

Abb. 2. Elektronenspektren von 1 und 5.

Eingegangen am 28. November 1983,
in veränderter Fassung am 3. Februar 1984 [Z 634]

- [1] M. Baier, J. Daub, A. Hasenhündl, A. Merz, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* 93 (1981) 196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 198.
[2] J. Bindl, J. Daub, A. Hasenhündl, M. Meinert, K. M. Rapp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2408.
[3] J. Bindl, J. Daub, teilweise vorgetragen beim 29. IUPAC-Kongreß, Köln 1983.
[4] K. A. Andrianov, A. A. Mamedov, L. M. Volkova, E. I. Klabunovskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1969, 2305; *Chem. Abstr.* 72 (1970) 43888z.
[5] **2a**: Schwarze Nadeln; Fp = 148–149°C; IR (KBr): 1610, 1570 cm⁻¹; ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 4.02 (s, 3H, OCH₃), 4.08 (s, 3H, OCH₃), 6.17–6.87 (m, 3H, H-7, 8, 9), 7.18 (s, 1H, H-11), 7.26–7.67 (m, 3H), 8.26–8.42 (m, 3H). — **2b**: Blaues Öl; IR (Film): 1610, 1600, 1575 cm⁻¹. — **2c**: Blaues Feststoff; Fp = 57–59°C; IR (Film): 1610, 1565 cm⁻¹. — **3a**: Schwarze Kristalle; Fp = 297–298°C; IR (KBr): 1610, 1590, 1570 cm⁻¹; ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃, 60°C): δ = 3.26 (s, 6H, 12-OCH₃, 12'-OCH₃), 4.22 (s, 6H, 5-OCH₃, 5'-OCH₃). — **3b**: Schwarze Kristalle; Fp = 187.5–188.5°C; IR (KBr): 1610, 1595, 1575 cm⁻¹. — **4b**: Schwarze Nadeln; Fp = 254–256°C; IR (KBr): 1655, 1630, 1585, 1570 cm⁻¹. — **4c**: Moosgrüner Feststoff; Fp = 70–72°C; IR (KBr): 1660, 1630, 1590, 1570 cm⁻¹. — **5**: Grünbraune Kristalle; Fp > 300°C; IR (KBr): 1660, 1635, 1590, 1575 cm⁻¹.
[6] Synthesen fünfringverknüpfter Biazulene: R. Hagen, E. Heilbronner, P. A. Straub, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 45; M. Pailer, H. Lobenstein, *Monatsh. Chem.* 102 (1971) 1558; T. Morita, K. Takase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 1144.
[7] **6** [Schwarze Kristalle; Fp = 259–261°C; IR (KBr): 1610, 1595, 1570 cm⁻¹; ¹H-NMR (250 MHz, CH₂Cl₂): δ = 4.27 (s, 6H, 5-OCH₃, 5'-OCH₃), 7.69 (s, 2H, H-12, 12')] wurde aus **1** durch Reduktion mit H₂/HOAc, Alkylierung mit Me₂SO₄/NaOH und anschließende oxidative Kupplung (FeCl₃/DMF) synthetisiert.
[8] Vgl. auch A. Tajiri, M. Fukuda, M. Hatano, T. Morita, K. Takase, *Angew. Chem.* 95 (1983) 911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 870; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1283.

4H-1,4-Oxazocin, ein planar-diatropes 10π-Dihetero[8]annulen?*

Von Bernhard Zipperer, Dieter Hunkler, Hans Fritz,
Grety Rihs und Horst Prinzbach*

In der Chemie der π-Elektronen-reichen Heteroannulene^[1], wie z. B. der mit dem 10π-Cyclooctatetraen-Dianion **1** iso-π-elektronischen 1,4-Diheterocine **2**, ist die Analyse des Heteroatomeinflusses auf die Moleküleigenschaften noch immer ein aktuelles Thema^[2]. Für das 1,4-Dihydro-1,4-diazocin **3** wurde folgender Zusammenhang zwischen N-Substitution und Molekülbau nachgewiesen: **3** ist planar mit einem delokalisierten 10-Elektronen-System für

