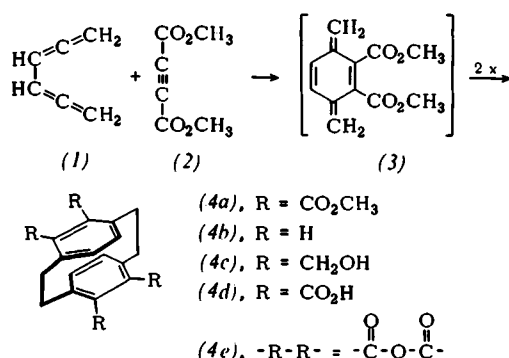


zol), stark glänzende, schuppenförmige Kristalle (Fp = 213–215°C, unkor., Ausbeute 32%), denen aufgrund der folgenden Daten die Struktur (4a) zukommt.

Laut Massenspektrum handelt es sich um ein Dimeres des 1:1-Addukts aus (1) und (2)^[3]. Im IR-Spektrum (KBr) erkennt man neben intensiven Banden bei 1724, 1264, 1127 und 1107 cm⁻¹ (—CO₂CH₃) schwächere Absorptionsmaxima bei 3000, 1577, 1553, 869, 788 und 725 cm⁻¹ [Ar—H; die Aromatenbanden des Stammkohlenwasserstoffs (4b) liegen bei 3030, 1575, 930, 893 und 725 cm⁻¹^[4, 5]]. Das NMR-Spektrum [(CDCl₃/TMS, τ = 3.10 (4 H/s), 6.15 (12 H/s) und 6.78 ppm (8 H/AA'BB'-M)] zeigt die für [2.2]Paracyclophanen typische Verschiebung der aromatischen Protonen zu höherem Feld [(4b): τ = 3.63 (s) und 6.95 (s)^[6]]. Auch das bandenarme UV-Spektrum [(Äthanol), λ_{max} = 302 (ε = 2080) und 213 nm (42000)] spricht für die [2.2]Paracyclophanstruktur von (4a) [(4b): λ_{max} = 302 (160), 284 (250) und 224 nm (25000)^[4, 7]].

(4a) übersteht mehrstündiges Erhitzen auf 250°C unverändert und liegt demnach wahrscheinlich in der abgebildeten *anti*-Konfiguration vor. Das *syn*-Isomere sollte in Analogie zu Arbeiten von Reich und Cram^[8] weniger stabil sein und sich bei hohen Temperaturen zu (4a) umlagern.



Die Bildung des Tetraesters (4a) aus (1) und (2) kann am einfachsten über ein intermediär gebildetes Chinodimethanderivat (3) erklärt werden. Derartige Zwischenstufen werden auch in mehreren anderen [2.2]Paracyclophan-synthesen durchlaufen^[5, 8a, b], entstehen jedoch in allen Fällen aus cyclischen Vorstufen. Hier handelt es sich offenbar um das erste Beispiel für die Bildung eines Chinodimethans aus acyclischen Vorstufen durch 1,4-Cycloaddition.

[1] H. Hopf, *Angew. Chem.* 82, 703 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 732 (1970).

[2] Vgl. die Arbeiten von Bertrand et al. über Cycloadditionen an Vinylallen, z. B. M. Bertrand, J. Grimaldi u. B. Waegell, *Bull. Soc. Chim. France* 1971, 962.

[3] Berechnete und gefundene Elementaranalyse stimmen überein.

[4] D. J. Cram u. H. Steinberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 5691 (1951).

[5] D. T. Longone u. C. L. Warren, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 1507 (1962).

[6] D. J. Cram u. R. C. Helgeson, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 3515 (1966).

[7] D. J. Cram, R. H. Bauer, N. L. Allinger, R. A. Reeves, W. J. Wechter u. E. Heilbronner, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 5977 (1959).

[8] H. J. Reich u. D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 3517 (1969).

[8a] B. H. Smith: *Bridged Aromatic Compounds*. Academic Press, New York 1964;

[8b] G. W. Brown u. F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 7116 (1967).

[9] H. Hopf, *Chem. Ber.* 104, 1499 (1971).

[10] Der Strukturbeweis beruht auf IR-, NMR-, UV- und Massenspektrum sowie der Elementaranalyse.

