

Signal enthält und die Röntgenuntersuchungen bis -170°C jeweils das gleiche Gitter anzeigen, hat THF (zumindest bis -170°C) keine weiteren kristallinen Phasen.

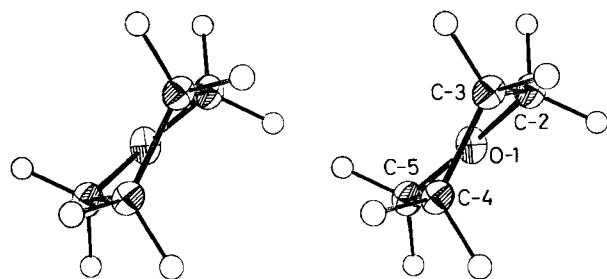


Fig. 1. Molekilmödell von Tetrahydrofuran im Kristall.

Wie die Strukturanalyse zeigt, liegt das Molekül auf der raumgruppenbedingten zweizähligen Achse (Fig. 1). Damit hat das Molekül im Kristall ideale C_2 -Symmetrie. Die Ringfaltungsparameter nach Cremer und Pople^[7] sind $q_2 = 34.8(5)$ (-170°C) und $35.5(4)$ pm (-125°C) sowie $\varphi_2 = 90(-)^{\circ}$. Die CO-, CC- und CH-Bindungslängen (CC und CH über zwei bzw. vier unabhängige Werte gemittelt) betragen bei -170°C $142.9(6)$, $151.1(7)$ bzw. $105(5)$ pm und bei -125°C $143.5(5)$, $153.1(10)$ bzw. $109(5)$ pm.

In Tabelle 2 sind die von uns gefundenen Valenz- und Torsionswinkel angegeben; zum Vergleich sind die Werte von Elektronenbeugungsuntersuchungen und der ab-initio-Rechnung (4-31G-Basisatz) von Cremer und Pople^[2] aufgeführt. Die Übereinstimmung ist gut; lediglich der Unterschied zwischen dem COC- und dem OCC-Valenzwinkel ist im Kristall nicht so groß.

Tabelle 2. Durch Röntgenstrukturanalyse (XR), Elektronenbeugung (ED) und ab-initio-Rechnung (AI) bestimmte Bindungswinkel, Torsionswinkel und Ringfaltungsamplitude q_2 von Tetrahydrofuran.

	XR (-170°C)	XR (-125°C)	ED [3]	ED [4]	AI [2]
COC [$^{\circ}$]	108.2(4)	109.8(3)	110.5	115.4	111.6
OCC [$^{\circ}$]	107.4(4)	106.7(4)	106.5	104.1	105.6
CCC [$^{\circ}$]	102.0(4)	101.9(3)	101.8	—	101.9
C5-O1-C2-C3 [$^{\circ}$]	-11.5(4)	-11.7(3)	-11.6	—	-11.8
O1-C2-C3-C4 [$^{\circ}$]	29.7(4)	29.6(3)	29.6	—	30.1
C2-C3-C4-C5 [$^{\circ}$]	-34.9(4)	-35.2(4)	-35.0	—	-36.0
q_2 [pm]	34.8(5)	35.5(4)	38.	—	36.5

Eingegangen am 28. Dezember 1982, ergänzt am 21. Februar 1983 [Z 235]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 537-542

CAS-Registry-Nummern:
Tetrahydrofuran: 109-99-9.

[1] H. M. Seip, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 2741.
[2] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1358.
[3] H. J. Geise, W. J. Adams, L. S. Bartell, *Tetrahedron* 25 (1969) 3045.
[4] A. Almenningen, H. M. Seip, T. Willadsen, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 2748.
[7] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1354.

