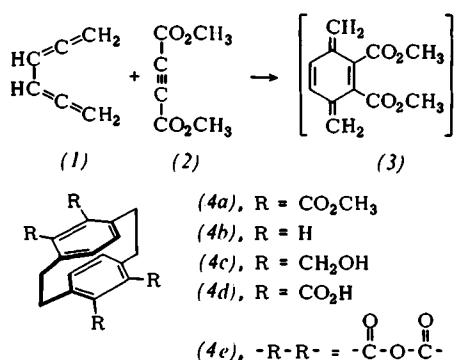


zol), stark glänzende, schuppenförmige Kristalle ($F_p = 213\text{--}215^\circ\text{C}$, uncorr., Ausbeute 32%), denen aufgrund der folgenden Daten die Struktur (4a) zukommt.

Laut Massenspektrum handelt es sich um ein Dimeres des 1:1-Addukts aus (1) und (2)^[13]. Im IR-Spektrum (KBr) erkennt man neben intensiven Banden bei 1724, 1264, 1127 und 1107 cm^{-1} ($-\text{CO}_2\text{CH}_3$) 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} ^[14, 51]. Das NMR-Spektrum [$(\text{CDCl}_3/\text{TMS}, \tau = 3.10(4\text{ H/s}), 6.15(12\text{ H/s})$ und 6.78 ppm (8 H/AA'BB'-M)] zeigt die für [2.2]Paracyclophansysteme typische Verschiebung der aromatischen Protonen zu höherem Feld [(4b): $\tau = 3.63$ (s) und 6.95 (s)^[67]]. Auch das bandenarme UV-Spektrum [$(\text{Äthanol}), \lambda_{\text{max}} = 302 (\epsilon = 2080)$ und 213 nm (42000)] spricht für die [2.2]Paracyclophanstruktur von (4a) [(4b): $\lambda_{\text{max}} = 302$ (160), 284 (250) und 224 nm (25000)^[14, 7]].

(4a) übersteht mehrstündigtes 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 Chinodimethan-Derivat (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. Waegele, 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 C_6H_6 -Isomerengemisch^[9], das zu etwa 40% aus (1) besteht, kann direkt mit (2) umgesetzt werden, da die anderen C_6H_6 -Kohlenwasserstoffe – in der Hauptsache 1,2-Hexadien-5-in (Propargylallen) – 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 $\text{LiAlH}_4/\text{THF}$ führt zum Tetraalkohol (4c)^[10], seine Verseifung ($\text{KOH}/\text{Methanol}$) 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.

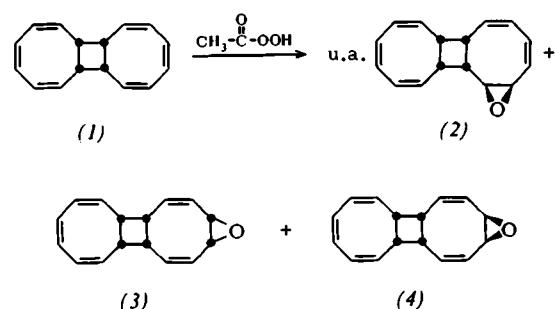
Oxa[17]annulene^{[11] (***)}

Von Gerhard Schröder, Günter Plinke und Jean F. M. Oth^[1]
Herrn Professor R. Criegee zum 70. Geburtstag gewidmet

ersetzen wir in Annulen einen Gruppierung $-\text{CH}=\text{CH}-$ durch ein Heteroatom mit freiem Elektronenpaar, so kommen wir zu Heteroannulen^[2]. So gesehen sind Furan und Pyrrol Oxa- bzw. Aza[5]annulene, Oxonine^[3] und Azonine^[4] Oxa- bzw. Aza[9]annulene.

Isolelektronisch mit dem aromatischen [18]Annulen^[5] sind Oxa[17]annulene. Bei diesen höhergliedrigen Heteroannulen 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 Annulen beobachtet wird^[6]?



Ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Darstellung von Oxa[17]annulenen ist dimeres Cyclooctatetraen (1) vom $F_p = 53^\circ\text{C}$ ^[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 (SiO_2 ; 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^[19].

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

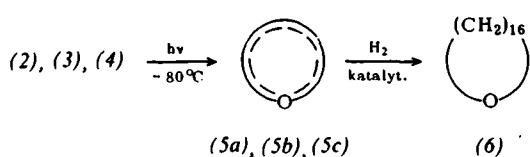
Verb. [9]	Ausb. (%) [a]	Fp (°C)	$^1\text{H-NMR}$, τ in ppm [b]	UV λ in nm (ϵ) [c]
(2)	≈ 45	43–44	4.25 (10 H/m) 6.6 (5 H/m) 7.75 (1 H/m)	$\lambda_{sh} 224$ (7050) $\lambda_{sh} 250$ (2050)
(3)	≈ 3	88	4.3 (10 H/schmales m) 6.6 (6 H/schmales m)	$\lambda_{sh} 249$ (1800)
(4)	≈ 1	86–89	4.5 (10 H/m) 6.5 (2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

[a] Bezogen auf eingesetztes (I).