Zur Darstellung von (4a) ist kein reines Biallenyl (1) erforderlich: Das bei der Dimerisierung von Propargylbromid erhaltene C₆H₆-Isomerengemisch^[9], das zu etwa 40% aus (1) besteht, kann direkt mit (2) umgesetzt werden, da die anderen C₆H₆-Kohlenwasserstoffe – in der Hauptsache 1,2-Hexadien-5-in (Propargyllallen) – unter den angegebenen Bedingungen nicht mit (2) reagieren. Damit wird diese Addition zu einer auch präparativ attraktiven Methode zur Darstellung von [2.2]Paracyclophanen.

Die Reduktion des Esters (4a) mit LiAlH₄/THF führt zum Tetraalkohol (4c)^[10], seine Verseifung (KOH/Methanol) zur Tetracarbonsäure (4d)^[10]. Diese cyclisiert beim Kochen mit Eisessig zum Anhydrid (4e)^[10] und geht beim Erhitzen mit Chinolin/Kupferpulver unter Decarboxylierung in den Stammkohlenwasserstoff (4b) über^[10].

Eingegangen am 13. Dezember 1971 [Z 598]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

Oxa[17]annulene^{[1]**}

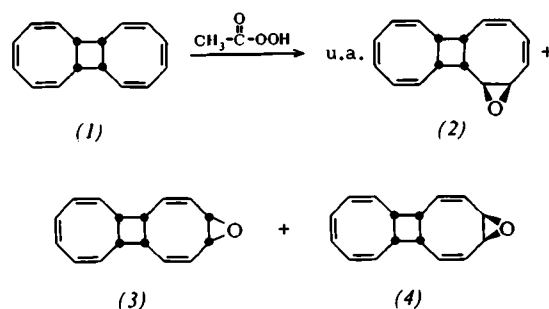
Von Gerhard Schröder, Günter Plinke und Jean F. M. Oth^[*]

Herrn Professor R. Criegee zum 70. Geburtstag gewidmet

Ersetzen wir in Annulenen eine Gruppierung —CH=CH— durch ein Heteroatom mit freiem Elektronenpaar, so kommen wir zu Heteroannulenen^[2]. So gesehen sind Furan und Pyrrol Oxa- bzw. Aza[5]annulene, Oxonine^[3] und Azonine^[4] Oxa- bzw. Aza[9]annulene.

Isoelektronisch mit dem aromatischen [18]Annulen^[5] sind Oxa[17]annulene. Bei diesen höhergliedrigen Heteroannulenen interessieren uns insbesondere zwei Fragen:

1. Welche π-Elektronenstruktur haben sie?
2. Sind Konfigurationsisomere isolierbar oder liegt eine schnelle wechselseitige Umwandlung von Konfigurationsisomeren vor, wie sie bei vielen höhergliedrigen carbocyclischen Annulenen beobachtet wird^[6]?



Ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von Oxa[17]annulenen ist dimeres Cyclooctatetraen (1) vom Fp = 53°C^[7]. Bei der Epoxidierung von (1) in Chloroform bei 30°C mit Peressigsäure entstehen neben Bisepoxiden ein asymmetrisches Epoxid (2) und zwei symmetrische Epoxide (3) und (4). Abtrennung und Reinigung von (2)–(4) erfolgt durch Säulenchromatographie (SiO₂; Pentan/Äther = 30:1) (siehe Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. G. Schröder und Dipl.-Chem. G. Plinke
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

Prof. Dr. J. F. M. Oth
Organisch-chemisches Institut der ETH Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Die Stellung des Epoxidringes relativ zu den Cyclobutylprotonen in (2)–(4) wurde durch paramagnetische Verschiebungseffekte einzelner Protonenresonanzsignale in Gegenwart von Europium-tris(tetramethylheptandionat) bestimmt^[8].

Tabelle 1. Daten der Verbindungen (2)–(4).

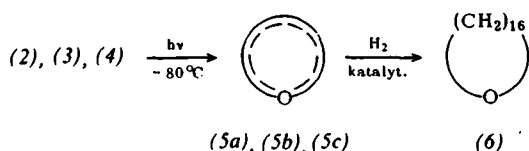
Verb. [9]	Ausb. (%) [a]	Fp (°C)	¹ H-NMR, τ in ppm [b]	UV λ in nm (ϵ) [c]
(2)	≈ 45	43–44	4.25 (10 H/m) 6.6 (5 H/m) 7.75 (1 H/m)	λ_{ab} 224 (7050) λ_{ab} 250 (2050)
(3)	≈ 3	88	4.3 (10 H/schmales m) 6.6 (6 H/schmales m)	λ_{ab} 249 (1800)
(4)	≈ 1	86–89	4.5 (10 H/m) 6.5 (2 H/m) 7.0 (4 H/m)	λ_{max} 250 (1600)

[a] Bezogen auf eingesetztes (1).

