7**, Bromid **8** oder Brosylat **4**) in trockenem Aceton (3,3 ml/mmol) wurde in Gegenwart von 3,57 Mol-Äquiv. Alkalihalogenid (NaI oder LiBr) unter Rückfluss erhitzt. Die anfangs klare Lösung begann sich nach etwa 15 Min. zu trüben. Von Zeit zu Zeit wurden Proben wie folgt entnommen und analysiert: Man zog $1,5-4,0 \mu\text{l}$ Reaktionslösung in eine Kapillare auf und spülte mit 1–2 ml Äther aus. Von einer solchen Lösung wurden jeweils drei anal. GC. (Bedingungen siehe Experimente 5 und 6) aufgenommen und aus den vom Integrator ausgedruckten Pikintensitäten die Verhältnisse *trans/cis* (**7/6** bzw. **9/8**) ermittelt. Die Abweichungen von den Mittelwerten betrugen nicht mehr als 2%. Die relativen Retentionszeiten der *cis*- und *trans*-Halogenide wurden durch Vergleich mit denjenigen isolierter Präparate (siehe Experimente 5 und 6) bestimmt; die *trans*-Halogenide **7** und **9** wanderten schneller als die entsprechenden *cis*-Isomeren **6** und **8**. Andere Pike im anal. GC. waren vernachlässigbar klein.

Im folgenden werden für die verschiedenen Reaktionen jeweils die Zeit der Probeentnahmen in Std. nach Beginn der Reaktion und, nach dem Querstrich, das gefundene Verhältnis von *trans*- zu *cis*-Halogenid aufgeführt.

7.1. Isomerisierung von 6 mit NaI. Verhältnis **7:6** in Funktion der Reaktionsdauer: 0,25/0,12; 0,5/0,16; 0,75/0,19; 1,0/0,23; 1,5/0,26; 2,0/0,28; 4,0/0,29; 5,0/0,28; 7,0/0,30. Das Gleichgewicht hatte sich nach etwa 2 Std. eingestellt; das Mittel der darauffolgenden Werte ergibt für das Gleichgewicht $\mathbf{7} \rightleftharpoons \mathbf{6}$ eine Konstante $K \sim 0,29$.

7.2. Isomerisierung von 7 mit NaI. Verhältnis **7:6** in Funktion der Reaktionsdauer: 0,25/6,09; 0,5/1,82; 0,75/1,11; 1,0/0,78; 1,5/0,39; 2,0/0,33; 3,0/0,29; 4,0/0,30; 21,0/0,31; 24,0/0,31. Das Gleichgewicht hatte sich nach etwa 3 Std. eingestellt; das Mittel der darauffolgenden Werte ergibt für das Gleichgewicht $\mathbf{7} \rightleftharpoons \mathbf{6}$ eine Konstante $K \sim 0,30$.

7.3. Isomerisierung von 8 mit LiBr. Verhältnis von **9:8** in Funktion der Reaktionsdauer: 2,0/0,02; 4,0/0,04; 5,0/0,07; 7,0/0,07; 10,0/0,10; 13,0/0,14; 16,0/0,14; 36,0/0,25; 60,0/0,36. Falls der Endwert vom Experiment 7.5 die Gleichgewichtslage darstellt, dann hat sich hier das Gleichgewicht $\mathbf{9} \rightleftharpoons \mathbf{8}$ nach etwa 60 Std. eingestellt.

7.4. Umsetzung von 4 mit NaI. Verhältnis von **7:6** in Funktion der Reaktionsdauer: 0,25/8,8; 0,5/4,46; 0,75/2,61; 1,0/1,89; 1,5/1,49; 2,0/1,23; 3,0/1,03; 4,0/0,62; 5,0/0,49; 6,0/0,41; 7,0/0,41; 8,0/0,39; 26,0/0,31.

7.5. Umsetzung von 4 mit LiBr. Verhältnis von **9:8** in Funktion der Reaktionsdauer: 1,5/21,73; 2,0/18,23; 3,0/14,62; 5,0/10,62; 7,0/8,34; 22,0/2,84; 30,0/1,67; 49,0/0,98; 55,0/0,83; 61,0/0,73; 85,0/0,57; 109,0/0,45; 133,0/0,40; 157,0/0,35; 178,0/0,37.

