

(5), X = ClO₄:

290 (14000/Sch), 308 (35000/Sch), 321 (75000/Max.), 332 (43600/Min.), 340 (51500/Sch), 353 (90500/Max.), 375 (36600/Min.), 376 (36700/Max.), 387 (28800/Min.), 393 (30600/Max.), ca. 450 (ca. 750/flaches Min.), ca. 500 (ca. 1000/flaches Max.) nm in CF₃COOH

1.34/2.79/5.47 (3s/im Int.-Verh. 6:2:1); zusätzliches m um 1.6 ppm (ca. 10% Fremdkomponente) in CF₃COOH

Schema 1. Das Schema gibt von den spektroskopischen Daten der Reihe nach λ_{\max} -Werte (ϵ in Klammern), ausgewählte Banden des IR-Spektrums, die Signale des Protonenresonanzspektrums (δ -Werte bezogen auf $\delta(\text{TMS}) = 0$ ppm) und ausgewählte Signale des Massenspektrums. Mit Ausnahme von (2b) und (5) sind alle formulierten Verbindungen in einheitlicher kristalliner Form mit korrekten Analysenwerten isoliert worden. Eine detaillierte Beschreibung der Experimente findet sich in [4].

sonanzspektrum durchsichtig illustriert, in welchem sich vier Prototypen als Singulets im Intensitätsverhältnis 2:5:6:24 kundtun. Bei der Hintertitration mit Tetramethylammoniumhydroxid in Methylcellosolve-Wasser (4:1 w/w) verhält sich das Corphinium-Ion (4) entsprechend einem scheinbaren pK_{MCS} -Wert^[7] von ca. 7.3 ungefähr einer Carbonsäure vergleichbar^[8]. Behandlung von (4a) mit Nickelacetat in siedendem Acetonitril führt zu dem als Perchlorat kristallisierbaren Nickel-Komplex (3b), und mit Kobalt(III)-chlorid^[9] in Gegenwart von Natriumacetat in Methanol bei 50°C läßt sich nach Aufarbeitung im Kontakt mit Luft und Cyanid-Ionen der Dicyano-kobalt(III)-corphin-Komplex (3d) gewinnen^[10].

Die Komplexe (3a) und (3c) sowie das metallfreie Corphinium-Ion (4) liegen in Trifluoressigsäure als *N,N'*-diprotonierte Derivate des höhersymmetrischen (*trans-cis*)-4-1,5,9,13-Tetra-aza-[16]annulensystems (5) vor; dies zeigen die in Trifluoressigsäure zu drei Singulets degenerierten Protonenresonanzspektren^[11] im Verein mit den entsprechenden Elektronenspektren, welche eindeutig das Vorliegen eines nichtcorrinoiden Chromophors in Trifluoressigsäure beweisen [vgl. Daten von (5) im Schema 1]. Die Signale der Vinyl- und Methylenprotonen des *doppelt* positiv geladenen Tetra-azaannulensystems (5) liegen bei deutlich *höherem* Feld als die entsprechenden Signalgruppen des *einfach* positiv geladenen Corphinium-Ions (4)^[12]; die Interpretation dieser Erscheinung als Effekt eines paramagnetischen Ringstroms^[13] im pericyclisch-konjugierten 4n- π -System (5) bedeutet eine spezifische Stütze für die vorgenommene Konstitutionszuordnung.

Neue experimentelle Befunde^[14] zum Problem der Biosynthese von Vitamin B₁₂ lassen heute die früher^[2] in Betracht gezogene Möglichkeit einer biosynthetischen Rolle des Corphin-Ligandensystems als wenig wahrscheinlich erscheinen. Dagegen interessiert der hier erstmals beschriebene, aus Corphin-Derivaten zugängliche Verbindungstyp (5) als porphinoide Vertreter der Reihe der Heteroanaloge von carbocyclischen Annulensystemen^[15].