[b] 60-MHz-Spektrum, in CCl₄, mit TMS als innerem Standard.

[c] In Äther.

Die Photolyse der Epoxide (2)–(4) mit einer Niederdruck-UV-Lampe bei –80°C in Äther eröffnet einen Zugang zu den Oxa[17]annulenen (5a)–(5c). (5a), (5b)



und (5c) unterscheiden sich nur in der Sequenz und der individuellen Zahl von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen. Sie geben bei der katalytischen Hydrierung den gleichen farblosen, kristallinen monocyclischen Äther (6) (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Daten der Verbindungen (5a), (5c) und (6).

Verb. [9]	Ausb.	Fp (°C)	¹ H-NMR, τ in ppm	UV λ in nm (ϵ) [c]
(5a)	≈ 33% aus (2) ≈ 2% aus (4)	162 (Zers.)	2.5 (1 H/d; J = 12.5 Hz) 3.1–4.1 (10 H/m) 4.1–5.8 (5 H/m) [a]	λ_{max} 304 (34 000) λ_{max} 403 (6 500)
(5c)	≈ 1.5% aus (2) ≈ 2% aus (3) ≈ 40% aus (4)	160 (Zers.)	2.5 (2 H/zwei d; J = 6 bzw. 7 Hz) 3.0–4.0 (9 H/m) 4.4–5.5 (5 H/m) [a]	λ_{max} 315 (58 000) λ_{max} 407 (7 100)
(6)	≈ 80% aus (5)	20	6.7 (4 H/pseudo-t; J = 5 Hz) 8.7 (28 H/m) [b]	—

[a] 100-MHz-Spektrum, in CS₂/[D₈]-THF, bei –100°C, mit TMS als innerem Standard.

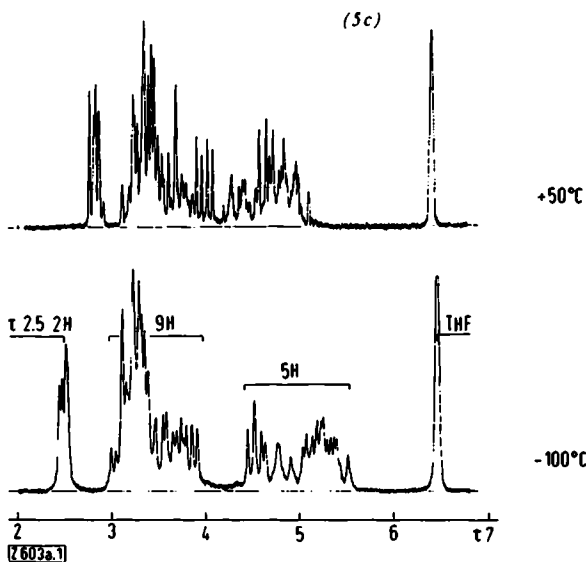
[b] 60-MHz-Spektrum, in CCl₄, bei 40°C, mit TMS als innerem Standard.

[c] In Äther.

Aus (2) bildet sich fast ausschließlich (5a), aus (4) praktisch reines (5c). (3) ergibt neben wenig (5c) ein durch Säulenchromatographie und Umkristallisation nicht trennbares Gemisch, dessen NMR-Spektrum außer allen Signalen von (5a) Absorptionsbanden zeigt, die wir (5b) zuschreiben. (5a), (5a)/(5b) und (5c) sind kristalline, rote Verbindungen, die durch Säulenchromatographie (SiO₂; Pentan/Äther = 30:1) und Umkristallisation gereinigt werden. Sie sind thermisch recht stabil (keine Veränderung beim Erwärmen auf 60°C, jedoch sehr sauerstoffempfindlich).