[b] 60-MHz-Spektrum, in CCl_4 , 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)	$^1\text{H-NMR}$, τ in ppm	UV λ in nm (ϵ) [c]
(5a)	$\approx 33\%$ aus (2)	162	2.5 (1H/d; $J = 12.5$ Hz)	λ_{\max} 304 (34000)
	$\approx 2\%$ aus (4)	(Zers.)	3.1–4.1 (10H/m) 4.1–5.8 (5H/m) [a]	λ_{\max} 403 (6500)
(5c)	$\approx 1.5\%$ aus (2)	160	2.5 (2H/zwei d; $J = 6$ bzw. 7 Hz)	λ_{\max} 315 (58000)
	$\approx 2\%$ aus (3)	(Zers.)	3.0–4.0 (9H/m)	λ_{\max} 407 (7100)
	$\approx 40\%$ aus (4)		4.4–5.5 (5H/m) [a]	
(6)	$\approx 80\%$ aus (5)	20	6.7 (4H/pseudo-t; $J = 5$ Hz) 8.7 (28H/m) [b]	—

[a] 100-MHz-Spektrum, in CS_2 /[D₈]-THF, bei -100°C, mit TMS als innerem Standard.

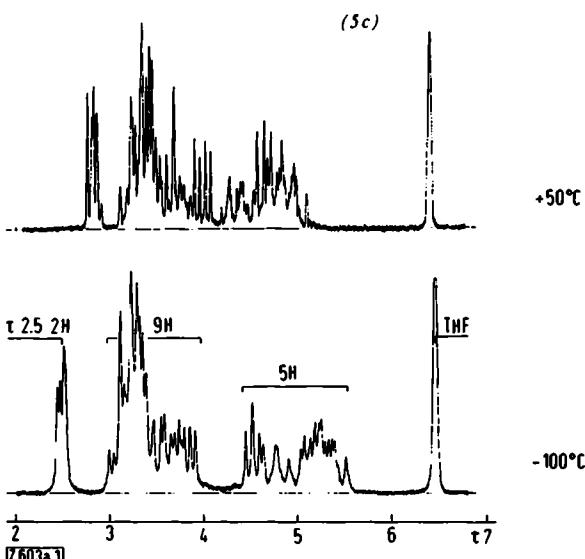
[b] 60-MHz-Spektrum, in CCl_4 , bei 40°C, mit TMS als innerem Standard.

[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 (SiO_2 ; Pentan/Äther = 30:1) und Umkristallisation gereinigt werden. Sie sind thermisch recht stabil (keine Veränderung beim Erwärmen auf 60°C, jedoch sehr sauerstoffsensibel).

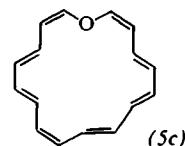
Die NMR-Spektren von (5a), (5a)/(5b) und (5c) sind sehr kompliziert und relativ schwach temperaturabhängig,

was eine gewisse konformative Beweglichkeit des Ringes widerspiegelt. Den NMR-Spektren entnehmen wir keine überzeugenden Hinweise auf ausgeprägte π -Elektronen-delokalisation^[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 $(4n + 2)\pi$ -Elektronen werden am besten als Polyolefine beschrieben.



2. Im Gegensatz zu carbocyclischen höhergliedrigen Annelaten^[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 Korrelation der Begriffe Heteroannulen/Annulen entspricht der von Heteroaromatnen/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 Auken, ibid. 1969, 1522; 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]anulene lässt keine grundsätzlichen Unterschiede erkennen.

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

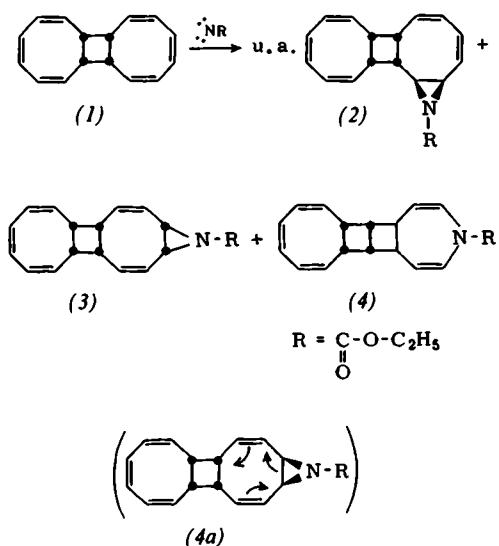


Tabelle 1. Daten der Verbindungen (2)–(4).

Verb. [5]	Ausb. (%) [a]	Fp (°C)	¹ 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 CH₂Cl₂ 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-Spektrervergleich 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. Röttle
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.