Eingegangen am 10. Juli 1973 [Z 889c]

[1] A. Fischli u. A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 79, 865 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 866 (1967); A. Eschenmoser, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 24, 366 (1970); H.-J. Wild, Dissertation, ETH Zürich 1972.

[2] A. P. Johnson, P. Wehrli, R. Fletcher u. A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 80, 622 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 623 (1968).

[3] Ein Zink(II)-octaäthyl-phenyl-hexahydroxy-corphin-Derivat ist von H. H. Inhoffen und N. Müller (Tetrahedron Lett. 1969, 3209) beschrieben worden.

[4] Vgl. P. M. Müller, Dissertation, ETH Zürich 1973.

[5] E. Görschi, W. Hunkeler, H. J. Wild, P. Schneider, W. Fuhrer, J. Gleason u. A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 85, 950 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, Nr. 11 (1973).

[6] Die Ausbeuten an den in [2] als (6) und (8) bezeichneten Palladiumkomplexen sind seither wesentlich verbessert worden; (8) ist aus dem *trans*-Vorläuferkomplex (6) in rund 60% Ausbeute zugänglich, und (6) läßt sich in 85% Ausb. durch lichtinduzierte Isomerisierung des entsprechenden *cis*-Komplexes [(5) in [2]] gewinnen; Details vgl. [4].

[7] Vgl. W. Simon, *Helv. Chim. Acta* 41, 1835 (1958).

[8] Die Deprotonierung führt nach dem UV-Spektrum vermutlich zu einem Gemisch von peripher CH-deprotonierten, sehr schwer löslichen und deshalb nicht weiter untersuchten Neutralprodukten.

[9] Vgl. R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* 25, 283 (1971).

[10] Die Eigenschaften der Komplexe (3b) und (3d) sind in [4] detailliert beschrieben.

[11] Über den völligen Austausch der Methylenprotonen durch Deuterium in Deuteriotrifluoressigsäure beim Palladiumkomplex (3c) vgl. [2].

[12] Gleiches gilt für die Komplexe (3a) [4] und (3c) [2] in CF₃COOH. Das System (5) ist in reiner Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur zumindest während Stunden stabil; bei Zugabe von stärkeren Säuren wie Schwefelsäure oder Perchlorsäure tritt jedoch eine Umwandlung (vermutlich Tautomerisierung) ein, deren Interpretation weiterer Untersuchungen bedarf.

[13] J. A. Pople u. K. G. Untch, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 4811 (1966); vgl. F. Sondheimer, *Accounts Chem. Res.* 5, 81 (1972); J. F. M. Oth u. J.-M. Gilles, *Tetrahedron Lett.* 1968, 6259.

[14] C. E. Brown, J. J. Katz u. D. Shemin, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 69, 2585 (1972); A. I. Scott, C. A. Townsend, K. Okada, M. Kajiura, P. J. Whitman u. R. J. Cushley, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8267, 8269 (1972).

[15] Ein porphinoide Hexa-aza-Analogon des [16]Annulens haben R. Scheffold und J. Löliger dargestellt (persönliche Mitteilung R. Scheffold; vgl. P. Löliger, Dissertation, Freiburg (Schweiz) 1971).

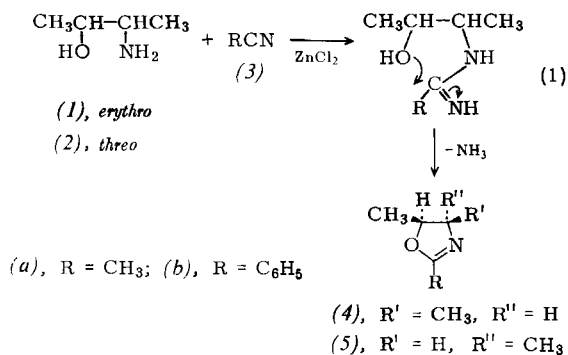
Stereochemie der Synthese von 2-Oxazolinen aus β -Aminoalkoholen und Nitrilen

Von Ronald A. Wohl^[*]

Witte und Seeliger teilten kürzlich eine bequeme Synthese von 2-Oxazolinen aus β -Aminoalkoholen und Nitrilen in Gegenwart einer Lewisäure wie Zinkacetat oder Zinkchlorid als Katalysator mit^[1,2]. Wir interessierten uns im Zusammenhang mit anderen Arbeiten über 2-Oxazoline^[3] für die Stereochemie dieser Reaktion.

