

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2a** und **2b** in schwach koordinierenden Lösungsmitteln (CD_2Cl_2 , CDCl_3 , $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) sind überraschend einfach und zeigen nur jeweils ein Singulett für die *ortho*- und *para-tert*-Butylgruppen und die aromatischen *meta*-Protonen. Die Spektren sind im wesentlichen temperaturunabhängig. Bei Abkühlung auf -40°C verbreitern sich lediglich die Signale der *ortho-tert*-Butylgruppen als Folge einer Rotationshinderung. Bei weiterem Abkühlen fällt der Komplex aus der Lösung aus; Hinweise auf Ligandenaustauschprozesse oder getrennte Signalgruppen für endständige und verbrückende Liganden, wie man sie aufgrund der Kristallstruktur erwarten könnte, wurden nicht gefunden. Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Komplexe **2a** und **2b** in Lösung zu Monomeren mit der Koordinationszahl zwei für das Metall dissoziieren^[11]. Die Cadmiumkomplexe ähneln in dieser Hinsicht Quecksilberverbindungen mit entsprechend sperrigen Liganden, z. B. $\text{Hg}(\text{EC}_6\text{H}_2\text{R}_3-2,4,6)_2$ ($\text{E}=\text{S}$, $\text{R}=\text{iPr}$, tBu ; $\text{E}=\text{Se}$, $\text{R}=\text{tBu}$)^[12].

2a und **2b** sind thermisch sehr stabil und sublimieren bei 10^{-2} Torr oberhalb von 320 bzw. 240°C . Massenspektrometrisch lassen sich sowohl monomere als auch dimere Spezies in der Gasphase nachweisen [**2a**: $\text{Cd}(\text{SAryl})_2^{\oplus}$ m/z 668, 100%; $\text{Cd}_2(\text{SAryl})_2^{\oplus}$ m/z 1057, 22%]. **2a** zersetzt sich thermisch oberhalb von ca. 400°C , **2b** bei etwa 300°C . Aufgrund ihrer Flüchtigkeit lassen sich **2a** und **2b** zur Abscheidung von Metallchalcogeniden aus der Gasphase verwenden. In orientierenden Versuchen mit Glaträgern ergab **2a** bei $450^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr goldgelbe, einheitliche Filme von CdS. Als organisches Produkt wurde hauptsächlich $(\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3)_2\text{S}$ gebildet. Unter ähnlichen Bedingungen liefert **2b** braune CdSe-Filme; wie rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, sind diese Filme polykristallin. Die Zusammensetzung der Filme wurde durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie bestätigt. Die Erzeugung von Filmen auf Einkristallträgern wie GaAs wird gegenwärtig untersucht.

Experimentelles

2a: Alle Versuche werden unter Inertgas ausgeführt. In eine Lösung von 1.0 g (3.6 mmol) des Thiols **1a** [13] in 20 mL Petrolether (Kp. $40-60^\circ\text{C}$) wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.77 g (1.8 mmol) $\text{Cd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ [14] in 5 mL Petrolether injiziert. Nach wenigen Sekunden bildet sich ein weißer Niederschlag. Die Mischung wird 1 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und mit 2×20 mL Petrolether gewaschen. Das Produkt wird aus warmem Toluol umkristallisiert; man erhält farblose Nadeln von **2a** (0.67 g, 56%). Im festen Zustand ist die Verbindung an Luft stabil; in Lösung wird sie langsam hydrolysiert, wobei **1a** freigesetzt wird. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 bis -40°C): $\delta = 1.25$ (s, 9H, *p-tBu*), 1.77 (s, 18H, *o-tBu*), 7.2 (s, 2H).

1b: Diese Verbindung wurde bisher nur in einer Fußnote erwähnt [13]. Unter Stickstoff und Lichtausschluß wird eine Lösung von 0.685 g (1.06 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_2\text{tBu}_3)_2\text{Se}$ [15] in 40 mL THF bei Raumtemperatur mit 2.1 mmol LiBHET_3 (1 M Lösung in THF, 2.1 mL) versetzt. Die hellgelbe Lösung wird 30 min gerührt und auf -78°C gekühlt. 1.0 g (6 mmol) $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ werden in 5 min tropfenweise zugegeben, und die Mischung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 30 mL Petrolether aufgenommen und filtriert; **1b** fällt beim Abkühlen in Form farbloser Kristalle an (0.55 g, 1.69 mmol, 80%), $\text{Fp} = 172-173^\circ\text{C}$ ($176.5-177.5^\circ\text{C}$ [13]). Korrekte Elementaranalyse. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.40$ (s, 9H, *p-tBu*), 1.66 (s, 18H, *o-tBu*), 1.92 (s, 1H, Se-H), 7.35 (s, 2H). $^{77}\text{Se-NMR}$ (17.08 MHz, CDCl_3 , bezogen auf Me_2Se): $\delta = 139.9$ (d, $^1J(\text{Se,H})$ 51.9 Hz).