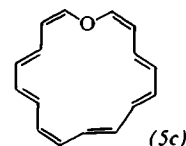
Die NMR-Spektren von (5a), (5a)/(5b) und (5c) sind sehr kompliziert und relativ schwach temperaturabhängig,

was eine gewisse konformative Beweglichkeit des Ringes widerspiegelt. Den NMR-Spektren entnehmen wir keine überzeugenden Hinweise auf ausgeprägte π -Elektronendelokalisation^[10]. Die vorliegenden spektroskopischen Daten gestatten keine sicheren Aussagen über die Konfigurationen der Oxa[17]annulene. Versuchsweise schlagen wir für (5c) die *cis,trans,trans,trans,cis,trans,trans,cis*-Konfiguration vor.



Kehren wir zu den eingangs gestellten Fragen zurück:

1. Die Oxa[17]annulene mit $(4n+2)$ π -Elektronen werden am besten als Polyolefine beschrieben.



2. Im Gegensatz zu carbocyclischen höhergliedrigen Annulenen^[6] sind Konfigurationsisomere isolierbar, die sich thermisch nicht ineinander überführen lassen. Durch das Licht einer Niederdruck-UV-Lampe kann bei +10°C lediglich (5a) teilweise zu (5c) isomerisiert werden. (5c) bleibt dagegen bei der Bestrahlung von –80 bis +10°C praktisch unverändert.

Eingegangen am 4. Januar 1972 [Z 603a]

[1] Annulene, 16. Mitteilung. – 15. Mitteilung: G. Schröder, U. Prange u. J. F. M. Oth, Chem. Ber. 105 (1972), im Druck.

[2] Die Korrelierung der Begriffe Heteroannulen/Annulen entspricht der von Heteroaromaten/Aromaten.

- [3] Siehe z. B. A. G. Anastassiou u. R. P. Cellura, *Chem. Commun.* 1969, 903; J. M. Holovka, R. R. Grabbe, P. D. Gardner, C. B. Strow, M. L. Hill u. T. V. van Aiken, *ibid.* 1969, 1204; S. Masamune, S. Takada u. R. T. Seidner, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 7769 (1969).
- [4] a) A. G. Anastassiou u. J. H. Gebrian, *Tetrahedron Lett.* 1970, 825; b) *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 4011 (1969); c) S. Masamune, K. Hojo u. S. Takada, *Chem. Commun.* 1969, 1204; d) A. G. Anastassiou, R. P. Cellura u. J. H. Gebrian, *ibid.* 1970, 375; e) A. G. Anastassiou, S. W. Eachus, R. P. Cellura u. J. H. Gebrian, *ibid.* 1970, 1133; f) K. Hojo u. S. Masamune, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6690 (1970).
- [5] Siehe z. B. E. P. Woo u. F. Sondheimer, *Tetrahedron* 26, 3933 (1970); G. Schröder, R. Neuberg u. J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* 84, 36 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 51 (1972).
- [6] Siehe z. B. J. F. M. Oth u. J.-M. Gilles, *Tetrahedron Lett.* 1968, 6259; G. Schröder, G. Kirsch u. J. F. M. Oth, *ibid.* 1969, 4575; R. C. Haddon, V. R. Haddon u. L. M. Jackman, *Fortschr. Chem. Forsch.* 16, 103 (1971); J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* 24, 573 (1971).
- [7] G. Schröder u. W. Martin, *Angew. Chem.* 78, 117 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 130 (1966), dort weitere Lit.
- [8] Eingehende Diskussion für (2) siehe M. R. Willcott, J. F. M. Oth, J. Thio, G. Plinke u. G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1579.
- [9] Die Verbindung ergab zufriedenstellende Werte bei der C,H-Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (osmometrisch oder massenspektrometrisch).
- [10] Inzwischen gelang es uns, durch Photolyse des Methylenadduktes von (1) Cycloheptadeca-octaen, $C_{17}H_{18}$, darzustellen. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten von $C_{17}H_{18}$ mit denen der Oxa[17]annulene läßt keine grundsätzlichen Unterschiede erkennen.

(2)–(4) erfolgen durch Trockensäulenchromatographie (SiO_2 ; Pentan/Äther=9:1) und Umkristallisation (aus Methanol) (Tabelle 1).