8. Kontrollexperimente. – **8.1. Analyseverfahren.** Zur Überprüfung, ob die Mitentnahme von Alkalihalogenid bei der in Experiment 7 beschriebenen Analyse die Resultate verfälscht, wurde folgendes Experiment ausgeführt: Aus einem Ansatz mit 0,615 g (1,83 mmol) *cis*-3-Äthoxycyclobutyl-brosylat (**4**) und 1,42 g (8,53 mmol) KI in 6 ml trockenem Aceton wurden in Zeitintervallen von 0,5, 1, 2, 3, 4, 8 und 24 Stunden 4 Tropfen des Reaktionsgutes mit einer *Pasteur*-Pipette entnommen, mit ca. 2 ml Äther versetzt und mit ca. 2 ml Wasser ausgeschüttelt. Man extrahierte jeweils die wässrige Phase mit ca. 2 ml Äther und trocknete die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 . Aus dieser Lösung wurde eine Probe im anal. GC. (Emulphor; 100°) analysiert. Zu denselben Zeiten wurden aus dem gleichen Ansatz Proben entnommen, die – wie in Experiment 7 beschrieben – nur mit Äther verdünnt direkt in anal. GC. eingespritzt wurden. Die gemessenen Verhältniswerte von *trans*- zu *cis*-Isomeren (**7:6**) in den beiden Proben wichen jeweils nur geringfügig voneinander ab und fielen von > 10 bis auf 0,65.

8.2. Umsatzkontrolle. In einem Ansatz nach Experiment 7 mit **4** und NaI in Gegenwart von 0,2 Mol-Äquiv. Pentadecan als Standard wurde das Verhältnis der Summe von *cis*- und *trans*-Iodid **6** und **7** zum Pentadecan nach der angegebenen Reaktionsdauer in Std. bestimmt: 0,25/

0,11; 0,5/0,20; 0,75/0,28; 1,0/0,48; 1,67/0,86; 3,0/0,88; 4,0/1,06; 5,0/1,12; 6,0/1,3; 7,0/1,91; 10,0/0,98; 11,0/2,06; 12,0/2,19; 18,0/2,70; 34,0/2,22. Anal. GC. (Emulphor; 100°): 103 (7); 123 (6); 209 (Pentadecan).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Streitwieser, jr., 'Solvolytic displacement reactions', McGraw-Hill 1962.
- [2] L. Tenué, S. Favooq, J. Seibl & A. Eschenmoser, *Helv.* 53, 2059 (1970).
- [3] P. Gillespie & I. Ugi, *Angew. Chem.* 83, 493 (1971).
- [4] T. ElGomati, D. Lenoir & I. Ugi, *Angew. Chem.* 87, 66 (1975).
- [5] C.A. Bunton, 'Nucleophilic Substitution at a saturated carbon atom', Elsevier, 1963; S.R. Hartshorn, 'Aliphatic nucleophilic substitution', Cambridge Press 1973.
- [6] I. Lillien & L. Handloser, *Tetrahedron Letters* 1970, 1213.
- [7] I. Lillien & R.A. Doughty, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 155 (1967).
- [8] C.K. Ingold, *Quart. Rev.* 11, 1 (1957).
- [9] M. Karpf & A.S. Dreiding, *Helv.* 58, 2409 (1975).
- [10] J.B. Steja, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 130 (1971).

275. Ringschlüsse an Chinonylmethanfarbstoffen und analogen Merocyaninen

2. Mitteilung [1]

Dihydronaphthophenazinone; Beeinflussung der Löslichkeitseigenschaften durch Substitution, Isolierung und Charakterisierung einer Zwischenstufe des Ringschlusses

von Dieter Schelz und Martin Priester
Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(21. VII. 75)

Cyclization Reactions of Quinonylmethane Dyes and Analogous Merocyanines. 2. Communication: Dihydro-oxo-naphtho-phenazines. Correlation of Solubility and Substitution. Isolation and Characterization of an Intermediate Compound. Summary. An intermediate compound of the cyclization reaction of 2-chloro-3-(1-cyclohexyl-3-methyl-1,2-dihydroquinoxalin-2-ylidenmethyl)-naphthoquinone was isolated and characterized by spectroscopic methods. 6-Chloro-8-cyclohexyl-5,8-dihydronaphtho[1,2-*b*]phenazinone was obtained as the final product of this reaction. Several more dihydronaphtho[1,2-*b*]phenazinone dyes were synthesized. The relationship of substitution and solubility of the dyes is discussed. The visible and ¹H-NMR. and some mass spectra of the dyes are given.

Salze des 1-substituierten 2,3-Dimethyl-chinoxalins (1) lassen sich mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon zu Chinonylmethanfarbstoffen vom Typ 2 und diese durch Ringschluss zu Derivaten des Dihydronaphtho[1,2-*b*]phenazinons (4) umsetzen [1]. Erstmals konnte jetzt eine Zwischenstufe 3 gefasst und charakterisiert werden [2].

Man erhält 3a (R¹ = R² = H, R³ = C₆H₁₁) in 27% Ausbeute, wenn 1-Cyclohexyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorat [3] mit 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon in Acetonitril unter Zusatz von 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan als Hilfsbase bei Raumtemperatur umgesetzt wird. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen waren bisher