2b: Der Komplex wird auf ähnliche Weise wie **2a** hergestellt (aus 0.456 g (1.4 mmol) **1b** und 0.31 g (0.7 mmol) $\text{Cd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$): gelbe Kristalle (0.42 g, 0.55 mmol, 79%). Korrekte Elementaranalyse. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.28$ (s, 9H), 1.56 (s, 18H), 7.24 (s, 2H).

Eingegangen am 6. Februar 1990 [Z. 3783]

CAS-Registry-Nummern:

2a, 127086-57-1; **2b**, 127086-58-2; CdS, 1306-23-6; CdSe, 1306-24-7.

[1] I. G. Dance, *Polyhedron* **5** (1986) 1037.

[2] D. Craig, I. G. Dance, R. Garbutt, *Angew. Chem.* **98** (1986) 178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 165.

- [3] K. Osakada, T. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1117. Polymere Cadmiumthiolate mit S-N-Liganden, z. B. Cadmiumbis(pyridin-1-thiolat), depolymerisieren bei höherer Temperatur und ergeben CdS: P. O'Brien (Queen Mary & Westfield College, London), persönliche Mitteilung.
- [4] MOCVD = Metal-Organic Chemical Vapor Deposition.
- [5] M. Bochmann, I. Hawkins, L. M. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 344.
- [6] **2a**: Nadeln aus Toluol. Messungen an einem Nadelfragment mit den Dimensionen $0.15 \times 0.5 \times 0.3$ mm³. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.068(2)$, $b = 19.991(2)$, $c = 17.874(2)$ Å, $\beta = 91.76(1)^\circ$, $V = 3595.91$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{w.}} = 1.23$ g cm⁻³, $\mu = 7.364$ cm⁻¹ (M_{Ox}); $1.5 \leq \theta \leq 22^\circ$, 4395 unabhängige Reflexe, davon 2677 mit $F_o > 3\sigma(F_o)$. Verfeinerung mit Full-Matrix-Least-Squares-Methode für 367 Parameter, $R = 0.060$ ($R_w = 0.079$, $w = [\sigma^2(F_o + 0.00188 F_o)]^{-1}$). Strukturlösung nach der Schweratom-Methode [7]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] R. A. Jones, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4128.
- [8] Ein weiteres Beispiel für trigonal-planare Koordination von Cadmium ist $[\text{McCdPrBu}_2]_2$: B. L. Benac, A. H. Cowley, R. A. Jones, C. M. Nunn, T. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4986. - Nach Einreichung dieser Zeitschrift erschien ein Bericht über die Struktur von $[\text{Cd}(\text{SC}_6\text{H}_2\text{Pr}_3-2,4,6)]_2^{\oplus}$: E. S. Gruff, S. A. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1245.
- [9] D. T. Corwin, E. S. Gruff, S. A. Koch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 966.
- [10] M. B. Hursthouse, M. Mazid, unveröffentlicht.
- [11] Die Komplexe **2a** und **2b** waren für verlässliche Molekulargewichtsbestimmungen durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol nicht genügend löslich.
- [12] M. Bochmann, K. Webb, unveröffentlicht.
- [13] W. Rundel, *Chem. Ber.* **101** (1968) 2956.
- [14] H. Bürger, W. Sawadny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **3** (1965) 113.
- [15] H. Kessler, W. Rundel, *Chem. Ber.* **101** (1968) 3350; L. Lange, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* **286** (1985) C 1.

