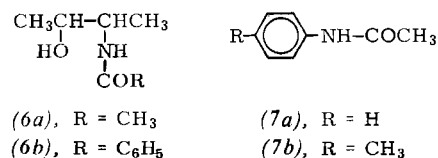


sich demnach im Einklang mit der beobachteten Retention der Konfiguration wie in Gl. (1) formulieren.

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).

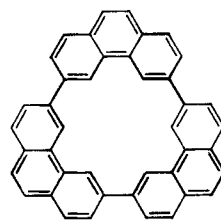
Cyclooctadeca[*cdefg*]phenanthren („[18]Annuleno[*cdefg*]phenanthren“)^[1]

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

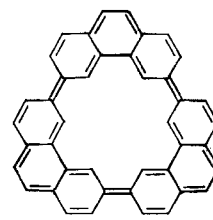
Bei 3,3':6',3'':6'',6-Triphenanthrylen (1) tritt die entsprechend (1a) ↔ (1b) formulierbare Annulen-Konjugation

[*] 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].

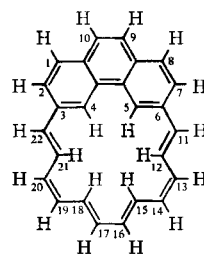


(1a)

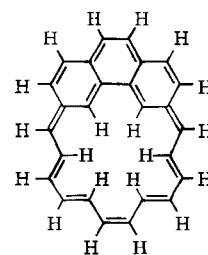


(1b)

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.

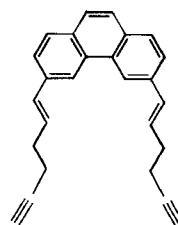


(2a)^[3]

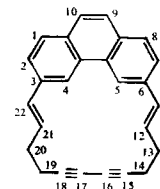


(2b)

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.



(3)



(4)

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

stem, $J_{AB} = 8 \text{ Hz}$, 1-H, 8-H und 2-H, 7-H), 1.94 (s, 9-H, 10-H), 2.57 (d, $J = 16 \text{ Hz}$, 11-H, 22-H), 2.87–3.09 (m, 6 äußere H), 3.21 (br. s, 4-H, 5-H), 4.50 (~dd, $J = 16 \text{ Hz}$, 12-H, 21-H), 4.78 (m, 15-H, 18-H).

Dieses Spektrum ist aus folgenden Gründen bemerkenswert: Die Signale lassen sich nicht nach „aromatischen“ und „olefinischen“ Protonen einteilen, sondern es sind die Signale aller inneren Protonen nach höherer Feldstärke und die aller äußeren Protonen nach niedrigerer Feldstärke verschoben. Diese auf einen diamagnetischen Ringstrom im makrocyclischen System hinweisende Beobachtung wird bei einem Vergleich mit den entsprechenden ^1H -NMR-Absorptionen der nicht cyclisch-konjugierten Vorstufe (4) besonders deutlich^[7] (Abb. 1).

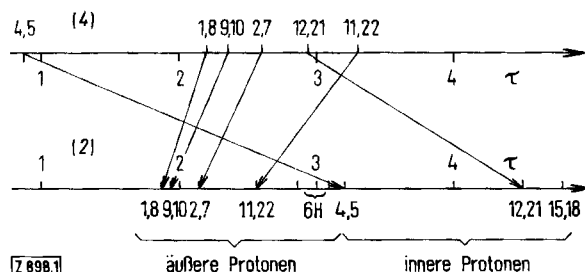
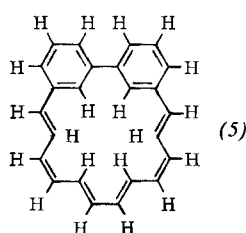


Abb. 1. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von (4) und (2).

Auffallend ist die entgegengesetzte Verschiebung der Signale der benachbarten Protonenpaare 11-H, 22-H und 12-H, 21-H in α - bzw. β -Stellung zur Phenanthren-Einheit und vor allem die starke Verschiebung des Signals von 4-H, 5-H über alle äußeren Protonen – auch des „olefinischen“ Molekülteils – hinaus nach höherer Feldstärke, während diese Protonen bei Phenanthrenen einschließlich des makrocyclischen (1)^[2] sonst gerade bei niedrigster Feldstärke absorbieren.

Wegen der Bedeutung dieses Befundes wurde die Zuordnung der beiden 2H-Singulets bei $\tau = 1.94$ und 3.21 zu 9-H, 10-H bzw. 4-H, 5-H durch die Synthese eines in 9,10-Stellung deuterierten (2) überprüft: 4,4'-Dimethyltolan wurde katalytisch ($\text{Pd}/\text{BaSO}_4 + \text{Pyridin}$, Essigester) zu α,β -Dideuteriostilben deuteriert; photochemische Cyclodehydrierung ergab 9,10-Dideuterio-3,6-dimethylphenanthren, das nach der für (2) angegebenen Reaktionsfolge in das in 9,10-Stellung selektiv deuterierte (2) überführt wurde. Das Signal bei $\tau = 1.94$ tritt nicht auf, womit die Zuordnung des Singulets bei $\tau = 3.21$ zu 4-H, 5-H bewiesen ist.

