

Benzoloxid-Oxepin-Valenztautomerie

VON E. VOGEL UND H. GÜNTHER [1]

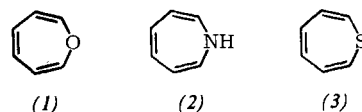
Herrn Professor R. Criegee zum 65. Geburtstag in Verehrung gewidmet

Benzoloxid und das potentielle 8π -Elektronensystem Oxepin stehen im Valenztautomerie-Gleichgewicht, an dem die Komponenten annähernd gleichen Anteil haben. Durch NMR-Spektroskopie wird der Nachweis erbracht, daß die Einstellung des Gleichgewichts sehr schnell erfolgt (Aktivierungsenergien von Hin- und Rückreaktion 9,1 bzw. 7,2 kcal·mol⁻¹), Benzoloxid-Oxepin somit ein System mit fluktuierenden Bindungen darstellt. Nach den bisher bekannten Eigenschaften des Oxepins ist es gerechtfertigt, die Verbindung als ein „Heterotropiliden“ aufzufassen. Geeignete Substitution ermöglicht es, das Benzoloxid-Oxepin-Gleichgewicht extrem nach der einen oder anderen Seite zu verlagern. Die Chemie von Arenoxid-Oxepin-Systemen wird durch die Oxidkomponente als dem gegenüber den meisten Agentien reaktiveren Partner beherrscht. Beim 1,6-Oxido-[10]annulen – formal ein 2,7-überbrücktes Oxepin – ist der Oxepincharakter durch die Bildung eines delokalisierten 10π -Elektronensystems im C_{10} -Perimeter völlig unterdrückt. Existenzfähigkeit und aromatische Natur von 1,6-Oxido-[10]annulen führen zur Konzeption einer homologen Reihe sauerstoffüberbrückter Annulene (1,6; 8,13-Bisoxido-[14]annulen, 1,6; 8,17; 10,15-Trisoxido-[18]annulen usw.), die wie die ihnen zugrundeliegenden Acene ($4n + 2$) π -Elektronen enthalten. Molekülmodellen zufolge ist bei einer syn- bzw. all-syn-Anordnung der Sauerstoffbrücken eine weitgehende Einebnung der C_{4n+2} -Perimeter erreichbar und demnach die Voraussetzung für Aromatizität gegeben. Synthese und Eigenschaften von syn-1,6; 8,13-Bisoxido-[14]annulen bestätigen diese Vorstellungen auf eindrucksvolle Weise.

I. Einleitung

Die durch die Entdeckung der Tropolone und des Tropyliumions eingeleitete stürmische Entwicklung der Chemie carbocyclischer aromatischer Siebenringssysteme [1] brachte es mit sich, daß die noch unbekannten Heterotropilidene Oxepin (1), Azepin (2) und Thiopin (3) – formal die Homologen des Furans, Pyrrols und Thiophens – zunehmend Aufmerksamkeit erlangten. Als potentielle 8π -Elektronensysteme,

isoelektronisch mit dem instabilen Cycloheptatrienyl-Anion [2] und dem Cyclooctatetraen, genügen (1), (2) und (3) nicht der Hückel-Regel und sollten daher keine den Tropyliumverbindungen vergleichbare elektronische Stabilität besitzen. Heterotropilidene sind somit interessante Prüfobjekte der modernen Theorien über die Natur des aromatischen Zustands [3]. Die



[*] Prof. Dr. E. Vogel und Dr. H. Günther
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47

[1] T. Nozoe in D. Ginsburg: Non-Benzenoid Aromatic Compounds. Interscience, New York 1959, S. 339; W. v. E. Doering: Theoretical Organic Chemistry. Butterworths, London 1959, S. 35; D. M. G. Lloyd: Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds. Elsevier, Amsterdam 1966.

[2] H. J. Dauben jr. u. M. R. Rifi, J. Amer. chem. Soc. 85, 3041 (1963); W. v. E. Doering u. P. P. Gaspar, ibid. 85, 3043 (1963); R. Breslow u. H. W. Chang, ibid. 84, 1484 (1962).

[3] E. Hückel, Z. Physik 70, 204 (1931); Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen. Verlag Chemie, Berlin 1938; A. Streitwieser: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. J. Wiley, New York 1961, S. 256.

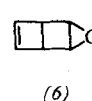
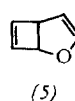
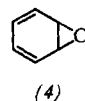
Kenntnis der Heterotropilidene verspricht vor allem wertvolle Aufschlüsse über Gemeinsamkeiten und Unterschiede in den Eigenschaften von $4n$ - und $(4n + 2)$ - π -Elektronensystemen.

Während für Oxepin und Thiepin, ungeachtet ihrer einfachen Struktur, bisher alle Syntheseveruche scheiterten [4], sind *N*-Alkoxy-carbonyl-azepine [5] und *N*-Cyan-azepine [6] durch Thermolyse von Azidoformiaten bzw. Cyanazid in Benzol und dessen Derivaten leicht zugänglich geworden. Über den bei der alkalischen Hydrolyse von *N*-Äthoxycarbonyl-azepin gebildeten Stammkörper 1*H*-Azepin (2) liegen noch keine näheren Angaben vor. Offenbar handelt es sich um eine sehr reaktive Substanz, die sich rasch in das tautomere 3*H*-Azepin umlagert [7,8]. Auch das aus *N*-Äthoxycarbonyl-azepin hergestellte *N*-Methyl-azepin [7,9], das bezüglich seines spektralen Verhaltens (2) am nächsten kommen dürfte, ist wenig beständig; es wandelt sich schon nach kurzem Stehen in Äther in ein Dimeres um [9].

Die Darstellung des *N*-methylierten Azepins rechtfertigte die Erwartung, daß von den Heterotropilidenen (1) bis (3) zumindest das Oxepin isolierbar sein sollte. Dieses birgt zwar ebenso wie seine Analoga die Gefahr einer Isomerisierung zum benzoiden System (Bildung von Phenol) in sich, doch besteht weder die Möglichkeit einer Tautomerisierung (wie diese bei (2) gegeben ist), noch ist eine Spontan-Eliminierung des Heteroatoms (wie sie bei (3) via Benzol-sulfid denkbar ist) zu befürchten.

Die Mehrzahl der früheren Versuche zur Oxepin-Synthese hatte die Willstättersche Cycloheptatrien-Synthese zum Vorbild, war also darauf gerichtet, in Tetrahydro- oder Dihydro-oxepine die fehlenden Doppelbindungen einzuführen [10]. Bei kritischer Durchsicht dieser experimentellen Befunde gewinnt man den Eindruck, daß es in den meisten Fällen überhaupt nicht zur Bildung des Oxepins kam. Sollte andererseits bei der einen oder anderen Reaktion das gesuchte Produkt entstanden sein, so konnte es bei den drastischen Reaktionsbedingungen kaum eine Überlebenschance haben.

Angesichts der Schwierigkeit, Oxepin auf dem Weg über partiell hydrierte Derivate zu erhalten, bietet sich als alternative Darstellungsmethode die thermische Umlagerung energiereicher Oxepin-Valenzisomere



an [11]. Der Blick richtet sich dabei vor allem auf das hypothetische Benzoxoxid (4), von dem mehr intuitiv als durch thermodynamische Fakten begründet angenommen wurde, daß es das weniger stabile der beiden Isomeren darstelle. Bei dieser Einschätzung der Stabilitätsverhältnisse konnte mit einer leichten Benzoxoxid \rightarrow Oxepin-Isomerisierung gerechnet werden, zumal der disrotatorische Verlauf der Reaktion [12] und die geometrischen Gegebenheiten des valenzisomeren Systems aufeinander abgestimmt sind. Im Falle des Vierring-Valenzisomeren 2-Oxa-bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien (5) ist das Ergebnis der Thermolyse dagegen weniger sicher vorauszusagen. Die bei (5) erforderliche Öffnung des Cyclobutenrings geht nämlich stereochemisch (conrotatorischer Prozeß) nicht konform mit der Umlagerung zum Oxepin [12,13], was eine dem Produkt kaum zuträgliche hohe Isomerisierungstemperatur bedingen dürfte. Bei dem schließlich zu erwägenden Oxid des Dewar-Benzols (6) ist die Umwandlung in Oxepin wiederum aussichtsreich, da hier die extrem hohe Ringspannung bereits bei niedriger Temperatur eine radikalische Spaltung der den beiden Vierringen gemeinsamen Bindung ermöglichen sollte. Die sterisch ungünstige synchrone Cyclobuten-Isomerisierung würde damit gleichsam überspielt.