Einige Valene von benzanellierten fünfgliedrigen Heteroarenen – Synthesen und NMR-Spektren**

Von Manfred Christl*, Stefan Krimm und Arno Kraft

Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

Die chemischen Verschiebungen der den beiden Dreiringen gemeinsamen C-Atome von *endo,endo*-überbrückten Bicyclobutanen erstrecken sich über den ungewöhnlich großen Bereich von $\Delta\delta \approx 90$ ($\delta = -13.4$ bis 75.5)^[1]. In den von uns untersuchten Valenen von Naphthalin, 1,4-disubstituierten Phthalazinen^[1,4] und Chinoxalin-2,3-dicarbonitril^[2] liegen die betreffenden δ -Werte zwischen 42.4 und 48.6 . Wir stellen jetzt die ersten Valene benzanellierter fünfgliedriger Heteroarene und ihre NMR-Spektren vor.

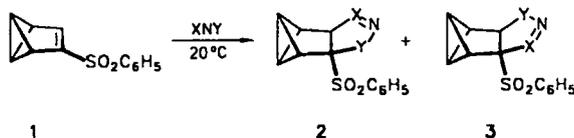
Von den konventionellen Synthesen für fünfgliedrige Heteroarene ist die Mehrzahl bei Benzvalen-anellierten Derivaten nicht anwendbar. So gelang es nicht, die Addukte von Benzotriloxyd und Diphenylnitrilimin an Benzvalen^[3,4] zu dehydrieren. Daher führten wir 1,3-dipolare Cycloadditionen^[5] mit Benzvalenylphenylsulfon^[6] **1** aus. Dieses reagiert sogar mit mehr 1,3-dipolaren Verbindungen als Benzvalen^[3,4]. Weiterhin dient der mit **1** eingeführte Phenylsulfonyl-Rest als Abgangsgruppe bei der auf dem Weg zu den Zielmolekülen erforderlichen Eliminierung.

Zwei Nitriloxide, Diphenylnitrilimin, (4-Nitrophenyl)phenylnitril-Ylid, zwei Azide und zwei Diazoalkane lieferten die

[*] Prof. Dr. M. Christl, Dipl.-Chem. S. Krimm, Dr. A. Kraft Institut für Organische Chemie der Universität Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

Dihydroheteroarene **2** und **3**. Dabei wurden Benzotrinitroxid^[5 b], Diphenylnitrilimin^[5 b] sowie (4-Nitrophenyl)phenylnitril-Ylid^[5 c] in situ langsam aus ihren Chlorwasserstoff-Addukten mit Triethylamin erzeugt und die anderen 1,3-



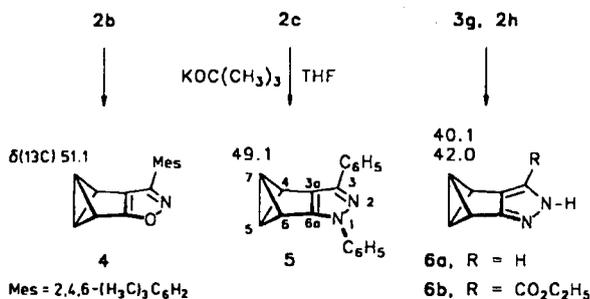
Dipole als solche eingesetzt. Tabelle 1 informiert über Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Isomerenverhältnisse^[7]. Die Regioselektivität entspricht der von 1,3-dipolaren Cycloadditionen an Vinylsulfone^[5].

Tabelle 1. Reaktionen von **1** mit zwei Nitriloxiden, Diphenylnitrilimin, (4-Nitrophenyl)phenylnitril-Ylid, zwei Aziden und zwei Diazoalkanen zu den Isomeren **2** und **3**.

1,3-Dipol 2, 3 XNY	Solvens	Zeit	X	Y	Aus- beute [%]	Verhältnis 2:3
a C ₆ H ₅ -CNO	CH ₂ Cl ₂	6 h	C-C ₆ H ₅	O	76	>95:5
b Mes-CNO	CHCl ₃	16 h	C-Mes	O	78	>95:5
c C ₆ H ₅ -CNN-C ₆ H ₅	C ₆ H ₆	32 h	C-C ₆ H ₅	N-C ₆ H ₅	97	66:34
d C ₆ H ₅ -CNCH-C ₆ H ₄ -4-NO ₂	CH ₂ Cl ₂	26 h	C-C ₆ H ₅	CH-C ₆ H ₄ -4-NO ₂	27	>95:5
e C ₆ H ₅ -N ₃	CH ₂ Cl ₂	7 d	N	N-C ₆ H ₅	25	<5:95
f 4-NO ₂ -C ₆ H ₄ -N ₃	CH ₂ Cl ₂	5 d	N	N-C ₆ H ₄ -4-NO ₂	25	<5:95
g CH ₂ N ₂	(C ₂ H ₅) ₂ O	[a]	N	CH ₂	96	15:85[b]
h C ₂ H ₅ O ₂ C-CHN ₂	CH ₂ Cl ₂	2 d	C-CO ₂ C ₂ H ₅	NH	46	>95:5

