

Die Kronenether (1) und (2) zeigen ebenso wie die Vorstufen (3) bis (6) temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren (Tabelle 1). Besonders stark temperaturabhängig sind die Resonanzsignale der Bullvalenprotonen und im Fall von (1), (2) und (6) zusätzlich die der Protonen der am Bullvalensystem plazierten Methylengruppen. Im Gegensatz zu allen anderen Substituenten zeigt die CH₂OH-, CH₂OCH₃- sowie CH₂OAc-Gruppe, wenn sie der einzige Substituent des Bullvalens ist, keine Präferenz für bestimmte Positionen^[7]. Dieser Befund, die nach Modellbetrachtungen hinreichende Ringgröße für den makrocyclischen Teil in (1) und (2) sowie die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren sind überzeugend genug, um (1) und (2) als „atmende“, ihre Ringgrößen in bestimmten Grenzen variierende Kronenether bezeichnen zu können^[8].

Ein Studium der temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren von (1) und (2) in Gegenwart von Alkalimetallionen bietet sich an. Wir vermuten, daß insbesondere (2) befähigt ist, sich an verschiedenen großen Kationen zu adaptieren.

Eingegangen am 29. Dezember 1978 [Z 180a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

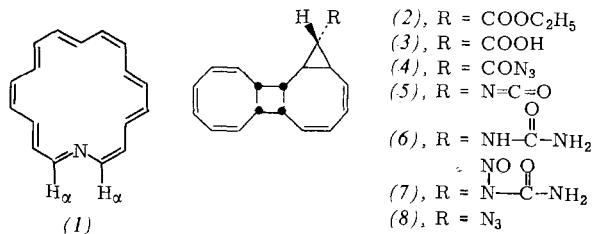
- [1] W. von E. Doering, W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).
- [2] Erste Hinweise auf die zu erwartenden Eigenschaften von Makrocyclen mit anellierte Bullvalengruppierung siehe J. F. M. Oth, R. Merényi, H. Rötteler, G. Schröder, Chem. Ber. 100, 3538 (1967).
- [3] G. Schröder, J. F. M. Oth, Angew. Chem. 79, 458 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 414 (1967).
- [4] C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 2495 (1967); siehe z. B. D. J. Cram, J. M. Cram, Acc. Chem. Res. 11, 8 (1978); D. A. Laidler, J. F. Stoddart, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 481; W. Hain, R. Lehnert, H. Rötteler, G. Schröder, Tetrahedron Lett. 1978, 625.
- [5] J. F. M. Oth, R. Merényi, G. Engel, G. Schröder, Tetrahedron Lett. 1966, 3377.
- [6] L. A. Paquette, G. H. Birnberg, J. Org. Chem. 40, 1709 (1975).
- [7] G. Schröder, H. Focke, J. F. M. Oth, Tetrahedron Lett. 1975, 2403. Unsere Begründung lautet: Der induktive Effekt dieser drei Gruppen ist von Null wenig verschieden und damit ähnlich wie bei Wasserstoff.
- [8] In diesem Zusammenhang sei auf den relativ schnellen Mischungsprozeß der Protonenresonanzsignale des Bullvaleniccarbonsäureanhydrids verwiesen. Aufgrund der Ringgröße des Anhydridrings kommen für den Austauschprozeß nur 1,2- und keine 1,3- oder 1,4-Positionsisomere in Frage; E. Vogel, W. Grimm, W. Meckel, H. J. Riebel, J. F. M. Oth, Angew. Chem. 78, 599 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 590 (1966).

Aza[18]annulene^[**]

Von Walter Gilb und Gerhard Schröder^[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Höhergliedrige, monocyclische Vinyloge des Pyridins mit (4n+2) π -Elektronen waren bisher unbekannt. Man darf jedoch erwarten, daß der Gültigkeitsbereich der Hückel-Regel – wie bereits früher vermutet^[1] – bei diesen Verbindungen und bei den carbocyclischen Annulen ungefähr übereinstimmt.



[*] Prof. Dr. G. Schröder, Dipl.-Chem. W. Gilb
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willystätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe 1
[**] Diese Arbeit wurde von der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt.

Kürzlich beschrieben Vogel et al.^[2], Helmkamp et al.^[3a] sowie Muchowski et al.^[3b] überbrückte Aza[10]annulene. Wir berichten nun über Synthese und Eigenschaften des Aza[18]-annulens (1). Schlüsselschritt ist die Photolyse des tetracyclischen Azids (8).