II. Thermolyse von Epoxid-C-C-Bindungen

Für Benzoxoxid besteht in der Dehydrohalogenierung des bekannten 4,5-Dibrom-1,2-epoxycyclohexans (17) [14] ein einfaches Syntheschema. Nach Untersuchungen von *Meinwald* und *Nozaki* [15] ist jedoch Phenol das einzige isolierbare Produkt, wenn (17) mit γ -Kollidin oder Natriumglykolat in überschüssigem Äthylenglykol erhitzt wird. Gleichzeitig im eigenen Arbeitskreis an (17) durchgeführten Dehydrohalogenierungsversuchen [16], bei denen eine Reihe von Stickstoffbasen eingesetzt wurde, blieb ebenfalls der Erfolg versagt.

Die Tatsache, daß damals sowohl eine unter sehr milden Bedingungen verlaufende Dehydrohalogenierung von (17) zum Benzoxoxid als auch die – unter Spaltung einer Epoxid-C-C-Bindung sich vollziehende – Benzoxoxid-Oxepin-Isomerisierung als ungewöhnliche

[4] 3-Benzoxepin ist durch Untersuchungen von *K. Dimroth* bekannt geworden [*K. Dimroth, G. Pohl u. H. Follmann, Chem. Ber.* 99, 634 (1966); *K. Dimroth u. G. Pohl, Angew. Chem.* 73, 436 (1961)]; frühere Arbeiten behandeln Derivate von 3-Benzoxepin und von dessen *N*- und *S*-Analoga.

[5] *K. Hafner u. C. König, Angew. Chem.* 75, 89 (1963); *K. Hafner, D. Zinser u. K.-L. Moritz, Tetrahedron Letters* 26, 1733 (1964); *R. J. Cotter u. W. F. Beach, J. org. Chemistry* 29, 751 (1964); *W. Lwowski, T. J. Maricich u. T. W. Mattingly jr., J. Amer. chem. Soc.* 85, 1200 (1963).

[6] *F. D. Marsh u. H. E. Simmons, J. Amer. chem. Soc.* 87, 3529 (1965).

[7] *K. Hafner, Angew. Chem.* 75, 1041 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 165 (1964).

[8] Einen Eisentricarbonyl-Komplex des 1*H*-Azepins gewannen kürzlich *E. O. Fischer u. H. Rühle, Z. anorg. allg. Chem.* 341, 137 (1965).

[9] *K. Hafner u. J. Mondt, Angew. Chem.* 78, 822 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 839 (1966).

[10] *S. Olsen u. R. Bredoch, Chem. Ber.* 91, 1589 (1958); *E. E. Schweizer u. W. E. Parham, J. Amer. chem. Soc.* 82, 4085 (1960); *J. Meinwald, D. W. Dicker u. N. Danieli, ibid.* 82, 4087 (1960); *W. Kinzebach, Diplomarbeit, Universität Marburg, 1962.*

[11] Zusammenfassung über Valenzisomerisierungen gespannter Ringsysteme: *E. Vogel, Angew. Chem.* 74, 829 (1962); siehe ferner *S. J. Rhoads in P. de Mayo: Molecular Rearrangements, Wiley, New York 1963, S. 655.*

[12] *R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc.* 87, 395 (1965).

[13] Zur Stereochemie der Valenzisomerisierung von Cyclobutenen siehe *R. Criegee, D. Seebach, R. E. Winter, B. Börretzen u. H.-A. Brune, Chem. Ber.* 98, 2339 (1965).

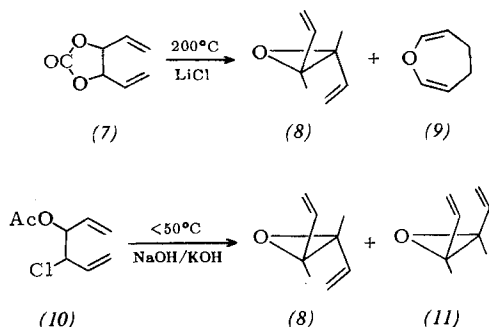
[14] *E. E. van Tamelen, J. Amer. chem. Soc.* 77, 1704 (1955).

[15] *J. Meinwald u. H. Nozaki, J. Amer. chem. Soc.* 80, 3132 (1958).

[16] *J. Ferry, Diplomarbeit, Technische Hochschule Karlsruhe, 1959.*

Reaktionen angesehen werden mußten, mag das Zögern verständlich machen, den oben skizzierten Weg zum Oxepin nach diesen wenig verheißungsvollen Ergebnissen weiter zu verfolgen. Nachdem aber mehrfach Spaltungen von Epoxiden an der C–C-Bindung bekanntgeworden waren, gab es zumindest hinsichtlich der Realisierbarkeit der zweiten Reaktionsstufe kaum noch Zweifel.

Besonders nahen Bezug zum Benzoloxid-Oxepin-Problem hat die Studie von *Braun*^[17] über die Pyrolyse von 1,2-Divinyläthylencarbonat (7) (*cis-trans*-Iso-



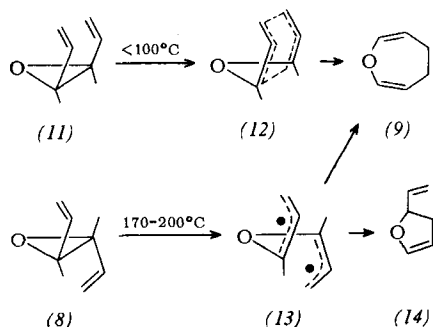
merengemisch) unter LiCl-Katalyse. Die 200 °C erfordernde Reaktion liefert außer *trans*-1,2-Divinyläthylencarbonat (8) das 4,5-Dihydrooxepin (9), das seine Entstehung sehr wahrscheinlich einer durch die Epoxid-Ringspannung erleichterten Cope-Umlagerung von primär gebildetem *cis*-1,2-Divinyläthylencarbonat (11) verdankt. Um die Carbonat-Pyrolyse, die der Isolierung von (11) keine Chance läßt, zu umgehen, untersuchten *Stogryn*, *Gianni* und *Passannante*^[18] die Einwirkung von Alkalihydroxyd auf 3-Chlor-4-acetoxy-1,5-hexadien (10) (vermutlich ein Gemisch der beiden Diastereomeren). Die Epoxidbildung vollzog sich hier schon bei 40 bis 50 °C, und es gelang tatsächlich, *cis*-1,2-Divinyläthylencarbonat zu fassen. Erwartungsgemäß erfährt das *cis*-1,2-Divinyläthylencarbonat bereits unterhalb 100 °C die Cope-Umlagerung (11) → (12), die quantitativ zum 4,5-Dihydrooxepin (9) führt.

Wir sind dem thermischen Verhalten des relativ stabilen *trans*-1,2-Divinyläthylencarbonats nachgegangen^[19] und stellten fest, daß es sich bei 170 bis 200 °C ebenfalls vollständig unter Lösung der Epoxid-C–C-Bin-

dung umlagert; carbonylhaltige Isomerisierungsprodukte waren nicht nachweisbar. Wie im Falle des *cis*-Isomeren erhielt man 4,5-Dihydrooxepin, doch war dieses von einem den früheren Bearbeitern entgangenen zweiten Produkt, das als 2-Vinyl-2,3-dihydrofuran (14) identifiziert wurde, begleitet. Das Mengenverhältnis von Sieben- zu Fünfringäther (30:70) ist zwischen 170 und 200 °C nahezu unabhängig von der Temperatur und der Pyrolysedauer. Aus der vergleichsweise hohen Isomerisierungstemperatur einerseits und der beobachteten Reaktionsverzweigung andererseits ist zu folgern, daß die Umlagerung des *trans*-1,2-Divinyläthylencarbonats (8) über die Biradikal-Zwischenstufe (13) verläuft.