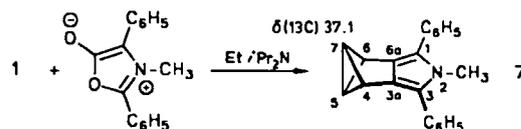
[a] Zuerst 4 h bei 0°C, dann 2 d bei 20°C. [b] **2g** wurde nicht isoliert, sondern nur NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Da der Phenylsulfonyl-Rest nur eine mäßig gute Abgangsgruppe ist, gelang die Eliminierung von Phenylsulfonsäure^[8] aus **2** und **3** nicht in allen Fällen. Mit Kalium-*tert*-butoxid in Tetrahydrofuran bei 20°C erhielten wir aus **2b** das Isoxazol **4** (5 h, 77% Ausbeute) und aus **2c**, **3g** und **2h** die Pyrazole **5** (5 h, 23%), **6a** (1 h, 29%) bzw. **6b** (25 h, 68%)^[7]. Während die Struktur von **5** zweifelsfrei feststeht, sind bei **6a**, **b** auch tautomere Formen in Betracht zu ziehen, jedoch bevorzugen wir aufgrund der ¹³C-NMR-Spektren die Strukturen **6**.



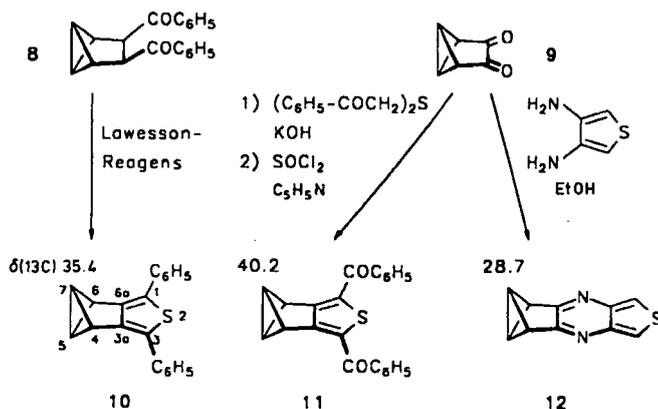
Unter anderem scheint der Erfolg dieser Aromatisierungen von der Acidität des abzuspaltenden Protons abzuhängen. So verlief beim Einsatz des **2c**, **3c**-Gemisches die Reaktion von **2c** glatt, während **3c** unverändert blieb und anschließend leicht isomerenfrei isoliert werden konnte. Im Falle von **3e** war die Eliminierung zum Valen des Phenylbenzotriazols nicht vollständig, und die Trennung von Produkt und verbliebenem Edukt mißlang.

3-Methyl-2,4-diphenyloxazolium-5-olat (*N*-Methylidiphenylmünchton) in Dichlormethan reagierte zwar mit **1**, jedoch fiel kein einheitliches Produkt an. Dagegen entstand in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin (20 h, 20°C) das gewünschte Pyrrol **7**^[7] unmittelbar (41%). Vermutlich spaltet



sich nach Cycloaddition und CO₂-Eliminierung auf der Stufe des intermediären Azomethin-Ylids^[5 d] das Phenylsulfonat-Ion ab. Die kationische Vorstufe von **7** überträgt dann ein Proton auf die schwache Base Ethyldiisopropylamin.

Ausgehend von *cis*-3,4-Dibenzoyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan^[1 a] **8** und Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexandion **9**^[2] sind mehrere Möglichkeiten zur Synthese des angestrebten Verbindungstyps denkbar. Allerdings waren bisher nur zwei Umsetzungen erfolgreich: die zu den Thiophenen **10** (20% Ausbeute) und **11** (9%)^[7] aus **8** und dem Lawesson-Reagens (Toluol, Triethylamin, 22°C, 7 d) bzw. aus **9** und Bisphenacylthioether (KOH in Methanol, 20°C, 18 h) über das Glycol-Zwischenprodukt, das mit Thionylchlorid in Pyridin (0°C, 1.5 h) dehydratisiert wurde. 3,4-Diaminothiophen wandelte **9** in Analogie zu bekannten Reaktionen^[2] in **12** (27%)^[7], das Valen des Thieno[3,4-*b*]chinoxalins, um.