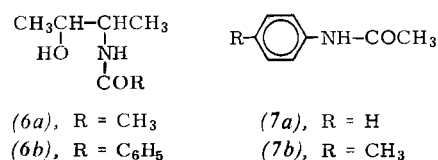
erythro-3-Amino-2-butanol (1) ergab mit Acetonitril (3a) oder Benzonitril (3b) in Gegenwart von ZnCl₂ ausschließlich die *cis*-2-Oxazoline (4a) bzw. (4b). *threo*-3-Amino-2-butanol setzte sich entsprechend ausschließlich zu den *trans*-2-Oxazolin (5a) bzw. (5b) um. Die Reinheit der Produkte wurde durch Vergleich ihrer IR- und NMR-Spektren sowie ihrer Gaschromatogramme mit denen authentischer Verbindungen ermittelt^[3]. Der Reaktionsverlauf läßt

[*] Dr. R. A. Wohl
School of Chemistry, Rutgers University
New Brunswick, N. J. 08903 (USA)



sich demnach im Einklang mit der beobachteten Retention der Konfiguration wie in Gl. (1) formulieren.

Wir haben versucht, die Nitrile durch Amide zu ersetzen. *threo*-3-Amino-2-butanol (2) ergab mit Acetamid oder Benzamid in Gegenwart von 0.04 Äquiv. ZnCl₂ in guter Ausbeute die *trans*-2-Oxazoline (5a) bzw. (5b). Diese Reaktion verläuft wahrscheinlich über das Amid (6). Die Umsetzung von *erythro*-3-Amino-2-butanol (1) führte unter diesen Bedingungen allerdings nicht zu den *cis*-Oxazolinen (4), sondern blieb auf der Stufe des Amids (6) stehen.



Dieses unterschiedliche Verhalten des *erythro*- und *threo*-Aminoalkohols (1) bzw. (2) spiegelt die starke sterische Spannung beim Ringschluß zum *cis*-2-Oxazolin (4) wider, in dem die beiden benachbarten Methylgruppen verdeckt angeordnet sind. Die sehr unterschiedliche Leichtigkeit des Ringschlusses von *N*-(2-Hydroxyalkyl)amiden zu 2-Oxazolinen wurde mehrfach beschrieben^[2].

Da ZnCl₂ die *N*-Acylierung der Aminoalkohole (1) und (2) mit Acetamid zu (6a) zu katalysieren schien, untersuchten wir die Reaktion von Anilin und *p*-Toluidin mit Acetamid zu den Amiden (7a) bzw. (7b) und Ammoniak. ZnCl₂ zeigt dabei eine ausgeprägte katalytische Wirkung, d.h. Acetamid ist in Gegenwart von ZnCl₂ ein weitaus besseres Acylierungsreagens. Ein ähnlicher Effekt ist von BF₃ bekannt^[4].

Eingegangen am 30. Juli 1973 [Z 903]

[1] H. Witte u. W. Seeliger, Angew. Chem. 84, 343 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 287 (1972).

[2] Neuere Übersicht über 2-Oxazolin-Chemie s. J. A. Frump, Chem. Rev. 71, 483 (1971).

[3] R. A. Wohl u. J. Canine, J. Org. Chem. 38, 1787 (1973).

[4] F. J. Sowa u. J. A. Nieuwland, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1202 (1937).