Die mechanistische Interpretation der Pyrolyse von *cis*- und *trans*-1,2-Divinyläthylencarbonat, die nicht zuletzt durch Analogien zum thermischen Verhalten *cis-trans*-isomerer 1,2-Divinylcycloalkane mit gespannten Ringen^[11, 20–24] nahegelegt wird, ließ sich durch eine kinetische Studie untermauern. Die in der Gasphase durchgeführten Isomerisierungen der beiden Verbindungen verliefen streng nach dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Eine Vergrößerung der Oberfläche beschleunigte die Reaktion des *cis*-Oxids nicht merklich, während beim *trans*-Oxid eine geringe Wandkatalyse festzustellen war. Für die Umlagerung der *cis*-Verbindung ermittelte man die Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger = 24,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -11,3 \text{ cal}\cdot\text{grad}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, für die der *trans*-Verbindung $\Delta H^\ddagger = 36,0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -0,4 \text{ cal}\cdot\text{grad}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[19].

Einer niedrigen Aktivierungsenergie und stark negativen Aktivierungsentropie beim *cis*-1,2-Divinyläthylencarbonat steht demnach eine relativ hohe Aktivierungsenergie und eine nur schwach negative Aktivierungsentropie bei der *trans*-Verbindung gegenüber. Zieht man die Natur der Umlagerungsprodukte mit in Betracht, so sind die wesentlichen Kriterien erfüllt, um für die Isomerisierung des *cis*-Oxids einen Synchronmechanismus, für die des *trans*-Oxids dagegen einen radikalischen Reaktionsablauf zu fordern. Die Senkung der Aktivierungsenergie um 11 kcal·mol^{–1}, die der cyclische Übergangszustand bei (11) im Vergleich zur radikalischen Spaltung bei (8) bewirkt, liegt in der für analoge Fälle festgestellten Größenordnung^[23–26].



[17] R. A. Braun, J. org. Chemistry 28, 1383 (1963).

[18] E. L. Stogryn, M. H. Gianni u. A. J. Passannante, J. org. Chemistry 29, 1275 (1964).

[19] E. Vogel, R. Sundermann u. R. Schubart, unveröffentlichte Versuche.

[20] E. Vogel, K.-H. Ott u. K. Gajek, Liebigs Ann. Chem. 644, 172 (1961).

[21] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963).

[22] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

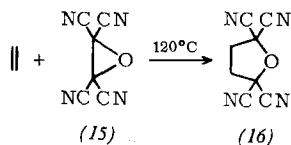
[23] G. S. Hammond u. C. D. DeBoer, J. Amer. chem. Soc. 86, 899 (1964); E. Schmidt, Diplomarbeit, Universität Köln, 1964.

[24] W. R. Roth, persönliche Mitteilung.

[25] Nach W. v. E. Doering u. J. C. Gilbert, Tetrahedron, Suppl. No. 7, 397 (1966), Fußnoten 36 und 37, bewirkt der Synchronprozeß beim 1,5-Hexadien selbst eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie um 11 kcal·mol^{–1} [Spaltung von 1,5-Hexadien in freie Allylradikale: $\Delta H^\ddagger = 46,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$; Cope-Umlagerung von 1,1-Dideuterio-1,5-hexadien: $\Delta H^\ddagger = 35,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$].

[26] Für die Isomerisierung von *trans*-1,2-Divinylcyclopropan in 1,4-Cycloheptadien wurden von R. Sundermann folgende Aktivierungsparameter gefunden: $\Delta H^\ddagger = 32 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -3,6 \text{ cal}\cdot\text{grad}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (vgl. [21]).

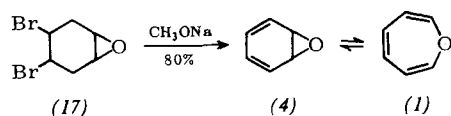
Auf ein weiteres Beispiel einer Epoxidöffnung an der C-C-Bindung stießen Linn, Webster und Benson^[27] beim Tetracyanäthylenoxid (15). Diesem kommt die Fähigkeit zu, mit Olefinen und Acetylenen unter Bildung von Tetracyan-tetrahydrofuranen (16) bzw. Tetracyan-dihydrofuranen Cycloadditionen einzugehen. Tetracyanäthylenoxid vermag sich selbst an aromatische Systeme anzulagern, wobei Tetracyan-tetrahydroisobenzofurane entstehen.



Eine kinetische Untersuchung der Reaktion von Tetracyanäthylenoxid mit Styrol und *trans*-Stilbenen ergab^[28], daß dem Additionsschritt ein thermisches Gleichgewicht zwischen Tetracyanäthylenoxid und einer aktivierten Form desselben vorgelagert ist. Bei Einsatz hinreichend reaktionsfreudiger Olefine wie Styrol wird die Bildung von angeregtem Tetracyanäthylenoxid geschwindigkeitsbestimmend. Die in zweiter Stufe erfolgende Addition besitzt die Merkmale eines Mehrzentrenprozesses.

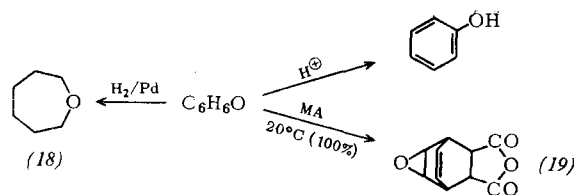
III. Benzoloxid-Oxepin

Der Verlauf der Thermolyse von *cis*- und *trans*-1,2-Divinyläthylenoxid ermutigte uns, das Konzept, Oxepin über Benzoloxid zu synthetisieren, erneut aufzugreifen. Das eigentliche Problem lag nunmehr in der Auffindung eines geeigneten Weges zum Benzoloxid. Des leicht zugänglichen Ausgangsmaterials wegen bot sich eine Überprüfung der Dehydrohalogenierung von 4,5-Dibrom-1,2-epoxycyclohexan (17)^[15,16] an. Wir fanden, daß (17) bei der Einwirkung von Natrium-methylat in siedendem Äther in über 80 % Ausbeute ein mit Phenol isomeres oranges Produkt ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) liefert^[29,30]. Liegt hier Benzoloxid, oder Oxepin, oder ein valenztautomerer Gemisch von Benzoloxid und Oxepin vor? In Analogie zu den Verhältnissen beim

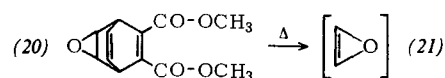


Tropiliden^[11] erwies es sich als problematisch, auf chemischem Wege eine Entscheidung zwischen diesen drei Möglichkeiten zu treffen.

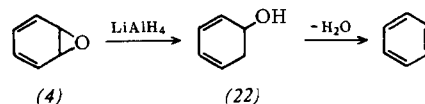
Die bei Raumtemperatur beständige Substanz ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) isomerisiert sich unter dem katalytischen Einfluß von Brönsted(Protonen)- und Lewis-Säuren leicht zum Phenol; selbst in neutraler wäßriger Lösung tritt, wenn auch langsam, Aromatisierung ein. Destillation bei Normaldruck ruft ebenfalls eine – mehr oder weniger vollständige – Umlagerung zum Phenol hervor. Bei der Hydrierung mit Palladium-Kohle entsteht hauptsächlich Oxepan (18) (etwa 70 %) neben Cyclohexanol



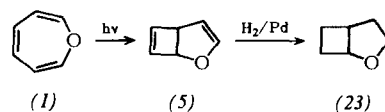
und nicht identifizierten Produkten. Mit Maleinsäureanhydrid erhält man bereits bei 20 °C innerhalb von Minuten ein Addukt (19), das sich aufgrund des NMR-Spektrums und des Fehlens eines UV-Maximums oberhalb 220 m μ vom Benzoloxid ableiten muß. Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester ergibt im Verlauf von Tagen (20 °C) ein Addukt (20) desselben Typs. Versuche, (20) nach der Methode von Alder und Rickert in Acetylenoxid (21) und Phthalsäureester zu spalten, brachten bisher kein eindeutiges Ergebnis.



Das Dehydrohalogenierungsprodukt ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) unterliegt der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid, wobei im Vakuum destillierbares Cyclohexa-1,3-dien-5-ol (22) – „hydratisiertes Benzol“ – entsteht, das beim Stehenlassen durch Wandkatalyse in Benzol und Wasser zerfällt. Methylolithium führt zu einem Gemisch der relativ beständigen *cis*- und *trans*-1-Methylcyclohexa-2,4-dien-6-ole, in dem der Anteil des *cis*-Isomeren über 90 % ausmacht.