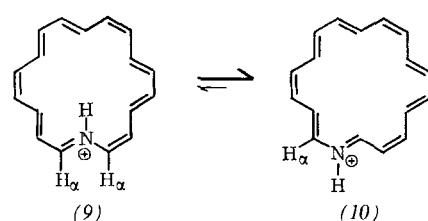
Mit Diazoessigester in Gegenwart von Kupferpulver bilden sich aus dem 2:2-Dimer des Cyclooctatetraens vier isomere Monoaddukte, von denen (2) das Hauptprodukt ist^[4]. Die Carbonsäure (3)^[4] wird zuerst mit Triethylamin und Chlorameisensäure-ethylester, anschließend mit wäßriger Natriumazidlösung zum Säureazid (4) umgesetzt (95%). Ihre Umwandlung in das Azid (8) gelingt analog der Synthese von Cyclopropylazid aus Cyclopropancarbonsäureazid^[5]. 2 h Erhitzen von (4) in Benzol führt zum Isocyanat (5) (96%), das über das Harnstoffderivat (6) (94%, Etherlösung und NH₃) in den N-Nitrosoharnstoff (7) (nicht isoliert, mit N₂O₄ in Ether) umgewandelt wird. Nach der Reaktion von (7) in Methanol mit Lithiumazid und Säulenchromatographie (SiO₂, Pentan/Ether = 19:1) wird (8) als farbloses Öl isoliert [25% bezogen auf (6)].

Bestrahlung von (8) bei -80°C in Pentan (5 · 10⁻⁴ M) mit einer Hg-Niederdrucklampe liefert nach dem Einengen der Pentanphase und Säulenchromatographie (SiO₂, Pentan/Ether = 19:1) des flüssigen Rückstandes kristallines, schwarz-grünes Aza[18]annulen (1) (28%) (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (1), (4), (5), (6), (8), (9) = (10).

- (1): schwarzgrüne Nadeln, Fp ≥ 200°C (Zers., aus Pentan); ¹H-NMR (28°C, CDCl₃): δ = -1.84 (m, 5H_a), 8.86 (m, 10H_a), 10.05 (d, J = 5.2 Hz, 2H_a = 2H_α); UV (Dioxan): λ_{max} = 276 (ε = 7400), 329 (sh, 20200), 349 (sh, 43000), 374 (140000), 410 (sh, 11400), 467 (11400), 611 (720), 682 nm (580); IR (CHCl₃): 3005, 1310, 950 cm⁻¹
- (4): Fp = 74°C (Zers.); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (m, 1H), 2.20 (m, 3H), 3.40 (m, 3H), 5.20–6.30 (m, 10H); UV (Dioxan): λ = 227 nm (sh, ε = 1600); IR (CHCl₃): 2140, 1690 cm⁻¹
- (5): gelbfliches Öl, ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.73 (m, 2H), 2.28 (m, 1H), 3.38 (m, 4H), 5.12–6.16 (m, 10H); UV (Dioxan): λ = 260 nm (sh, ε = 3250); IR (CCl₄): 2255 cm⁻¹
- (6): Fp = 213°C (Zers., aus Dioxan); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.78 (m, 2H), 2.25 (d eines t, J = 4.2 und 1.0 Hz, 1H), 3.46 (m, 4H), 4.62 (br. s, 2H, NH₂) 4.77 (br. s, 1H, NH), 5.45–6.05 (m, 10H); UV (Dioxan): λ = 249 nm (sh, ε = 2100); IR (KBr): 3480, 3180, 1674 cm⁻¹
- (8) (+ Epimer): farbloses Öl, ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.69 (m, 2H), 2.56 (m, 2H), 3.42 (m, 3H), 5.13–6.40 (m, 10H); UV (Methanol): λ = 251 nm (sh, ε = 4000); IR (CHCl₃): 2090 cm⁻¹
- (9) = (10): schwarzviolette Kristalle, Fp ≥ 180°C (Zers.); ¹H-NMR ([D₆]·Dimethylformamid, -50°C): δ = -4.24 (m, 5H_i), -3.60 (pseudo-t, J = 12 Hz, 0.8H_i), -0.81 (br. s, 0.1–0.2H, inneres NH), 9.76–10.71 (m, 10H_a), 10.90 (dd, J = 12.6 und 5.5 Hz, 0.8H_a = 0.8H_α), 11.49 (dd, J = 13.5 und 6.5 Hz, 0.4H_a = 0.4H_α), 19.0 (br. s, ca. 0.8H, äußeres NH)