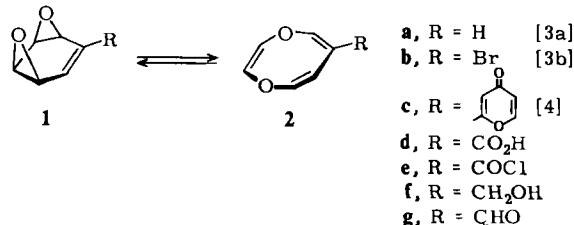
syn-Benzoldioxid/1,4-Dioxocin-Systeme über eine Diels-Alder-Route

Von Hans-Josef Altenbach, Burkhard Voss und Emanuel Vogel*

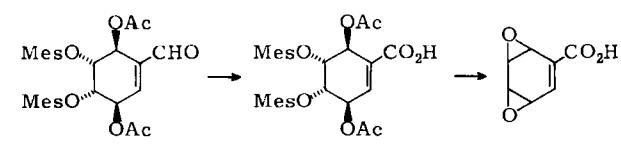
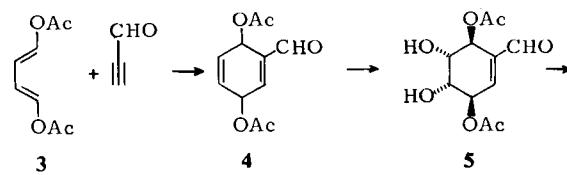
1968 haben Witkop et al.^[1] nachgewiesen, daß die kurz zuvor bei Versuchen zur Verifizierung der Hückel-Regel

* Prof. Dr. E. Vogel, Priv.-Doz. Dr. H.-J. Altenbach, B. Voss
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

entdeckten Arenoxide und Arenoxid/Oxepin-Systeme^[2] wichtige Metaboliten des Aromatenstoffwechsels sind, wodurch die Chemie dieser Verbindungen rasch zu einem interdisziplinären Forschungsgebiet geworden ist. Auch die später gefundenen *syn*-Benzoldioxide 1^[3], die ein sich langsam einstellendes Gleichgewicht mit 1,4-Dioxocinen 2 bilden, wurden als biochemisch relevant erkannt^[4], sind jedoch nur schwer zugänglich. Wie wir nun berichten, führt ein variationsfähiger Syntheseweg zu 1-substituierten *syn*-Benzoldioxiden und ihren Dioxocin-Valenztautomeren über eine Diels-Alder-Route.



trans,trans-1,3-Butadienyldiacetat 3, eine bei Diels-Alder-Routen zu Naturstoffen mit mehrfach oxygeniertem Cyclohexangerüst bewährte Dienkomponente^[5], reagiert mit Propionaldehyd im Überschuß zum Addukt 4 ($\text{Fp} = 79-80^{\circ}\text{C}$, 89%). OsO_4 -katalysierte Oxidation von 4 mit Wasserstoffperoxid (vgl. Schema A) führt unter *cis*-Hydroxylierung der 4,5-Doppelbindung zu einem Diol, dem wir aufgrund der Annahme, daß der Angriff des Oxidans von der sterisch günstigeren Ringseite her erfolgt, die Struktur 5 zuordnen ($\text{Fp} = 174-175^{\circ}\text{C}$, 60%). Versuche, das Bismesylat 6 (Zers. 167°C , 71%) des Diols 5 mit KOH in wäßrigem Methanol oder mit NaOCH_3 in Methanol in das *syn*-Benzoldioxid 1g umzuwandeln, ergaben aromatische Produkte – vermutlich greift die Base primär an der konjugierten Doppelbindung im Sinne einer Michael-Reaktion an. Als Ausweg bot sich an, statt des Aldehyds 6 die Säure 7 (Schema A) oder den entsprechenden Alkohol oder dessen Isomer 8 (Schema B) mit der Base umzusetzen.

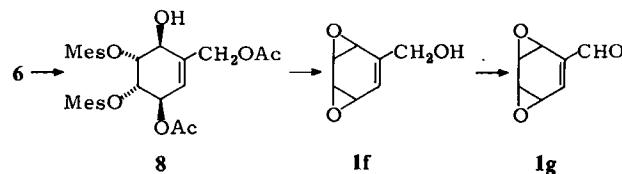


Schema A. 3 → 4: ohne Lösungsmittel, 70°C , 30 h; 4 → 5: Aceton/ H_2O , OsO_4 /30proz. H_2O_2 , 0°C , 72 h; 5 → 6: CH_2Cl_2 /NEt₃, MesCl, $-15^{\circ}\text{C}/\text{RT}$, 40 min; 6 → 7: Aceton, $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, 0°C , 30 min; 7 → 1d: MeOH , $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$, $-10^{\circ}\text{C}/\text{RT}$, 30 min.