Während das Ergebnis der Hydrierung gleicherweise mit der Benzoloxid- und mit der Oxepin-Formel vereinbar ist, ist man geneigt, die verhältnismäßig leicht erfolgende Diensynthese, die Isomerisierung zum Phenol sowie die Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion zugunsten der Benzoloxid-Formel zu interpretieren. Die neuerdings festgestellte, nahezu quantitative photochemische Umwandlung des Produktes ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) in 2-Oxa-bicyclo[3.2.0]hepta-3,6-dien (5) erlaubt andererseits einen Rückschluß auf die Anwesenheit von Oxepin^[31]. Daß Oxepin erst bei der Bestrahlung aus Benzoloxid gebildet wird, ist nicht anzunehmen, denn eine photochemische Benzoloxid-Oxepin-Isomerisierung sollte sich nach der Woodward-Hoffmann-Regel^[12] verbieten. Das Photoisomere (5), dessen Struktur vor allem durch die katalytische Hydrierung zum 2-Oxa-bicyclo[3.2.0]heptan (23) gesichert ist^[32], zeichnet sich erwartungsgemäß durch relativ hohe thermische Stabilität aus.



[27] W. J. Linn, O. W. Webster u. R. E. Benson, J. Amer. chem. Soc. 85, 2032 (1963); W. J. Linn u. R. E. Benson, ibid. 87, 3657 (1965).

[28] W. J. Linn, J. Amer. chem. Soc. 87, 3665 (1965).

[29] E. Vogel, R. Schubart u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 535 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 510 (1964); Chem. Engng. News 42, No. 40, 40 (1964).

[30] E. Vogel, W. A. Böll u. H. Günther, Tetrahedron Letters 1965, 609.

[31] Eine analoge Photoisomerisierung wurde von L. A. Paquette u. J. H. Barrett beim 2,7-Dimethyloxepin festgestellt. J. Amer. chem. Soc. 88, 1718 (1966).

[32] L. A. Paquette, J. H. Barrett, R. P. Spitz u. R. Pitcher, J. Amer. chem. Soc. 87, 3417 (1965).

Bei der für die Rückisomerisierung von (5) in Oxepin erforderlichen Temperatur (150–160 °C) ist dieses nicht mehr beständig, so daß als Pyrolyseprodukt nur Phenol erhalten wird.

Die genannten chemischen Reaktionen machen das Vorliegen eines valenztautomeren Gemischs von Benzoloxid und Oxepin zwar sehr wahrscheinlich, doch kommt ihnen keine letzte Beweiskraft zu, da eine durch das jeweilige Agens ausgelöste Strukturänderung nicht auszuschließen ist. Eine Klärung des Benzoloxid-Oxepin-Problems mußte daher mit spektroskopischen Methoden versucht werden.

Das UV-Spektrum des Produktes zeigt, wie aus Abbildung 1 ersichtlich, eine ungewöhnlich starke Lösungsmittelabhängigkeit. Die Absorptionskurven weisen einen isosbestischen Punkt auf, ein sicheres Kriterium dafür, daß zwei miteinander im Gleichgewicht stehende Verbindungen – Benzoloxid und Oxepin – vorhanden sind. Um die Maxima zuzuordnen und eine Aussage über das Mengenverhältnis der Komponenten machen zu können, suchten wir uns mit Hilfe geeigneter Vergleichssubstanzen Aufschluß über die UV-Spektren von Benzoloxid und Oxepin zu verschaffen.

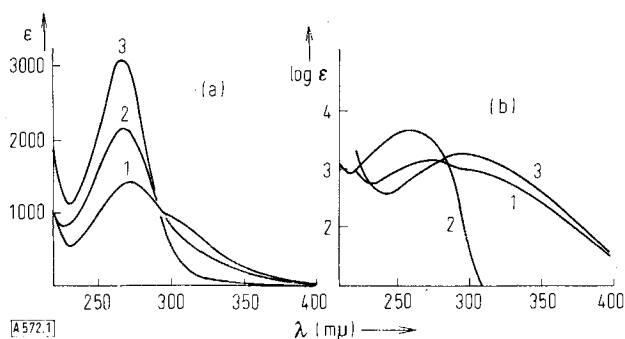


Abb. 1. (a): UV-Spektrum von Benzoloxid-Oxepin (4) in 1. Isooctan, 2. in Methanol, 3. in Wasser-Methanol (85:15). (b): UV-Spektren in Isooctan. 1. Benzoloxid-Oxepin (4), 2. 8,9-Indanoxid (24), 3. 2,7-Dimethyloxepin (25).

Als Modell für Benzoloxid wählten wir 8,9-Indanoxid (24), bei dem die Umlagerung in das Oxepin-Isomere durch die als Klammer wirkende Trimethylenbrücke blockiert ist (vgl. Abschn. IV.5). Nach demselben Prinzip war bereits früher das Norcaradien-Gerüst fixiert worden [33, 34]. Das 8,9-Indanoxid (24) ist farblos und besitzt mit $\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 4900$) in Isooctan ein UV-Spektrum vom Typ des Cyclohexa-1,3-diens.

Für Oxepin steht in dessen 2,7-Dimethylderivat (25), bei dem die Konzentration des eventuellen Oxid-Tautomeren unter der Nachweisgrenze spektroskopischer



[33] E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673.

[34] J. Schreiber, W. Leimgruber, M. Pesaro, P. Schudel, T. Threlfall u. A. Eschenmoser, Helv. chim. Acta 44, 540 (1961); R. Darms, T. Threlfall, M. Pesaro u. A. Eschenmoser, ibid. 46, 2893 (1963).

Methoden liegt, eine günstige Vergleichssubstanz zur Verfügung. 2,7-Dimethyloxepin zeigt im Elektronenspektrum eine breite Absorptionsbande mit λ_{max} (in Isooctan) = 297 mμ ($\epsilon = 1800$), die sich bis ca. 430 mμ erstreckt und der Verbindung eine gelborange Farbe verleiht. Bezeichnenderweise hat sowohl das UV-Spektrum von (24) als auch das von (25) die Lösungsmittelabhängigkeit praktisch eingebüßt.

Für das UV-Spektrum des Dehydrohalogenierungsproduktes ergibt sich aus diesen Befunden, daß das in Isooctan beobachtete Maximum bei 271 mμ ($\epsilon = 1430$) von der Benzoloxid-Komponente stammt, während die Schulter bei 305 mμ ($\epsilon = 900$) von dem in diesem Bereich gelegenen Maximum des Oxepins herrührt. Die Lage des Gleichgewichts läßt sich in Unkenntnis der Extinktionskoeffizienten der beiden Valenztautomeren nicht genau ermitteln, doch kann anhand von Vergleichen mit den Spektren von (24) und (25) die Benzoloxid-Konzentration in Isooctan auf etwa 30 % und in Wasser-Methanol (85:15) auf etwa 90 % abgeschätzt werden. Was die vermutlich auf verschiedene Ursachen zurückzuführende Lösungsmittelabhängigkeit des Benzoloxid-Oxepin-Gleichgewichts betrifft, so ist aufschlußreich, daß der Benzoloxid-Anteil mit steigender Dielektrizitätskonstante des Solvens zunimmt [30].

Die Existenz einer Benzoloxid-Oxepin-Valenztautomerie mit vergleichbarer Konzentration der Komponenten erschließt sich ebenso eindeutig aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen, die darüber hinaus die thermodynamischen und kinetischen Parameter des Gleichgewichts abzuleiten gestatten.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Produktes (Abb. 2) weist bei Raumtemperatur drei Signalgruppen im Absorptionsbereich olefinischer Protonen auf, deren chemische Verschiebungen sich hinreichend unterscheiden, um allein aufgrund der Multiplizität eine Zuordnung zu den drei Protonenpaaren von Benzoloxid oder Oxepin zu ermöglichen. Man darf demnach die in erster Näherung als Dublett anzusprechende Signalgruppe bei $\tau = 4,8$ den α -Protonen zuschreiben, während die Multipletts bei $\tau = 3,9$ und $\tau = 4,4$ auf die γ - bzw. β -Protonen zurückgeführt werden können.