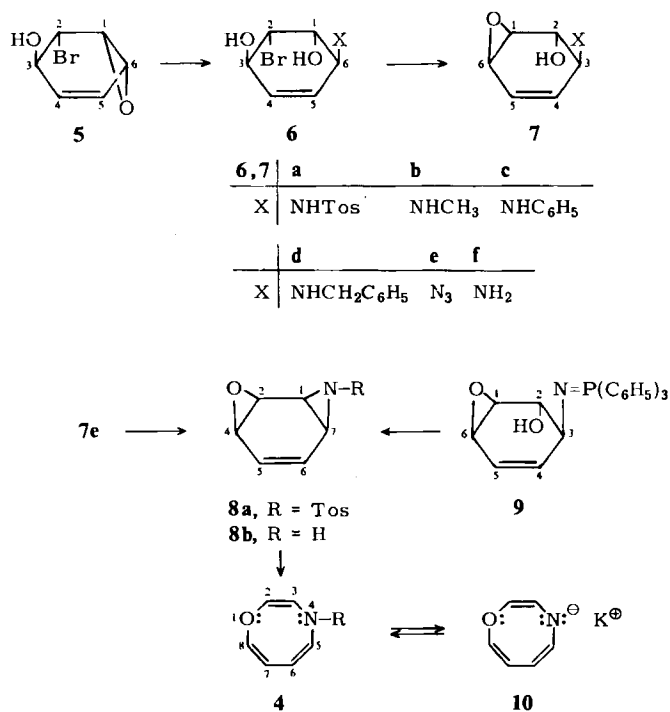
[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, B. Zipperer, Dr. D. Hunkler
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg
Prof. Dr. H. Fritz, G. Rihs
Ciba-Geigy AG, CH-4051 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.

R = H (Donor) und getwistet mit einem lokalisierten 10-Elektronen-System für R = SO₂R (Acceptor)^[3,4]. Wir zeigen hier, daß auch im 4H-1,4-Oxazocin-Gerüst **4** mit dem zur n-Elektronendelokalisierung weniger geeigneten O-Atom im Ring^[2] ein derartiger Zusammenhang zwischen N-Substitution und Molekülstruktur besteht.



Für das kürzlich beschriebene N-Tosyl-1,4-oxazocin **4a**^[5] bestätigt die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1 oben)^[6] die aufgrund der NMR-Daten erwartete nichtplanare, sehr unregelmäßige und auch um die C=C-Bindungen erheblich verdrehte Konformation. Donorsubstituierte Derivate und die Stammverbindung **4b** wurden zuerst über die für **4a** ausgearbeitete Route (**5** → **6** → **7** → **8** → **4**) angestrebt. **5** addiert in der Tat N-Nucleophile wie Methylamin, Anilin, Benzylamin und Natriumazid (Methanol, ZnSO₄, Raum-



temp., 1–2 d) – ohne Nebenreaktionen, z. B. durch S_N2'-Substitution – an der allylischen Epoxidposition zu den Konduit-Derivaten **6b–6e** (80–95%, J_{1,2} = 2–2.5, J_{2,3} = 5.5–6.5, J_{6,1} = 4.5–5.5 Hz, durchweg hoher 1e,2a,3a,6e-Anteil)^[7]. Bei der Umsetzung von **6b–6d** mit Basen wie Diazabicycloundecen (DBU) und Kalium-*tert*-butylalkoholat in Tetrahydrofuran (THF) oder Natriummethanolat in Methanol (–30 bis +50°C)^[5] wird indes unter verschiedenen Bedingungen bei jeweils raschem Umsatz nur Polymerisation beobachtet.

Komplikationen traten auch beim Versuch auf, das *cis*-Oxa,aza-bis-σ-homobenzol **8b** (und **4b**) aus dem in

hoher Ausbeute via **6e** isolierten Epoxy-*trans*-azidoalkohol **7e** (KOtBu, THF, -10°C , 5 min, 90%, $J_{2,3}=2$ Hz) und Triphenylphosphan^[8] herzustellen. In wasserfreiem Ether fällt einheitlich das farblose pulverige Imino-phosphoran **9** aus (86%). Die Umwandlung in **8b** ist aber trotz der für die *trans*-Fünfringcyclisierung günstigen *e,e*-Stellung der OH/NP(C₆H₅)₃-Reste derart langsam, daß zwischen 20 und 50°C erhebliche Zersetzung (von **9** und **8b/4b**, als Produkt konnte nur das Amin **7f** identifiziert werden) unvermeidbar ist; das thermisch labile Grundgerüst **4b** – auch bei 20°C ist **8b** nicht direkt nachweisbar (¹H-NMR, DC) – ist nur unter sehr großen Verlusten chromatographisch abtrennbar.