Von (2) unterscheidet sich Dibenzo[ab,de]cyclooctadecen (5) dadurch, daß hier wegen der *m*-Verknüpfung der beiden Benzolringe eine durchlaufende cyclische Konjugation nicht möglich ist. Die Synthese von (5), ausgehend von 3,3'-Dimethylbiphenyl über 3,3'-Bis(1-hexen-5-ynyl)biphenyl, erfolgte analog der (2)-Synthese. (5)^[4] bildet dunkelrote, extrem luftempfindliche Kristalle ($\text{Fp} = 160^\circ\text{C}$, Zers.). Das ^1H -NMR-Spektrum (CS_2 , 100 MHz) entspricht dem Vorliegen eines aromatischen und eines olefinischen Molekülteils. Vor allem tritt bei (5) die Absorption der beiden



inneren aromatischen Protonen, die 4-H, 5-H von (2) entsprechen, bei niedrigster Feldstärke ($\tau = 1.56$) auf. Da die geometrischen Verhältnisse innerhalb des achtzehngliedrigen Rings bei (2) und (5) ähnlich sind, ist dadurch auszuschließen, daß die starke Abschirmung von 4-H, 5-H in (2) durch lokale Anisotropieeffekte der Doppelbindungen zustandekommt. Nimmt man die Induktion eines diamagnetischen Ringstroms als Aromatizitätskriterium an, so folgt daraus, daß das makrocyclische System von (2) im Gegensatz zu (1) und (5) eine annulenoide Aromatizität aufweist. Der Vergleich mit der sehr viel stärkeren Abschirmung der inneren Protonen im monocyclischen [18]Annulen zeigt jedoch, daß der Annulen-Charakter bei (2) durch die Kondensation mit dem Phenanthren-System beträchtlich abgeschwächt ist und daß also ein Grenzfall von benzoider und nicht-benzoider Aromatizität vorliegt.

Eingegangen am 26. Juli 1973 [Z 898]

[1] Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, 21. Mitteilung. – 20. Mitteilung: H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner u. A. Nissen, Chem. Ber. 104, 1159 (1971).

[2] H. A. Staab, H. Bräunling u. K. Schneider, Chem. Ber. 101, 879 (1968).

[3] Zur Erleichterung der Diskussion ihrer ^1H -NMR-Spektren wurden die C-Atome des Phenanthren-Teils von (2) und (4) wie bei Phenanthrenen numeriert.

[4] Für diese Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen und Molekulargewichte erhalten; die spektroskopischen Daten sind mit den angenommenen Strukturen im Einklang.

[5] F. Bohlmann u. R. Miethe, Chem. Ber. 100, 3861 (1967).

[6] Wir danken Herrn Dr. W. Brügel, BASF Ludwigshafen, für die Aufnahme dieses Spektrums.

[7] Bei diesem Vergleich ist allerdings zu berücksichtigen, daß 12-H, 21-H und in geringerem Maße auch 4-H, 5-H unter dem entschirmenden Anisotropieeinfluß der Diacetylen-Gruppierung stehen, der aber diese Signale nicht um mehr als 0.5 ppm nach niedrigerer Feldstärke verschiebt, wie aus dem Spektrum von (3) hervorgeht.

Synthese von Carbonylisen-Komplexen des Pentalens und seiner Derivate

Von Wolf Weidemüller und Klaus Hafner^[*]

Pentalen (1) und seine methylierten Derivate zeichnen sich – gleich dem Cyclobutadien^[1] – durch eine extreme Dimerisierungstendenz, selbst bei -100°C , aus^[2,3]. Als einziges Alkyl-Derivat konnte bisher nur das aus sterischen Gründen nicht mehr zur Dimerisation befähigte 1,3,5-Tert.-butyl-pentalen isoliert werden^[4]. Einige dimere Pentalene ließen sich durch Photolyse in einer Matrix bei -196°C in die entsprechenden, UV-spektroskopisch nachweisbaren Monomeren überführen^[3].

Wir fanden nun, daß die Spaltung des Pentalen-Dimeren (2) auch unter dem Einfluß von Übergangsmetallen gelingt. Durch Umsetzung von (2)^[5] mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei 50°C (in Methylcyclohexan unter Kohlenmonoxid im verschlossenen Reaktionsgefäß) gewinnt man den Pentalen-pentacarbonyldieisen-Komplex (3) als bei Raumtemperatur unter N_2 beständige, braungelbe Kristalle^[6] [Ausb. 9%, Zers.-P. = 140°C ; 100-MHz- ^1H -NMR (C_6D_6): A_2B -System bei $\tau = 4.54$ (t, $J = 2.5 \text{ Hz}$, 2-H, 5-H) und $\tau = 6.77$ (d, $J = 2.5$, 1-H, 3-H, 4-H, 6-H); IR (KBr): 2030, 1985, 1945 cm^{-1} (endständiges CO), 1750 cm^{-1} (Brücken-CO)]. Analog läßt sich ein entsprechender Komplex des 1,3-Dimethyl-pentalens aus dessen Dimeren^[3] als grüne Kristalle vom $\text{Fp} = 136^\circ\text{C}$ in 21-proz. Ausbeute darstellen [100-

[*] Dipl.-Chem. W. Weidemüller und Prof. Dr. K. Hafner
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2