Die Oxidation von 6 zu 7 (Zers. 189°C , 92%) gelingt am besten mit Jones-Agents. Die Basebehandlung von 7 ergibt bei konventioneller Aufarbeitung (keine Erwärmung!) als einheitliches Produkt die *syn*-Benzoldioxidsäure 1d ($\text{Fp} = 145-146^{\circ}\text{C}$, 81%). Daß der Epoxid-Ringschluß bei 7 dominiert, ist auf die Carboxylat-Bildung zurückzuführen,

die nucleophile Additionen an die Doppelbindung unterdrückt. **1d** isomerisiert in siedendem Tetrachlormethan während 24 h praktisch vollständig zur 1,4-Dioxocin-6-carbonsäure **2d** ($F_p = 93\text{--}94^\circ\text{C}$). In Methanol entsteht sowohl aus **1d** als auch aus **2d** beim Erhitzen ein Gleichgewichtsgemisch, das die Valenztautomere im Verhältnis 32:68 enthält.

Für die Derivatisierung der Säure **2d** zum Methylester oder Säureamid eignet sich vorteilhaft das mit Sulfinylchlorid bereitete Säurechlorid **2e**, denn dieses läßt sich durch Umkristallisation leicht als einheitliches Valenztautomer gewinnen ($F_p = 32^\circ\text{C}$, 90%).



Schema B. **6**→**8**: CH_2Cl_2 , $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}$, RT, 3 h; **8**→**1f**: MeOH , $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$, $-10^\circ\text{C}/\text{RT}$, 30 min; **1f**→**1g**: Aceton, MnO_2 , RT, 45 min.

Die Reduktion des Aldehyds **6** mit NaBH_4 ergibt wider Erwarten nicht den entsprechenden Alkohol, sondern – unter einer das Synthesekonzept nicht störenden Acylwanderung – den isomeren Alkohol **8** ($F_p = 109\text{--}110^\circ\text{C}$, 75%). Diese Umlagerung geht offenbar vom Alkoholat aus, das durch Angriff eines Hydridions an der Aldehydfunktion in **6** zunächst gebildet wird. Wie durch das Verhalten von **7** vorgezeichnet, führt auch bei **8** Basebehandlung glatt zum Epoxid-Ringschluß; dabei wird zudem die primäre OAc-Gruppe hydrolysiert, so daß man als Reaktionsprodukt **1f** isoliert ($F_p = 93^\circ\text{C}$, 60%). **1f** wird mit MnO_2 leicht zu **1g** oxidiert ($F_p = 40^\circ\text{C}$, 50%). Aus **1g** bildet sich schließlich beim Erwärmen in Aceton quantitativ der relativ flüchtige 1,4-Dioxocin-6-carbaldehyd **2g**, der NMR-spektroskopisch als einheitliches Valenztautomer ausgewiesen wurde (Kurzwegdestillation, 70°C Badtemp., 0.2 Torr, 94%).

2e und **2g** bieten sich als Ausgangsverbindungen für die Synthese des Naturstoffs LL-Z1220 **1c** an.

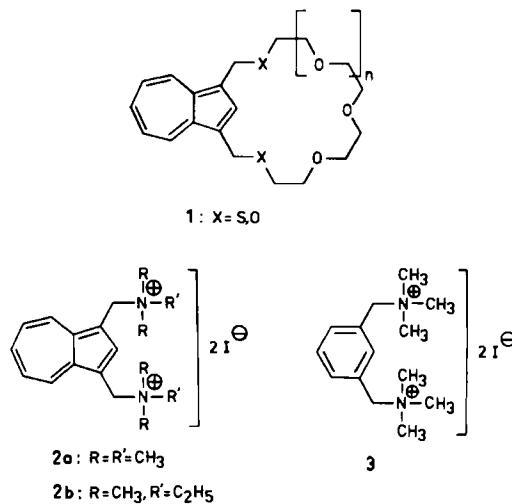
Eingegangen am 28. Dezember 1982 [Z 236]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 571-582