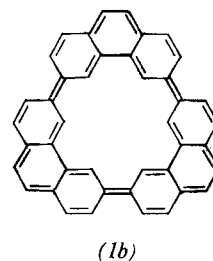
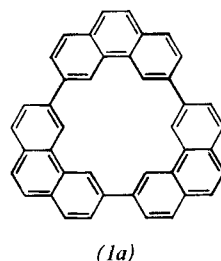
Cyclooctadeca[*cdefg*]phenanthren („[18]Annuleno[*cdefg*]phenanthren“)^[1]

Von Ute Meissner, Bernd Meissner und
 Heinz A. Staab^[*]

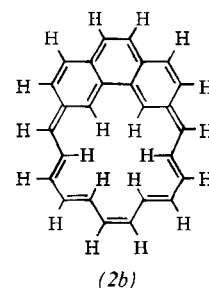
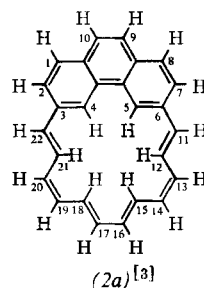
Bei 3,3':6',3'':6'',6-Triphenanthrylen (1) tritt die entsprechend (1a) ↔ (1b) formulierbare Annulen-Konjugation

[*] Dr. U. Meissner, Dr. B. Meissner und Prof. Dr. H. A. Staab
 Institut für Organische Chemie der Universität
 69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

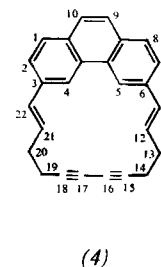
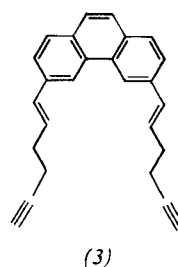
gegenüber der π -Wechselwirkung innerhalb der Phenanthren-Untereinheiten völlig zurück: Das ¹H-NMR-Spektrum läßt keinen diamagnetischen Ringstrom im makrocyclischen System erkennen, sondern ist mit dem Vorliegen dreier weitgehend ungestörter Phenanthren-Einheiten im Einklang^[2].



Zur Frage der Unterbindung oder Störung des Annulen-Charakters durch Kondensation mit benzoiden Systemen interessierte uns Cyclooctadeca[*cdefg*]phenanthren (2), bei dem die Annulen-Konjugation nur mit einer benzoiden Phenanthren-Einheit in Konkurrenz steht.



Für die (2)-Synthese wurde 3,6-Dimethylphenanthren aus 4,4'-Dimethyl-*trans*-stilben (Hg-Hochdrucklampe, 0.01 M Lösung in Cyclohexan/Benzol 5:1, Jod, 61% Ausb.) oder aus 2-(*p*-Tolyl)äthylmagnesiumbromid und 4-Methylcyclohexanon über 4-Methyl-1-[2-(*p*-tolyl)äthyl]cyclohexanol^[4] und 3,6-Dimethyl-1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydrophenanthren (Ges.-Ausb. 25%) dargestellt. Nach Überführung in 3,6-Bis(brommethyl)phenanthren^[4] (NBS/CCl₄, 57% Ausb.) und 3,6-Bis(triphenylphosphoniomethyl)phenanthren-dibromid^[4] (Triphenylphosphan/Acetonitril, 80% Ausb.) erhielt man durch doppelte Wittig-Reaktion mit 4-Pentinal^[5] 3,6-Bis(1-hexen-5-ynyl)phenanthren (3) (45% Ausb.)^[4], das mit Kupfer(II)-acetat in Dimethylformamid zum 18-gliedrigen Ringsystem (4)^[4] cyclisiert wurde (50% Ausb.). Isomerisierung mit Kalium-tert.-butanolat in tert.-Butanol/Benzol ergab (2)^[4] als rote Kristalle (aus Cyclohexan, Zers. oberhalb 200°C) in 48% Ausbeute.



Das ¹H-NMR-Spektrum von (2) enthält die folgenden Absorptionen (220 MHz, CS₂)^[6]: $\tau = 1.87$ und 2.15 (AB-Sy-