chromatographisch gereinigt (75–80%), nicht aber kristallisiert werden. Dies gelang schließlich mit dem Trimethoxybenzylderivat **4g** (70%, farblose Plättchen, Fp=88–90°C (Zers.)), dessen Kristalle für die Röntgen-Strukturanalyse brauchbar waren.

Gegenüber dem nicht-planaren **4a** weisen die Stammverbindung **4b**, das Anion **10** und die Alkylderivate **4d–4g** – weniger typisch **4h**, nicht jedoch das **4a**-analoge **4i** (N–CO-Rotation ist bei 30°C behindert) – in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (exemplifiziert in Tabelle 1 mit **4a**, **4b**, **4g** und **4i**) Unterschiede in den chemischen Verschiebungen und insbesondere in den $J_{6,7}$ - und den die Heteroatome übergreifenden $^3J_{C,H}$ -Werten auf, die eingebnete

Tabelle 1. ¹H(¹³C)-NMR-Daten von **4a**, **4b**, **4g** und **4i** (CDCl₃, 400 (100.6) MHz, ca. 30°C).

	2-H(C)	3-H(C)	Chemische Verschiebungen (δ-Werte)			8-H(C)	³ J _{H,H} [Hz]				³ J _{C,H} [Hz]			
			5-H(C)	6-H(C)	7-H(C)		J _{2,3}	J _{3,6}	J _{6,7}	J _{7,8}	J _{2,8}	J _{3,5}	J _{5,3}	J _{8,2}
4a	6.23 (129.0)	6.20 (105.2)	6.74 (121.3)	5.54 (109.4)	5.21 (105.5)	6.38 (144.4)	7.5	10	7	7.5	5.5	4.3	4	5.0
4b	6.51 (117.2)	5.82 (100.2)	6.57 (117.7)	5.35 (90.1)	5.61 (95.7)	7.06 (131.8)	8.0	10.5	10.5	8.5	8.0	9.0	9.5	8.5
4g	6.50 (117.6)	5.72 (105.2)	6.59 (123.1)	5.36 (90.7)	5.62 (96.4)	7.01 (131.8)	8.0	11	10.5	8.0	9.5	7.5	6.5	8.5
4i	6.06 (131.4)	6.13 (109.6)	6.57 (125.3)	5.40 (110.4)	5.33 (108.9)	6.36 (141.8)	6.0	9.5	6.5	7	<5	≈3	<5	(≈5?)

Nach Optimierung des Zugangs zu **4a**^[5] wurden **4b** sowie die Derivate **4c–4i** über das durch Amidspaltung erzeugte Anion **10** (K/NH₃, -33°C , orangefarbenes Pulver; extrahiert mit DMSO) gewonnen^[3]. Im Rahmen der Analysengenauigkeit (¹H-NMR, 400 MHz) wird **10** ausschließlich zu **4b** (**4c**) protoniert (deutert), und **4b**, **4c** werden durch starke Basen nicht tautomerisiert. **4b** kristallisiert aus Ether (-20°C) in gelblichen Plättchen (Fp=32°C, 65%), die an der Luft rasch zerfließen und thermisch labil sind. Wie **4b** zersetzen sich **4d–4f**, weshalb sie nur in Lösung charakterisiert sind (NMR). Das Dimethylcarboxamid **4h** und das Urethan **4i** sind beständiger und können

Konformationen wahrscheinlich machen. Für **4g** ist eine planare (mittlere Abweichung von der Idealebene 0.021 Å; mittlerer Bindungswinkel im Achtring 135.5°), durch erheblichen Bindungslängenausgleich charakterisierte Molekülstruktur gesichert (Abb. 1 unten)^[6]. Anders als bei **4a** mit pyramidalen Koordination an N4 befinden sich bei **4g** die Substituenten an N4 praktisch in einer Ebene, womit die Voraussetzung für effiziente n-Elektronendelokalisierung gegeben ist. Diese vom Acceptor- oder Donorcharakter der N-Substituenten abhängigen Unterschiede in Struktur und Elektronenverteilung werden wir, entsprechend der Argumentation bei 3^[3,4], als Belege dafür, daß cyclische 10π-Elektronendelokalisierung die Planarität mitverursacht, und daß folglich das 4*H*-1,4-Oxazocin und seine N-Alkylderivate diatrop sind^[9].