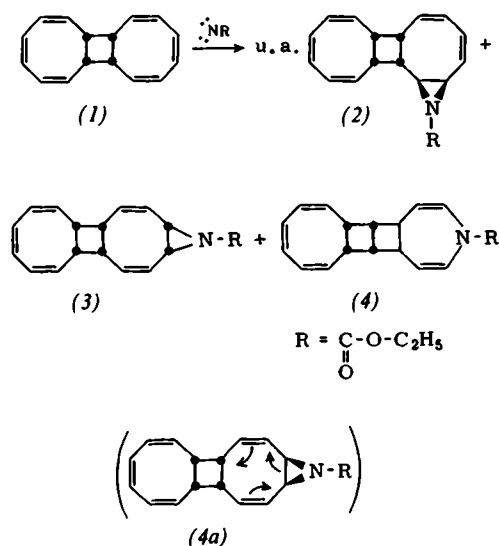


Tabelle 1. Daten der Verbindungen (2)–(4).

Verb. [5]	Ausb. (%) [a]	Fp (°C)	$^1\text{H-NMR}$, τ in ppm [b]	UV λ in nm (ε) [c]
(2)	≈ 20	64	3.80–4.65 (10 H/m) 5.92 (2 H/q; J = 7 Hz) 6.50–7.75 (5 H/m) 7.76 (1 H/m) 8.77 (3 H/t; J = 7 Hz)	λ_{sh} 230 (7200) λ_{sh} 260 (2100)
(3)	≈ 9	93	4.27 (10 H/schmales m) 5.90 (2 H/q; J = 7 Hz) 6.58 (4 H/AA'BB') 7.02 (2 H/s) 8.73 (3 H/t; J = 7 Hz)	λ_{sh} 262 (1900)
(4)	≈ 9	74	3.15 (2 H/d; J = 10 Hz) 4.10 (4 H/s); 4.27 (2 H's) 5.20 (2 H/pseudo-d; J = 10 Hz) 5.75 (2 H/q; J = 7 Hz) 6.47 (4 H/m); 7.63 (2 H/m) 8.65 (3 H/t; J = 7 Hz)	λ_{max} 230 (23000) λ_{sh} 265 (1900)

[a] Bezogen auf eingesetztes (1).

[b] 60-MHz-Spektrum, in CCl_4 , mit TMS als innerem Standard.

[c] In Cyclohexan.

Aza[17]annulene^{(1, 2)(**)}

Von Gerhard Schröder, Günter Heil, Herbert Röttele und Jean F. M. Oth⁽¹⁾

Herrn Professor R. Criegee zum 70. Geburtstag gewidmet

Aza[17]annulene sind aus den gleichen Gründen wie Oxa[17]annulene⁽¹⁾ von Interesse.

In Analogie zur Epoxidierung⁽¹⁾ gibt die Reaktion von (1) in CH_2Cl_2 bei 20°C mit N-Äthoxycarbonylnitren (aus N-p-Nitrobenzolsulfonyloxy-urethan und Triäthylamin⁽³⁾) ein asymmetrisches Addukt (2) und zwei symmetrische Addukte (3) und (4). Abtrennung und Reinigung von

Laut NMR-Spektrum ist (2) ein asymmetrisches Molekül, (3) und (4) sind symmetrische Moleküle. Die sterische Orientierung des Aziridinringes in (2) wird durch NMR-Spektrenvergleich mit dem analogen Epoxid⁽¹⁾ hergeleitet. Der Aziridinring in (3) kann sich nur in anti-Position zu den Cyclobutylprotonen befinden, da bei syn-Anordnung [(4a)] Cope-Umlagerung im Sinne der eingezeichneten Pfeile zu (4) eintritt. Nur so können wir die Bildung von (4) deuten. Diese Umlagerung hat einen Vorläufer: Das Addukt aus Cyclooctatetraen und N-Äthoxycarbonylnitren isomerisiert beim Erwärmen. Dabei entsteht durch Cope-Umlagerung N-Äthoxycarbonyl-4-aza-bicyclo[5.2.0]nona-2,5,8-trien⁽⁴⁾. Besonders auffallend sind im NMR-Spektrum von (4) das Dublett bei $\tau = 3.15$ und das Pseudodublett bei $\tau = 5.20$. Sie entsprechen in Habitus und chemischer Verschiebung den Signalen, die den zum Stickstoff α - und β -ständigen Protonen im N-Äthoxycarbonyl-4-aza-bicyclo[5.2.0]nonatrien⁽⁴⁾ zukommen.

Bei der Photolyse der Aziridine (2) und (3) mit einer Niederdruck-UV-Lampe bei -70°C in Äther entstehen die

[*] Prof. Dr. G. Schröder, Dr. G. Heil und Dr. H. Röttele
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

Prof. Dr. J. F. M. Oth
Organisch-chemisches Institut der ETH Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.