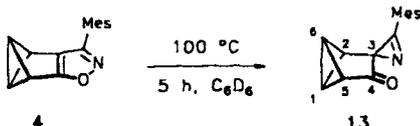
Die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen der Bicyclobutan-Brückenkopf-atome der Valene sind an den Formeln

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten von 2-7 und 10-13; 200- und 400 MHz-¹H- sowie 50- und 100 MHz-¹³C-NMR-Spektren in CDCl₃ (δ-Werte, Kopplungskonstanten in Hz), IR (KBr, cm⁻¹).

2a: Fp = 137-139°C - 2b: Fp = 173-176°C
 2c (zur Numerierung der Zentren siehe die Formel von 5): ¹H-NMR: δ = 2.19 (dq, J_{5,7} = 8.2, J_{3,5} = J_{4,7} = J_{6,7} = 1.7; 7-H), 2.66 (dq, J_{4,6} = 5.0, J_{3,4} = J_{4,5} = 1.7; 4-H), 2.83 (m; 5-H), 3.21 (dt, J_{5,6} = 1.7; 6-H), 4.43 (br.s; 3a-H), 6.97-7.95 (mehrere m; 3 C₆H₅). - ¹³C-NMR: δ = 3.6 (d; C-7), 10.7 (d; C-5), 38.6, 39.2 (jeweils d; C-4, -6), 64.3 (d; C-3a), 100.8 (s; C-6a), 117.8, 121.8, 125.7, 128.1, 128.4-129.2, 133.8 (jeweils d; jeweils 3 o-, m-, p-C), 131.1, 137.2, 143.5, 149.2 (jeweils s; 3 ipso-C, C-3)
 3c (Numerierung unter Berücksichtigung der Isomerie in Analogie zu der von 5): Fp = 167-170°C. - ¹H-NMR: δ = 2.34 (dq, J_{5,7} = 7.9, J_{4,7} = J_{6,7} = J_{6,7} = 1.7; 7-H), 2.82 (m; 6-H), 2.84 (m; 5-H), 3.39 (dt, J_{4,6} = 4.9, J_{4,5} = 1.7; 4-H), 5.18 (br.s; 6a-H), 6.86 (tt; 1 p-H), 7.03 (m; 2 o-H), 7.18-7.52 (m; 10H), 7.81 (m; 2 o-H). - ¹³C-NMR: δ = 3.4 (d; C-7), 8.9 (d; C-5), 38.9, 40.3 (jeweils d; C-4, -6), 74.9 (d; C-6a), 90.8 (s; C-3a), 112.8, 126.8, 128.3, 128.6, 129.0, 129.2 (jeweils d; m-, o-C), 120.0, 128.5, 133.9 (jeweils d; p-C), 131.4, 137.9, 141.2, 142.7 (jeweils s; 3 ipso-C, C-3)
 2d: Fp = 216-219°C - 3e: Fp = 142-145°C - 3f: Fp = 215-217°C
 3g: Fp = 121-124°C (noch einige % 2g enthalten)
 2h: Fp = 170°C (Zers.). - IR: ν = 3350 (N-H), 1685 (C=O)
 4: Fp = 104-107°C