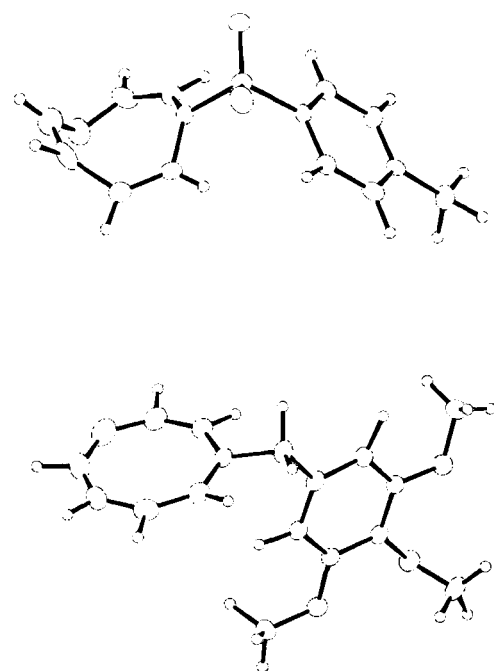


Abb. 1. Molekülstrukturen von **4a** (oben) und **4g** (unten) im Kristall [6]. Wichtigste Bindungslängen [Å] von **4a** (**4g**): O1–C2 1.362 (1.338), C2–C3 1.293 (1.312), C3–N4 1.421 (1.369), N4–C5 1.412 (1.381), C5–C6 1.328 (1.360), C6–C7 1.527 (1.431), C7–C8 1.296 (1.314), C8–O1 1.385 (1.333).

Eingegangen am 6. Dezember 1983 [Z 647]

- [1] A. G. Anastassiou, H. S. Kasmai, *Adv. Heterocycl. Chem.* 23 (1978) 55, zit. Lit.
- [2] Siehe z. B. a) F. R. Cordell, J. E. Boggs, *J. Mol. Struct.* 85 (1981) 163; b) J. W. Waluk, E. Vogel, J. Michl, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3306; c) K. Jug, *ibid.* 48 (1983) 1344; d) W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 707.
- [3] M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, H. Fritz, H. Prinzbach, J. J. Daly, P. Schönholzer, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1030; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 964; M. Breuninger, R. Schwesinger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, H. Fritz, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3161, zit. Lit.
- [4] H.-J. Altenbach, H. Stegelmeier, M. Wilhelm, B. Voss, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 962.
- [5] K.-H. Müller, C. Kaiser, M. Pillat, B. Zipperer, M. Froom, H. Fritz, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2492, zit. Lit.
- [6] Die Kristalle wurden mit einem Film aus „Araldit Rapid“ geschützt. **4a**: orthorhombisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁, $a=6.184$, $b=12.220$, $c=16.762$ Å, $Z=4$. Es wurden 2062 Reflexe vermessen; $R=0.068$. – **4g**: monoklin, P2₁/c, $a=8.820$, $b=7.660$, $c=22.113$ Å, $\beta=93.39^{\circ}$, $Z=4$; 3783 Reflexe, $R=0.057$.
- [7] Die neuen Verbindungen sind vollständig charakterisiert (Elementaranalyse, UV, IR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR, MS).
- [8] Y. Ittah, Y. Sasson, I. Shahak, S. Tsaroom, J. Blum, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 4271.
- [9] Auch 6-Carbamoyl- und 6-Chlorformyl-substituiertes 1,4-Dioxocin sind eben; E. Vogel, persönliche Mitteilung. Erste semiempirische MO-Rechnungen ergeben für **2** (X=Y=O), **3** (R=H) und **4b** (allerdings auch für **4i**) planare Strukturen mit durchweg relativ kleinen Ringstromindizes (1.331, 1.328, 1.333, (1.303)) [2c].