Der wesentlichste Unterschied in den Spektren von Benzoloxid und Oxepin ist für die Lage der α -Protonenresonanzen vorherzusehen. Orientiert man sich für

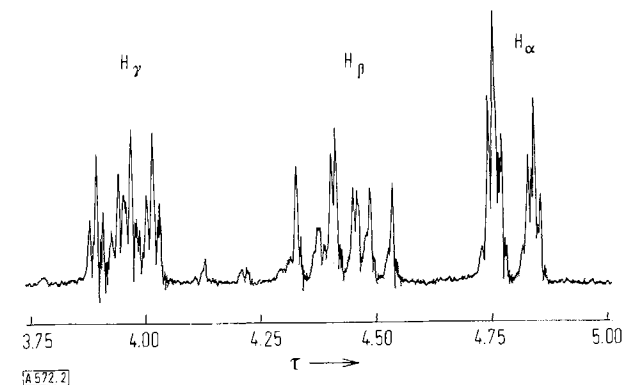


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum von Benzoloxid-Oxepin bei Raumtemperatur (in CS_2 ; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan).

Oxepin an den Verhältnissen bei cyclischen Enol-äthern, so sollten die α -Protonen des Oxepins nahe $\tau = 4,0$ absorbieren. Die Resonanzsignale der Benzoloxid- α -Protonen hingegen würde man gemäß den Erfahrungen mit vinyl-substituierten Epoxiden im Bereich von $\tau = 6,5$ – $7,0$ vermuten (Tabelle 1).

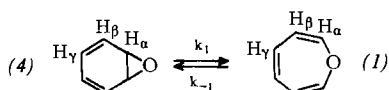
Tabelle 1. τ -Werte der α -Protonen cyclischer Enoläther und vinyl-substituierter Epoxide.

4,5-Dihydrofuran	3,77 [35]	trans-Divinyl-äthylenoxid	6,9 [37]
5,6-Dihydro- γ -pyran	3,78 [35]	cis-Divinyl-äthylenoxid	6,6 [37]
γ -Pyran	3,84 [36]	Cyclooctatetraenoxid	6,7 [37]
4,5-Dihydrooxepin	3,9 [37]	1,2-Epoxy-cycloocta-3,6-dien	6,5 [39]
2,3-Dihydrooxepin	3,69 [38]		
1-Benzoxepin	3,9 [37]		

Die Feststellung, daß die α -Protonenresonanz ν^α des Produktes zwischen den für Benzoloxid und Oxepin zu erwartenden Werten auftritt, spricht für eine schnelle Valenztautomerie mit vergleichbarer Population der beiden Formen, denn bei einem raschen Austausch ($k > 10^3 \text{ sec}^{-1}$) der einander entsprechenden Benzoloxid- und Oxepin-Protonen ist ν^α (analoges gilt

$$\nu^\alpha = p_{(4)} \nu^\alpha_{(4)} + p_{(1)} \nu^\alpha_{(1)} \quad (a)$$

für ν^β und ν^γ) nach Gl. (a) als Mittelwert der chemischen Verschiebungen $\nu^\alpha_{(4)}$ und $\nu^\alpha_{(1)}$ aufzufassen ($p_{(4)}$, $p_{(1)}$ = Molenbrüche) [40].



Die Annahme eines derartigen Gleichgewichts wird durch die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums [41] (Abb. 3) eindrucksvoll bestätigt.

Bis hinab zu -80°C beobachtet man im wesentlichen Verschiebungen der Resonanzfrequenzen. So rückt die Resonanz der α -Protonen stetig nach höherer Feldstärke, während sich die der β -Protonen in umgekehrtem Sinne ändert; die γ -Protonenresonanz bleibt demgegenüber annähernd konstant. Das gleiche Phänomen ist auch wahrzunehmen, wenn man bei Raumtemperatur von Tetrachlorkohlenstoff zu polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Dimethylsulfoxid/Wasser übergeht (vgl. hierzu die Lösungsmitte labhängigkeit des UV-Spektrums, Abb. 1). Die Resonanzverschiebungen werden demnach durch eine Verlagerung des Gleichgewichts hervorgerufen. Wie aus der sich verstärkenden Abschirmung der α -Protonen zu folgern ist, begünstigt die abnehmende Temperatur – ebenso wie der Wechsel zum polaren Solvens – die Benzoloxid-Komponente.

[35] L. M. Jackman: Applications of NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry. Pergamon Press, London 1959, S. 62.

[36] S. Masamune u. N. T. Castellucci, J. Amer. chem. Soc. 84, 2452 (1962).

[37] E. Vogel, R. Schubart u. H. Günther, unveröffentlichte Ergebnisse.

[38] E. E. Schweizer u. W. E. Parham, J. Amer. chem. Soc. 82, 4085 (1960).

[39] P. Radlick u. S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 86, 1866 (1964).

[40] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1959, S. 218.

[41] H. Günther, Tetrahedron Letters 1965, 4085.

Bei Senkung der Temperatur unter -80°C wird die Austauschgeschwindigkeit schließlich so stark herabgesetzt, daß aus dem „Mittelwertsspektrum“ die individuellen Spektren der beiden Gleichgewichtspartner hervorgehen (Abb. 3f). Besonders deutlich äußert sich dieser Prozeß am Signal der α -Protonen. Es erreicht bei etwa -113°C seine maximale Halbwertsbreite und spaltet dann in zwei neue, erwartungsgemäß stark separierte Absorptionen auf, die nun den α -Protonen in Benzoloxid und Oxepin zukommen müssen.

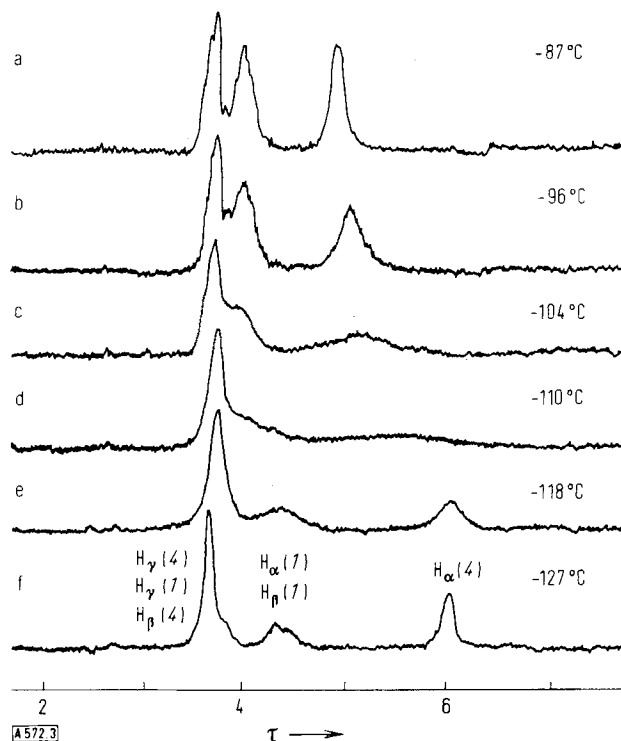


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektren von Benzoloxid-Oxepin bei verschiedenen Temperaturen in $\text{CF}_3\text{Br/Pentan}$ (2:1) (60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan).

Für die Ableitung der Kinetik des Gleichgewichts $(4) \rightleftharpoons (1)$ aus den Veränderungen der Linienform des Spektrums ist die Zuordnung des Tieftemperatur-Spektrums erforderlich. Diese kann aufgrund der Flächenverhältnisse der Signale und der folgenden Überlegungen getroffen werden:

1. Die Resonanz der α -Protonen im Benzoloxid muß bei höchster Feldstärke liegen [42].
2. Die relative chemische Verschiebung zwischen β - und γ -Protonen im Benzoloxid muß klein sein [43].
3. Die relative chemische Verschiebung zwischen β - und γ -Protonen im Oxepin muß groß sein [43].