 5: Fp = 136-139°C. - ¹H-NMR: δ = 2.73, 2.84 (jeweils dt, J_{4,6} = 4.6, J_{4,5} = J_{5,6} = 1.5; 4-, 6-H), 4.51 (t; 5,7-H), 7.22 (t; p-H), 7.26 (tt; p-H), 7.37 (m; 2 m-H), 7.41 (m; 2 m-H), 7.67 (m; 2 o-H), 7.80 (m; 2 o-H). - ¹³C-NMR: δ = 31.7, 33.4 (jeweils ddt, J_{C,H} = 175, 11, 3; C-4, -6), 49.1 (dd, J_{C,H} = 211, 4; C-5,7), 119.0 (dt; o-C), 125.8 (dt; p-C), 126.0 (dt; o-C), 127.4 (dt; p-C), 128.4 (dd; m-C), 129.2 (dd; m-C), 133.4 (besonders hohe Intensität), 140.0, 144.2, 160.0 (jeweils s; C-3, -3a, -6a, 2 ipso-C)
 6a: Fp = 80-83°C. - IR: ν = 3180 (breit; N-H)
 6b: Fp = 88-90°C. - IR: ν = 3140 (breit; N-H), 1710 (C=O)
 7: Fp = 150-151°C. - ¹H-NMR: δ = 2.68 (t, J_{4,5} = 1.5; 4,6-H), 3.39 (s; CH₃), 3.87 (t; 5,7-H), 7.24 (tt; p-H), 7.41 (m; m-H), 7.45 (m; o-H). - ¹³C-NMR: δ = 32.4 (ddt, J_{C,H} = 172, 11, 4; C-4,6), 34.7 (q, J_{C,H} = 138; CH₃), 37.1 (dd, J_{C,H} = 212, 5; C-5,7), 126.1 (dt; p-C), 128.1 (dt; o-C), 128.5 (dd; m-C), 130.1, 133.2, 135.6 (jeweils s; C-1,3,3a,6a, ipso-C)
 10: Fp = 148-151°C. - ¹H-NMR: δ = 2.91 (t, J_{4,5} = 1.7; 4,6-H), 4.03 (t; 5,7-H), 7.23 (tt; p-H), 7.36 (m; m-H), 7.53 (m; o-H). - ¹³C-NMR: δ = 34.1 (ddt, J_{C,H} = 173, 11, 3; C-4,6), 35.4 (dd, J_{C,H} = 217, 5; C-5,7), 128.2 (s; C-1,3), 150.4 (s; C-3a,6a), 126.2 (dt; o-C), 126.8 (dt; p-C), 128.8 (dd; m-C), 134.4 (s; ipso-C)
 11: Fp = 120-122°C. - IR: ν = 1640, 1625 (C=O)
 12: Fp = 140-143°C
 13: Fp = 131-132°C. - IR: ν = 1735 (C=O, C=N). - ¹H-NMR: δ = 2.03, 2.61 (jeweils dt; J_{2,3} = 4.9, J_{1,2} = J_{1,3} = J_{3,6} = J_{5,6} = 1.9; 2-, 5-H), 3.27, 3.42 (jeweils dt, J_{1,6} = 7.2; 1-, 6-H), 2.34 (s; p-CH₃), 2.53 (s; 2 o-CH₃), 6.97 (br.s; 2 m-H). - ¹³C-NMR: δ = 9.4, 11.9 (jeweils d; C-1, -6), 33.2, 42.8 (jeweils d; C-2, -5), 43.1 (s; C-3), 159.4 (s; C=N), 212.9 (s; C-4), 20.3 (q; 2 o-CH₃), 21.6 (q; p-CH₃), 117.8 (s; ipso-C), 129.5 (d; 2 m-C), 141.9 (s; 2 o-C), 144.1 (s; p-C)

