

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; $F_p = 148\text{--}149^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1610, 1570 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.02$ (s, 3 H, OCH_3), 4.08 (s, 3 H, OCH_3), 6.17–6.87 (m, 3 H, H-7, 8, 9), 7.18 (s, 1 H, H-11), 7.26–7.67 (m, 3 H), 8.26–8.42 (m, 3 H).—**2b:** Blaugrünes Öl; IR (Film): 1610, 1600, 1575 cm^{-1} .—**2c:** Blaugrüner Feststoff; $F_p = 57\text{--}59^\circ\text{C}$; IR (Film): 1610, 1565 cm^{-1} .—**3a:** Schwarze Kristalle; $F_p = 297\text{--}298^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1610, 1590, 1570 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , 60°C): $\delta = 3.26$ (s, 6 H, 12- OCH_3 , 12'- OCH_3), 4.22 (s, 6 H, 5'- OCH_3 , 5'- OCH_3).—**3b:** Schwarze Kristalle; $F_p = 187.5\text{--}188.5^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1610, 1595, 1575 cm^{-1} .—**4b:** Schwarze Nadeln; $F_p = 254\text{--}256^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1655, 1630, 1585, 1570 cm^{-1} .—**4c:** Moosgrüner Feststoff; $F_p = 70\text{--}72^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1660, 1630, 1590, 1570 cm^{-1} .—**5:** Grünbraune Kristalle; $F_p > 300^\circ\text{C}$; 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. Lobenwein, *Monatsh. Chem.* 102 (1971) 1558; T. Morita, K. Takase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 1144.
 [7] **6** [Schwarze Kristalle; $F_p = 259\text{--}261^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1610, 1595, 1570 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CH_2Cl_2): $\delta = 4.27$ (s, 6 H, 5- OCH_3 , 5'- OCH_3), 7.69 (s, 2 H, H-12, 12')] wurde aus 1 durch Reduktion mit HI/HOAc , Alkylierung mit $\text{Me}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$ und anschließende oxidative Kupplung (FeCl_3/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?**

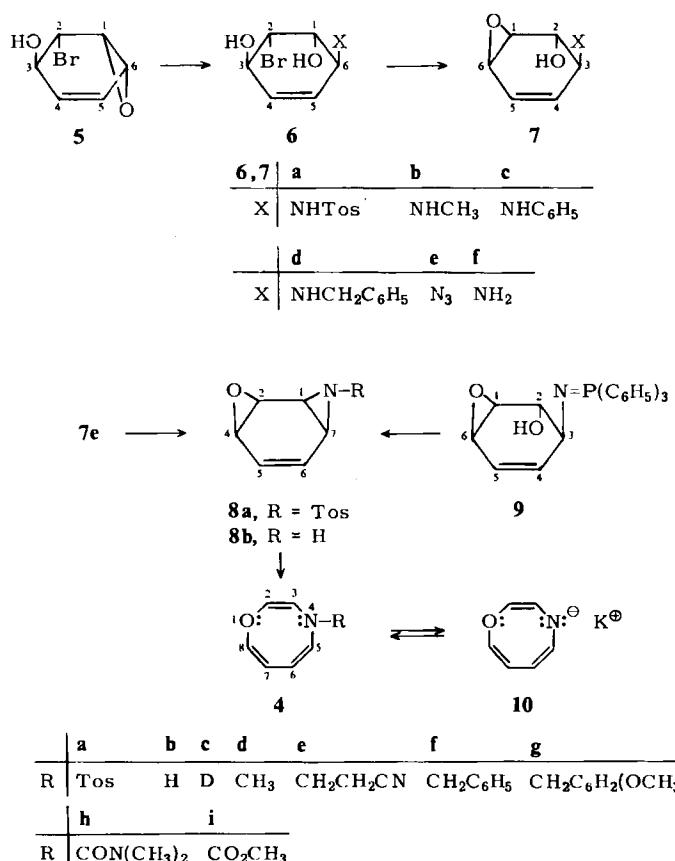
Von Bernhard Zipperer, Dieter Hunkler, Hans Fritz,
Grety Rihs und Horst Prinzbach*

In der Chemie der π -Elektronen-reichen Heteroannulen^[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

$\text{R} = \text{H}$ (Donor) und gewölbt mit einem lokalisierten 10-Elektronen-System für $\text{R} = \text{SO}_2\text{R}$ (Acceptor)^[3, 4]. Wir zeigen hier, daß auch im 4H-1,4-Oxazocin-Gerüst 4 mit dem zur *n*-Elektronendelokalisierung weniger bereiten O-Atom im Ring^[2] ein derartiger Zusammenhang zwischen *N*-Substitution und Molekülbau 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 verdrillte 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, ZnSO_4 , Raum-



temp., 1–2 d) – ohne Nebenreaktionen, z. B. durch S_N2' -Substitution – an der allylischen Epoxidposition zu den Kondukt-Derivaten 6b–6e (80–95%, $J_{1,2} = 2\text{--}2.5$, $J_{2,3} = 5.5\text{--}6.5$, $J_{6,1} = 4.5\text{--}5.5$ Hz, durchweg hoher 1e,2a,3a,6e-Anteil)^[7]. Bei der Umsetzung von 6b–6d mit Basen wie Diazabicyclo[4.4.1]non-5-ene (DBU) und Kalium-*tert*-butylalkoholat in Tetrahydrofuran (THF) oder Natriummethanolat in Methanol (–30 bis +50°C)^[8] 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

[*] 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.

hoher Ausbeute via **6e** isolierten Epoxy-*trans*-azidoalkohol **7e** ($KOtBu$, THF, $-10^{\circ}C$, 5 min, 90%, $J_{2,3} = 2$ Hz) und Triphenylphosphoran^[8] herzustellen. In wasserfreiem Ether fällt einheitlich das farblose pulvriges 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 Trimethoxybenzyllderivat **4g** (70%, farblose Plättchen, $Fp = 88–90^{\circ}C$ (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 $J_{C,H}$ -Werten auf, die eingebettete

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 _{5,6}	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/NH_3 , $-33^{\circ}C$, orangegelbes Pulver; extrahiert mit DMSO) gewonnen^[3]. Im Rahmen der Analysegenauigkeit (¹H-NMR, 400 MHz) wird **10** ausschließlich zu **4b** (**4c**) protoniert (deuteriert), und **4b**, **4c** werden durch starke Basen nicht tautomerisiert. **4b** kristallisiert aus Ether ($-20^{\circ}C$) in gelblichen Plättchen ($Fp = 32^{\circ}C$, 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 pyramidaler 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 werten wir, entsprechend der Argumentation bei **3**^[3,4], als Belege dafür, daß cyclische 10 π -Elektronendelokalisierung die Planarität mitverursacht, und daß folglich das 4*H*-1,4-Oxazocin und seine *N*-Alkylderivate diatrop sind^[9].

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. Tsaroorim, 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].

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).