Die Gleichgewichtskonstante K der Valenztautomerie $(4) \rightleftharpoons (1)$ wurde unterhalb der Koaleszenztemperatur (-113°C) aus dem Flächenverhältnis der Signale und oberhalb derselben aus der Resonanzlage des α -Protonensignals ermittelt. Ihre Temperaturabhängigkeit ergab für die Reaktionsenthalpie der Isomerisierung $(4) \rightarrow (1)$ den Wert $\Delta H^\circ (= H^\circ_{(1)} - H^\circ_{(4)}) = 1,7 \pm 0,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die zur Bestimmung der Aktivierungsparameter notwendige Kenntnis der Lebensdauer $\tau_{(4)}$ bzw. $\tau_{(1)}$ der Valenztautomerie erhielt man aus der Halbwertsbreite Δ' des α -Protonensignals im Gebiet des langsamen und des schnellen Austauschs (unterhalb -118°C bzw. oberhalb -110°C). Δ' wurde für Feldinhomogenität und Kopplung mit den β -Protonen korrigiert, wogegen Fernkopplungen mit den γ -Protonen keine Berücksichtigung fanden. Für die genannten

[42] Dies folgt aus den Daten der Tabelle 1.

[43] Diese Forderung ergibt sich aus den temperaturbedingten Änderungen der Resonanzfrequenzen im Mittelwertsspektrum.

Grenzfälle gelten die folgenden Beziehungen zwischen der Lebensdauer τ und der Austauschverbreiterung Δ_a eines Resonanzsignals [40,44]:

$$\text{Langsamer Austausch: } 1/\tau_{(4)} = k_1 = \pi \Delta_a \quad (b)$$

$$\text{Schneller Austausch: } 1/\tau_{(4)} = k_1 = 4\pi p_{(4)} p_{(1)}^2 (\delta\nu)^2 / \Delta_a \quad (c)$$

Die gemäß Gl. (b) und (c) für zehn verschiedene Temperaturen ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 ($= 1/\tau_{(4)}$) bzw. k_{-1} ($= 1/\tau_{(1)}$) erfüllen die Arrhenius-Gleichungen:

$$k_1 = 10^{14,4} \pm 1,1 \exp [-(9100 \pm 800)/RT] \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

$$k_{-1} = 10^{12,1} \pm 1,4 \exp [-(7200 \pm 1000)/RT] \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

Das Verhältnis der Frequenzfaktoren liefert die Entropiedifferenz ΔS° ($= S^\circ_{(1)} - S^\circ_{(4)}$) $= 10,5 \pm 8,3 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Berechnet man ΔS° dagegen über die Gleichgewichtskonstanten K , so erhält man $\Delta S^\circ = 11,0 \pm 5,0 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die günstige Gleichgewichtslage ($K < 20$) ermöglichte es, die Benzoloxid-Oxepin-Valenztautomerie durch NMR-Spektroskopie nachzuweisen und auszuwerten. Benzoloxid ist nach diesen Untersuchungen um ca. $1,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ energieärmer als Oxepin. Der mit der Benzoloxid-Oxepin-Umlagerung verbundene Entropiegewinn bewirkt jedoch, daß das Gleichgewicht bereits bei Raumtemperatur merklich nach der Oxepinseite verschoben ist ($\Delta G \approx -1,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Aufgrund der niedrigen Aktivierungsenergien von Hin- und Rückreaktion ($9,1$ bzw. $7,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), die eine Isolierung der reinen Isomeren allenfalls durch Festlegung im Kristall zulassen, ist Benzoloxid-Oxepin als fluktuierendes System aufzufassen (die Benzoloxid-Oxepin-Valenzisomerisierung ist bei 0°C etwa um den Faktor 10^4 schneller als die Valenzisomerisierung des Bullvalens [45]).

Wie sind die Stabilitätsverhältnisse im Benzoloxid-Oxepin-System zu interpretieren? Nach der Gruppeninkrement-Methode von Franklin [46] errechnet sich für Oxepin (drei *cis*-CH=CH-Gruppen, eine -O-Gruppe) eine Bildungsenthalpie von $29 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Eine entsprechende Kalkulation für Benzoloxid (je zwei *cis*-CH=CH- und CH-Gruppen, eine -O-Gruppe) führt je nach dem, ob man die Spannung des Epoxidrings mit 13 [47] oder $27 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ [48] veranschlagt, zu Bildungsenthalpien von 21 bzw. $35 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Differenz der Bildungsenthalpien von Oxepin und Benzoloxid ergibt sich hieraus zu 8 bzw. $-6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, während man experimentell $1,7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ findet. Aus dem Ergebnis dieser energetischen Betrachtung wäre die Folgerung zu ziehen [49], daß die Stabilisierungsenergie des Oxepins höchstensfalls (bei einer Epoxid-Ringspannung von $13 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) in der Größenordnung der des Tropilidens ($7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) [50] liegt.

[44] L. H. Piette u. W. A. Anderson, J. chem. Physics 30, 899 (1959).

[45] G. Schröder, J. F. M. Oth u. R. Merenyi, Angew. Chem. 77, 774 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 752 (1965).

[46] J. L. Franklin, Ind. Engng. Chem. 41, 1070 (1949).

[47] R. A. Nelson u. R. S. Jessup, J. Res. nat. Bur. Standards 48, 2307 (1952).

[48] A. S. Pell u. G. Pilcher, Trans. Faraday Soc. 61, 71 (1965).

[49] H. Günther, R. Schubart u. E. Vogel, Z. Naturforsch. 22b, 25 (1967).

[50] R. B. Turner, W. R. Meador u. R. E. Winkler, J. Amer. chem. Soc. 79, 4116 (1957); R. B. Turner: Theoretical Organic Chemistry. Butterworths, London 1959, S. 67.

Einen deutlicheren Hinweis auf den nach der Theorie zu erwartenden nichtaromatischen Charakter des Oxepins geben spektroskopische Untersuchungen am 2,7-Dimethyl- und 2,7-Pentamethylenoxepin (vgl. Abschn. IV.2). Diese erlauben den Schluß, daß Oxepine ein nichtebenes Ringgerüst besitzen, das dem der entsprechenden Tropilidene sehr ähnlich sein dürfte. Es ist somit gerechtfertigt, beim Oxepin von einem Heterotropiliden zu sprechen.

IV. Substituierte Oxepine

Die vorstehend beschriebene Darstellungsmethode des Oxepins ist ausbaufähig und ermöglichte bereits die Herstellung einer größeren Anzahl substituierter Oxepine. Die Grenzen dieser Synthese scheinen dadurch gegeben zu sein, daß sich die als Ausgangsverbindungen verwendeten 1,4-Cyclohexadiene mitunter nur schwer in 4,5-Dibrom-1,2-epoxycyclohexane, die unmittelbaren Vorstufen der Arenoxid-Oxepin-Systeme, umwandeln lassen. Werden die 1,4-Cyclohexadiene zunächst in 1,2-Epoxycyclohex-4-ene (anstatt in Dibromcyclohexene) übergeführt, so kann es von Vorteil sein, die noch fehlende Doppelbindung statt durch Bromierung-Dehydrobromierung durch Monoallylhalogenierung (mit *N*-Bromsuccinimid oder tert. Butylhypochlorit) und folgende Dehydrohalogenierung einzuführen.

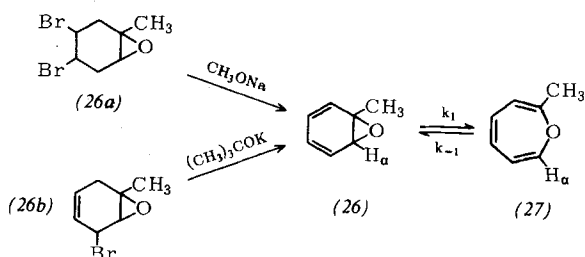
Die Tatsache, daß das Benzoloxid-Oxepin-Gleichgewicht so delikat ausgewogen ist, hat zur Folge, daß es nur geringer Substituenteneinflüsse bedarf, um dessen Lage praktisch ganz nach der einen oder anderen Seite zu verschieben. A priori lassen Substituenten in α -Stellung eine elektronische und eventuell eine sterische Begünstigung der Oxepinform voraussehen, während die Wirkung von Substituenten in β - und γ -Position nicht sicher abzuschätzen ist. Als Modellfall für die zu erwartende Substituentenabhängigkeit des Gleichgewichts kann das valenztautomere System Bicyclo-[4.2.0]octa-2,4-dien \rightleftharpoons Cycloocta-1,3,5-trien [51], in dem die Komponenten ebenfalls in vergleichbarer Menge vorliegen, betrachtet werden.