Das ¹H-NMR-Spektrum von (1) ist strukturbeweisend. Die Differenz der Schwerpunkte der Resonanzsignale für die 5 inneren (H_i) und 12 äußeren Protonen (H_a) beträgt ca. 11 ppm. Das Molekül ist ebenso wie [18]Annulen^[6] diatrop. Das Dublett zweier äußerer Protonen geht auf die zum Stickstoff α -ständigen Protonen (H_α) zurück. Die Kopplungskonstante beweist cis-Anordnung von H_α und H_β; der Stickstoff besetzt somit im Aza[18]annulen eine interne Position. Das ¹H-NMR-Spektrum von (1) ist praktisch temperaturunabhängig. (1) verhält sich somit wie 1,2-disubstituierte [18]Annulen^[7].



Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine etherische Lösung von (1) fällt ein bei Raumtemperatur und Feuchtigkeitsausschluß stabiles, schwarzviolettes, kristallines Hydrogenchlorid aus (siehe Tabelle 1). Je tiefer die Temperatur, um so markanter ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Hydrogenchlorids der Habitus der beiden breiten Singulets um $\delta = -0.81$ und 19.0. Bei der Einstrahlung auf diese Signale verändern sich die doppelten Doublets bei $\delta = 11.49$ und 10.90 jeweils zu einem Doublet mit $J = 6.5$ bzw. 12.6 Hz. D_2O -Zugabe führt zum gleichen Ergebnis; zusätzlich verschwinden die beiden breiten Singulets. Die Kopplungskonstante $J = 6.5$ Hz entspricht einer *cis*-, $J = 12.6$ Hz einer *trans*-Beziehung zwischen H_α und H_β . Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beweist somit die Struktur der Aza[18]annuleniumionen (9) und (10), die vermutlich im Gleichgewicht miteinander vorliegen (1:4-Gemisch). Zugabe von NH_3 bei -50°C führt zur Deprotonierung. Eine unmittelbar folgende $^1\text{H-NMR}$ -Aufnahme bei dieser Temperatur läßt nur (1) erkennen. Offenbar isomerisiert die konjugate Base von (10) schnell zum stabileren (1).

Eingegangen am 29. Dezember 1978 [Z 180b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

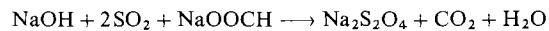
- [1] G. Schröder, Pure Appl. Chem. 44, 925 (1975).
- [2] M. Schäfer-Ridder, A. Wagner, M. Schwamborn, H. Schreiner, E. Devrout, E. Vogel, Angew. Chem. 90, 894 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 853 (1978).
- [3] a) W. J. Lipa, H. T. Crawford, P. C. Radlick, G. K. Helmckamp, J. Org. Chem. 43, 3813 (1978); b) H.-J. Götz, J. M. Muchowski, M. L. Maddox, Angew. Chem. 90, 896 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 855 (1978).
- [4] P. Hildenbrand, G. Plinke, J. F. M. Oth, G. Schröder, Chem. Ber. 111, 107 (1978).
- [5] W. Kirmse, H. Schütte, Chem. Ber. 101, 1674 (1968).
- [6] R. Wolovsky, E. P. Woo, F. Sondheimer, Tetrahedron 26, 2133 (1970).
- [7] R. Neuberg, J. F. M. Oth, G. Schröder, Justus Liebigs Ann. Chem. 1978, 1368.

Das Doppelsalz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaOOCH}$ als Zwischenprodukt der Natriumdithionitbildung bei der Reduktion von SO_2 mit Natriumformiat

Von Gert Ertl, Volker Kiener, Werner Ostertag und Gerd Wunsch^[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Natriumdithionit ist ein wichtiges Hilfsmittel für die Küpfefärberei und Bleicherei. Eine der technischen Herstellungsweisen ist die Reduktion von Schwefeldioxid mit Formiat in wäßrigem Methanol^[1-3]:



Über den Reaktionsverlauf dieser Umsetzung in einem dreiphasigen System (fest, flüssig, gasförmig) ist bisher wenig bekannt. Yoshio et al. nahmen als Zwischenstufe der Dithionitbildung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{HCOOH}$ an^[2]. Wir konnten diese Verbindung nicht nachweisen, sondern fanden, daß die Umsetzung über das faßbare Doppelsalz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaOOCH}$ verläuft.