angegeben. Sie liegen generell bei erheblich niedrigerem Feld als in den Dihydroderivaten 2 und 3. Besonders bemerkenswert sind die Unterschiede zwischen den Heteroarenen, die formal Benzvalen-Abkömmlinge sind, und denen, die sich vom Bismethylen-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan^[9] ableiten lassen. So zeigen 4 und 5 mit δ = 51.1 bzw. 49.1 die stärkste Tiefeldverschiebung aller Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Derivate, während die betreffenden Signale von 7, 10 und 11 mit δ = 37.1, 35.4 und 40.2 bei erheblich höherem Feld liegen. Der Vergleich der δ-Werte der Pyrazole 6 (δ = 40.1, 42.0) und 5 stützt entsprechend den Strukturvorschlag 6. Die Vergrößerung des aromatischen Systems in 12 führt zu einer weiteren Hochfeldverschiebung nach δ = 28.7. Relativ zu dem Valen, in dem die Thiophen-Einheit von 12 durch einen Benzolring ersetzt ist^[2], ergibt sich in 12 eine Abschirmung um Δδ = 6.2, die möglicherweise in der stärkeren Doppelbindungslokalisierung in 12 ihre Ursache hat.

Die Mehrzahl der synthetisierten Valene isomerisierte unter mehr oder weniger energiereichen Bedingungen zu den ben-



zanierten Heteroarenen. Bei 6b und 7 erfolgte dies bei 100-150°C in C₆D₆, bei 10 und 11 bei der chromatographischen Reinigung. Das Isoxazol 4 ging dagegen beim Erhitzen glatt in das Acylazirin 13 (67% Ausbeute)^[7] über. Reaktionen dieses Typs sind bekannt, bleiben aber bei Thermolysen im allgemeinen nicht auf der Stufe des Acylazirins stehen^[10].

Eingegangen am 28. September, veränderte Fassung am 12. Dezember 1989 [Z 3566] Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

1, 51991-05-0; 2a, 126664-51-5; 2b, 126664-52-6; 2c, 126664-53-7; 2d, 126664-54-8; 2e, 126664-55-9; 2f, 126664-56-0; 2g, 126664-57-1; 2h, 126664-58-2; 3a, 126664-59-3; 3b, 126664-60-6; 3c, 126664-61-7; 3d, 126664-62-8; 3e, 126664-63-9; 3f, 126664-64-0; 3g, 126664-65-1; 3h, 126664-66-2; 4, 126664-67-3; 5, 126664-68-4; 6a, 126664-69-5; 6b, 126664-70-8; 7, 126664-71-9; 8, 96598-12-8; 9, 85358-63-0; 10, 126664-72-0; 11, 126664-73-1; 12, 126664-74-2; 13, 126664-75-3; Bisphenylacetylthioether, 2461-80-5; Mes-CNO, 2904-57-6; Diphenylnitrimin, 15409-32-2; (4-Nitrophenyl)phenylnitril-Ylid, 10494-67-4; 3-Methyl-2,4-diphenylloxazolium-5-olat, 13712-75-9; Benzonitriloxid, 873-67-6; Phenylazid, 622-37-7; p-Nitrophenylazid, 1516-60-5; Diazomethan, 334-88-3; Ethyldiazoacetat, 623-73-4; 3,4-Diaminothiophen, 78637-85-1.

- [1] a) M. Christl, S. Freund, *Chem. Ber.* 118 (1985) 979, zit. Lit., b) weitere Verbindungen mit extremen δ-Werten: Y. Sugihara, S. Wakabayashi, N. Saito, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2773, zit. Lit.; M. Christl, C. Herzog, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 187.
- [2] M. Christl, A. Kraft, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1369.
- [3] M. Christl, B. Mattauch, H. Ingartinger, A. Goldmann, *Chem. Ber.* 119 (1986) 950.
- [4] a) M. Christl, *Angew. Chem.* 85 (1973) 666; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 660; b) M. Christl, H. Leininger, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1553; c) M. Christl, E. Brunn, W. R. Roth, H.-W. Lennartz, *Tetrahedron* 45 (1989) 2905.
- [5] a) A. Padwa (Hrsg.): *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York 1984; b) P. Caramella, P. Grünanger in [5a], Vol. 1, S. 291; c) H.-J. Hansen, H. Heimgartner in [5a], Vol. 1, S. 177; d) K. T. Potts in [5a], Vol. 2, S. 1.
- [6] T. J. Katz, K. C. Nicolaou, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1948.
- [7] Elementaranalysen, Massen-, IR- und NMR-Spektren stützen die vorgeschlagenen Strukturen. Ausgewählte physikalische Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.
- [8] T. Durst in D. H. R. Barton, W. D. Ollis (Hrsg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1979, S. 171.
- [9] F. Lanzendorf, M. Christl, *Angew. Chem.* 95 (1983) 896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 871.
- [10] S. A. Lang, Jr., Y.-i. Lin in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, Oxford 1984, S. 1.

Die Messung der optischen Aktivität von chiralen Abdrücken in unlöslichen, hochvernetzten Polymeren**

Von Günter Wulff* und Günter Kirstein

In den letzten Jahren hat die Herstellung von Abdrücken in vernetzten Polymeren mit Hilfe von Matrizenmolekülen und die Anwendung dieser Polymere zur molekularen Erkennung zunehmend Interesse gefunden^[1,2]. Zu ihrer Herstellung werden polymerisierbare Haftgruppen an geeignete Matrizenmoleküle gebunden. Diese „Matrizenmonomere“ werden dann in Gegenwart hoher Anteile von Vernetzern zu makroporösen Polymeren umgesetzt. Die Matrize kann an-

* Prof. Dr. G. Wulff, Dr. G. Kirstein
 Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
 der Universität
 Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

** Enzymanaloguebaute Polymere, 28. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 27. Mitteilung: [1 c].