1. 2-Methyloxepin

2-Methyloxepin (27), eine orange Flüssigkeit ($K_p = 33,5\text{--}34^\circ\text{C}/11 \text{ Torr}$) wurde sowohl aus dem Dibromid (26a) als auch aus dem Allylbromid (26b) durch Dehydrobromierung (mit Natriummethylat bzw. Kalium-tert.butylat) gewonnen. Mit Maleinsäureanhydrid liefert es ein 1:1-Addukt ($F_p = 197\text{--}198^\circ\text{C}$), das sich aufgrund seines NMR-Spektrums vom 1-Methylbenzoloxid (26) ableitet.

2-Methyloxepin steht nach NMR- und UV-spektroskopischen Untersuchungen – anders als das schon erwähnte 2,7-Dimethyloxepin – noch mit einem be-

[51] A. C. Cope, A. C. Haven jr., F. L. Ramp u. E. R. Trumbull, J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 (1952); R. Huisgen: Organic Reaction Mechanisms. Special Publ., Chem. Soc. (London) No. 19, 3 (1965).



trächtlichen Anteil an der entsprechenden Arenoxidform (1-Methylbenzoxid) in „schnellem“ Gleichgewicht [49].

Das NMR-Spektrum ist wie beim Oxepin temperaturabhängig (Abb. 4). Die Temperaturabnahme führt zunächst zu einer Verbreiterung und danach zu einer Aufspaltung der Signale (-113°C); bei weiterer Abkühlung (-119°C) entwickeln sich die individuellen Spektren von (26) und (27). Die Veränderungen gegenüber dem Spektrum bei 37°C sind besonders deutlich im Fall der Absorption der Methylprotonen. Das für diese Protonen ursprünglich beobachtete Dublett ($J = 0,8\text{ Hz}$) bei $\tau = 8,20$ ist im Tieftemperatur-Spektrum in zwei Signale ($\tau = 8,09$ und $8,45$) getrennt, die nach ihrer Lage den Methylprotonen in (27) und (26) zukommen. Aus den Intensitäten ergibt sich, daß die beiden Verbindungen unter diesen Bedingungen im Molverhältnis 7:3 vorliegen. Das neue Signal bei $\tau = 6,26$ ist folgerichtig dem α -Proton in (26) zuzuordnen, während das Dublett bei $\tau = 4,22$ von dem

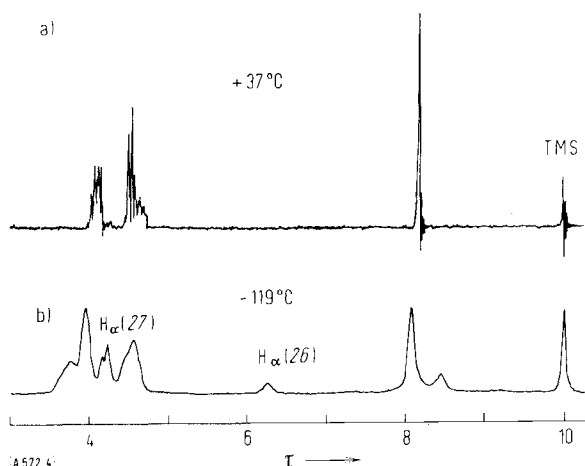


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektrum des 2-Methyloxepins (60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan).

a) in CS_2 bei $+37^{\circ}\text{C}$, b) in CF_3Br bei -119°C .

entsprechenden Proton in (27) herrühren muß. Die für das letztgenannte Proton gefundene Kopplung von ca. 5 Hz ist hiermit gut vereinbar. Das Intensitätsverhältnis dieser Protonen läßt ebenfalls ein Überwiegen der Oxepinform erkennen.

Die Gleichgewichtskonstante K der Valenztautomerie $(26) \rightleftharpoons (27)$ wurde unterhalb der Koaleszenztemperatur (-113°C) aus den Intensitäten der Methylprotonen-Signale und darüber aus der chemischen Verschiebung der Methylprotonen ermittelt. Die aus der Temperaturabhängigkeit von K gefolgerte Reaktionsenthalpie ΔH° der 1-Methylbenzoxid \rightarrow 2-Methyloxepin-Isomerisierung beträgt $0,4 \pm 0,2\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, weist also einen um $1,3\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ niedrigeren Wert auf als die entsprechende Reaktion im Stammsystem. Für ΔS° errechnen sich $5,0\text{ cal}\cdot\text{grad}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Die Aktivierungsparameter des Gleichgewichts wurden im vorliegenden Fall aus den temperaturbedingten Veränderungen der Methylprotonen-Resonanzen abgeleitet. Zur Auswertung benutzte man die vollständige Gleichung der Ab-

sorptionskurve [40,52], wobei auch die Kopplung der Methylprotonen mit dem benachbarten olefinischen Proton in der Oxepinform Berücksichtigung fand. Die theoretischen Spektren wurden mit einem Fortran-II-Programm berechnet. Ihre Anpassung an die experimentellen Spektren durch Variation der Austauschgeschwindigkeit ermöglichte die Bestimmung der Lebensdauer τ der Isomeren. Im Gebiet des langsamen und im Gebiet des schnellen Austausches konnten zur Ermittlung der τ -Werte (Lebensdauer) zusätzlich die Näherungsgleichungen (b) und (c) verwendet werden.

Die nach diesen Verfahren für die Valenztautomerie $(26) \rightleftharpoons (27)$ erhaltenen Arrhenius-Gleichungen lauten:

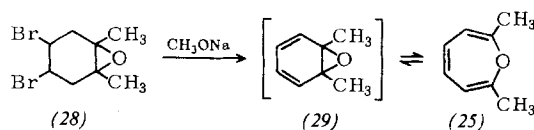
$$k_1 = 10^{14,2 \pm 0,9} \exp [-(9200 \pm 700)/RT] \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

$$k_{-1} = 10^{13,1 \pm 0,9} \exp [-(8700 \pm 700)/RT] \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

Stellt man die thermodynamischen und kinetischen Größen des Gleichgewichts $(26) \rightleftharpoons (27)$ denen des Stammsystems gegenüber, so fällt vor allem die Abnahme des ΔH° -Wertes der Arenoxid-Oxepin-Isomerisierung auf. Die Oxepinform erfährt somit durch die Einführung der Methylgruppe, sei es durch Hyperkonjugation oder σ -Bindungs-Stabilisierung [53], eine Energieerniedrigung relativ zur Oxidform. Die Aktivierungsenergie für die Umwandlung von (26) in (27) ist im Vergleich zu der der Benzoxid-Oxepin-Umlagerung dagegen nahezu unverändert geblieben.

2. 2,7-Dimethyloxepin

Bei dem zwei α -ständige Methylgruppen aufweisenden 2,7-Dimethyloxepin (25) [29], das bei der Dehydrobromierung des 4,5-Dibrom-1,2-epoxy-1,2-dimethylcyclohexans (28) mit NaOCH_3 in hoher Ausbeute entsteht, ist bereits eine so weitgehende Stabilisierung der Oxepin-Form erreicht, daß der Anteil der Oxid-Form im Gleichgewicht durch spektroskopische Methoden nicht mehr nachweisbar ist ($<5\%$). 2,7-Dimethyloxepin bildet jedoch noch sehr leicht ein von der Oxid-Form abgeleitetes Maleinsäureanhydrid-Addukt. Die starke Gleichgewichtsverlagerung zur Oxepin-Seite bei der α,α' -Dimethylsubstitution ist sicher nicht allein durch



die elektronische Wechselwirkung der Methylgruppen mit dem Doppelbindungssystem in (25) bedingt, sondern dürfte mit auf die ungünstigeren Konformationsverhältnisse in der Oxid-Form (*cis*-ständige ekliptische Methylgruppen) zurückzuführen sein.