Bei unseren Untersuchungen wurden zu NaOH (Gesamtmenge) und NaOOCH (50% der erforderlichen Menge) in wäßrigem Methanol gleichzeitig SO_2 in Methanol und die restliche Natriumformiatlösung gegeben. Nach unterschiedlichen Reaktionszeiten wurde der vorhandene Feststoff isoliert und sein Gehalt an Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ sowie NaOOCH analytisch bestimmt. Abbildung 1 zeigt die Zusammensetzung der Feststoffproben in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer.

[*] Dr. V. Kiener, Dr. W. Ostertag, Dr. G. Wunsch, Dr. G. Ertl
Hauptlaboratorium der BASF AG
D-6700 Ludwigshafen

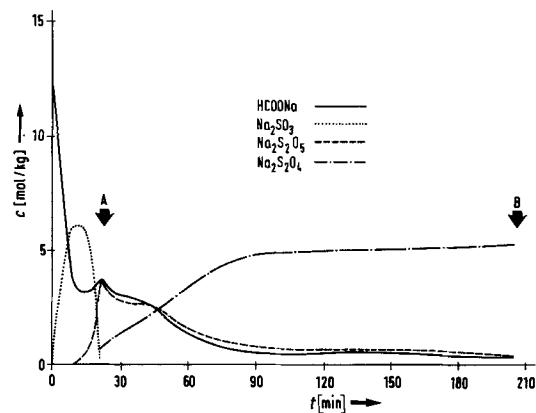
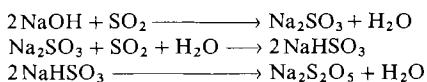


Abb. 1. Feststoffzusammensetzung [mol/kg] als Funktion der Reaktionszeit.

In bekannter Weise bildet sich bei dosierter SO_2 -Zugabe – pH-abhängig – zunächst Na_2SO_3 , das rasch zum Disulfit weiterreagiert:



Das Molverhältnis von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ zu NaOOCH beträgt ab dem Zeitpunkt 22.5 min (Abb. 1, Probe A) im Rahmen der Analysengenauigkeit 1:1.

Unsere Vermutung, daß $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in Form eines Doppelsalzes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaOOCH}$ vorliegen könnte, bestätigte ein Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme^[4] der Feststoffproben mit dem des aus einer wäßrigen Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ und NaOOCH erhaltenen Doppelsalzes (Tabelle 1). Wie eine Röntgenstrukturanalyse^[5] ergab, kristallisiert das Doppelsalz monoklin mit $a = 11.79_6$, $b = 5.47_6$, $c = 12.47_0$ Å, $\beta = 108,29^\circ$.

Tabelle 1. Charakteristische d -Werte des Doppelsalzes $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \text{NaOOCH}$.

d [Å]	$I_{\text{gef.}}$	hkl
5.5865	5	200
4.7599	5	111
4.3182	8	111
3.5309	10	202
3.1783	4	204
2.8755	7	113
2.7987	10	313
2.0256	4	224
1.9463	3	420
1.6001	5	133

Anhand der Pulveraufnahmen konnte der Verlauf der Doppelsalzkonzentration – mit einem Maximum bei 22.5 min (entspricht Probe A) – bestimmt werden. Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, setzt die Dithionitbildung erst ein, wenn nennenswerte Mengen Doppelsalz vorhanden sind, dessen Konzentration im Festkörper etwa mit der gleichen Geschwindigkeit abnimmt wie die des Dithionits zunimmt. Dies gilt auch bei den von Yoshio et al. angegebenen Reaktionsbedingungen^[2].

Die Frage, ob die Dithionitbildung in flüssiger Phase oder an der fest-flüssigen Phasengrenzfläche des Doppelsalzes erfolgt, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Für eine Reaktion an der Phasengrenzfläche spricht jedoch:

- Mit zunehmender Löslichkeit der Zwischenprodukte durch Erhöhung der H_2O -Konzentration nimmt die Ausbeute an Dithionit ab (gelöstes Dithionit ist unter den Versuchsbedingungen instabil).
- Im Lichtmikroskop ist an den zunächst durchsichtigen Kristallen des Doppelsalzes mit zunehmender Umwandlung in Dithionit deutliche Eintrübung festzustellen (Abb. 2a, b).