[1] D. M. Jerina, J. W. Daly, B. Witkop, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6523; D. M. Jerina, J. W. Daly, B. Witkop, P. Saltzman-Nirenberg, S. Udenfriend, *ibid.* **90** (1968) 6525; J. W. Daly, D. M. Jerina, B. Witkop, *Experientia* **28** (1972) 1129.
[2] E. Vogel, R. Schubart, W. A. Böll, *Angew. Chem.* **76** (1964) 535; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 510; E. Vogel, H. Günther, *ibid.* **79** (1967) 429 bzw. **6** (1967) 385.
[3] a) E. Vogel, H.-J. Altenbach, D. Cremer, *Angew. Chem.* **84** (1972) 983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 935; b) H.-J. Altenbach, E. Vogel, *ibid.* **84** (1972) 985 bzw. **11** (1972) 937.
[4] D. B. Borders, P. Shu, J. E. Lancaster, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2540; D. B. Borders, J. E. Lancaster, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 435; US-Pat. 3 770 773 (1973), American Cyanamid Co.
[5] Vgl. die Synthesen von Kondurit-D: R. Criegee, P. Becher, *Chem. Ber.* **90** (1957) 2516; Shikimisäure: R. McCrindle, K. H. Overton, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1560; E. E. Smissman, J. T. Suh, M. Oxman, R. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1040; Pseudozucker: G. E. McCasland, S. Furuta, L. J. Durham, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2835; vgl. auch die Synthese von *syn*-Naphthalin-1,2:3,4-dioxid: R. R. Schmidt, R. Angerbauer, *Angew. Chem.* **91** (1979) 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 304.

Ein neuartiger Typ ionischer Clathranden für zahlreiche Einschlußverbindungen**

Von **Fritz Vögtle***, **Hans-Gerd Löhr**, **Heinrich Puff** und **Willi Schuh**

Für Untersuchungen an Farbstoff-Ionophoren^[1] interessieren uns Kronenether mit Azulen-Bausteinen wie **1**, bei deren Synthese^[1] sich *N,N'*-[1,3-Azulenyl-bis(methylen)]bis(trimethylammonium)diiodid **2a**^[2] bewährte.



Bei der Herstellung von **2a** durch Alkylierung von *N,N'*-[1,3-Azulenyl-bis(methylen)]bis(dimethylamin)^[2] mit Iodmethan im Überschuß und Kristallisieren aus Ethanol verbleiben unterschiedliche Anteile Iodmethan und Ethanol in **2a**. Sie entweichen auch bei mehrtagigem Trocknen bei $25^\circ\text{C}/0.1$ Torr nicht. Umkristallisationsversuche zeigen, daß **2a** viele Arten von Solvensmolekülen in meist stöchiometrischem Verhältnis einschließt (vgl. Tabelle 1). **2a** ist daher ein – wegen der ionischen Struktur und des fargebenden Azulen-Bausteins – einzigartiges Beispiel der noch recht raren Clathratbildner (vgl. ^[3]).

Tabelle 1 zeigt die bisher erhaltenen violetten bis roten stöchiometrischen Einschlußverbindungen des farbigen

Tabelle 1. Clathrate des neuen Clathranden **2a** und der Vergleichsverbindungen **2b** und **3** (Auszug).

Clathrand	Molverhältnis Wirt/Gast	Gastmoleküle
2a	1:1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $1\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $1\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $1\text{-C}_5\text{H}_11\text{OH}$, $1,2\text{-C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, CHCl_3 , CCl_4 , CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, CH_3NO_2 , $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$, $c\text{-C}_5\text{H}_5\text{N}$
	1:2	CH_3COOH
	1:3	BrCCl_3
	3:2	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, CH_3CN , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$
2b	unstöchiom.	H_2O , CH_2Cl_2
	ca. 1:2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
3	1:1	CH_3OH
	unstöchiom.	CH_3CN , CH_3COOH

$[\lambda_{\text{max}} = 624$ (sh), 567 (sh), 537 nm; in EtOH]^[2] „Clathranden“ **2a**^[4]. Die Gastselektivität geht aus der Reihe der ho-

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, H.-G. Löhr
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Prof. Dr. H. Puff, Dr. W. Schuh
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.