Für die Einheitlichkeit des 2,7-Dimethyloxepins zeugt vor allem das NMR-Spektrum (Abb. 5a). Die Lage der Resonanzen von Methylprotonen ($\tau = 8,19$) und Ringprotonen ($\text{H}^{4,5}; \tau = 4,19$, $\text{H}^{3,6}; \tau = 4,75$) ist mit der

[52] H. S. Gutowsky, D. W. McCall u. C. P. Slichter, J. chem. Physics 21, 279 (1953); H. S. Gutowsky u. C. H. Holm, ibid. 25, 1228 (1956).

[53] A. Streitwieser: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. J. Wiley, New York 1961, S. 247.

Trienstruktur (25) ebenso im Einklang wie die Kopplungsparameter, die durch Analyse des AA'XX'-Systems der Ringprotonen erhalten wurden. Nahezu die gleichen Kopplungen findet man für die entsprechenden Protonen im 1,6-Dimethylcycloheptatrien [54, 55]. Die Gegenüberstellung der Spektren von (25) und 1,6-Dimethylcycloheptatrien (Abb. 5b) verdeutlicht eindrucksvoll die Verwandtschaft der beiden Verbindungen. Im NMR-Spektrum von (25) sind selbst bei -110°C noch keine Anzeichen einer Linienverbreiterung zu beobachten.

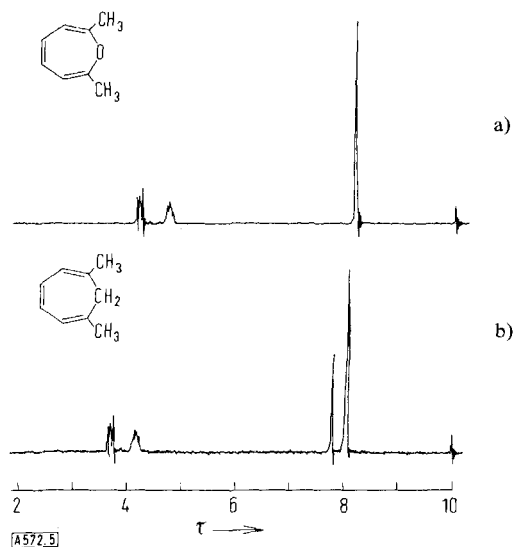
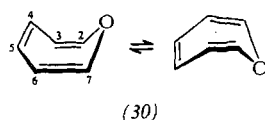


Abb. 5. ^1H -NMR-Spektren von a) 2,7-Dimethyloxepin (in CS_2), b) 1,6-Dimethylcycloheptatrien (in CCl_4) (60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan).

In Parallele hierzu ist bei (25) auch die starke Abhängigkeit des UV-Spektrums vom Lösungsmittel, wie sie für (1) und (27) kennzeichnend ist, verlorengegangen. 2,7-Dimethyloxepin scheint somit für physikalische Untersuchungen am Oxepin-System am besten geeignet zu sein [56].

Oxepin sollte eine dem Cycloheptatrien ähnliche Molekülgestalt (30), nämlich die einer Wanne, die vermutlich mit einer spiegelbildlichen Wannenform im Konformerengleichgewicht steht, besitzen. Anhaltspunkte für einen solchen nichtebenen Bau der Oxepine liefern die Kopplungsparameter der Olefinprotonen von (25) in Verbindung mit



dem UV-Spektrum des durch fünf Methylengruppen 2,7-überbrückten Oxepins (58). Für die Kopplungskonstante J_{34} ($= J_{56}$) wird man eine ähnliche Abhängigkeit vom Diederwinkel erwarten dürfen, wie sie für die analoge Kopplung beim Cycloheptatrien gegeben ist [57]. Der Größe von J_{34}

[54] H. D. Roth, Dissertation, Universität Köln, 1965.

[55] H. Günther u. H.-H. Hinrichs, Tetrahedron Letters 1966, 787.

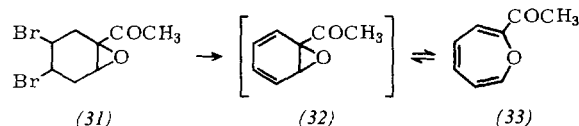
[56] Das IR-Spektrum des 2,7-Dimethyloxepins zeigt eine Enoläther-Bande bei 1155 cm^{-1} sowie intensive $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungsbanden bei 1655 und 1584 cm^{-1} .

[57] J. B. Lambert, L. J. Durham, P. Lepoutere u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 87, 3896 (1965); H. Günther u. R. Wenzl, Z. Naturforsch. 22b, 389 (1967).

sollte somit qualitativ die Geometrie des Trien-Teils von (25) zu entnehmen sein. Mit einem Wert von $5,5\text{ Hz}$ ist J_{34} den entsprechenden Konstanten des Cycloheptatriens und seines 1,6-Dimethylderivats ($5,5$ bzw. $5,4\text{ Hz}$) praktisch gleich. Es kann nach diesem Befund als sicher gelten, daß die C_4-C_5 -Doppelbindung nicht in der durch die C-Atome 2, 3, 6 und 7 gebildeten Ebene liegt. Daß auch das Sauerstoffatom aus dieser Ebene herausragt, macht die gute Übereinstimmung der UV-Spektren von (25) und 2,7-Pentamethylenoxepin (58) (vgl. Abschn. IV.5), in dem die Abbeugung des Sauerstoffs relativ zum Trien-Teil aus sterischen Gründen erzwungen wird, wahrscheinlich.

3. 2-Acetyloxepin

Wirksamer als eine α -ständige Methylgruppe vermag ein zur Konjugation befähigter α -Substituent, etwa eine Acetylgruppe, die Oxepinform zu stabilisieren. Das durch Dehydrobromierung des 1-Acetyl-4,5-dibrom-1,2-epoxycyclohexans (31) mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en [58] (andere Basen führten stets zu polymeren Produkten) bereitete rotbraune 2-Acetyloxepin (33) ($K_p = 51^{\circ}\text{C}/0,4\text{ Torr}$) [59] ist einheitlich. Dies ergibt sich aus dem NMR-Spektrum (komplexes Multipllett der Olefinprotonen zwischen $\tau = 3,3$ und $4,5$, in dem ein dem Proton H^7 zuzuordnendes Dublett von Triplets bei $\tau = 4,06$ auszumachen ist) sowie aus der Tatsache, daß das NMR-Spektrum noch bei -60°C praktisch keine Veränderung zeigt. Den gleichen Schluß erlaubt das UV-Spektrum [λ_{max} (Cyclohexan) = $222\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 10900$), $315\text{ m}\mu$ (2500) und $360\text{ m}\mu$ (1200)] in Verbindung mit seiner nur geringfügigen Lösungsmittelabhängigkeit.



Obwohl die Oxid-Komponente (32) nicht gefaßt werden kann, scheint sie, wie im Fall des 2,7-Dimethyloxepins, das Reaktionsgeschehen zu beherrschen. 2-Acetyloxepin liefert mit Maleinsäureanhydrid das Addukt der Oxidform und wird durch katalytische Mengen einer Mineralsäure unter Bildung von 2-Hydroxy-acetophenon aromatisiert.

4. 4,5-Bis(methoxycarbonyl)oxepin

Dieses γ,γ' -disubstituierte Oxepin (36) ist aus dem Oxid (34) des 3,6-Dihydrophthalsäure-dimethylesters durch Allylbromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Enthalogenierung des rohen Bromierungsproduktes (35) mit Natriumjodid in Aceton erhältlich [60]. Die gleiche Substanz konnte jüngst von Prinzbach, Arguëlles und Druckrey [61] in origineller Weise aus dem

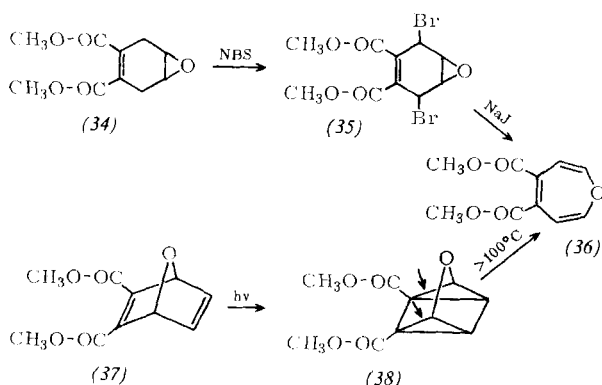
[58] H. Oediger, H.-J. Kabbe, F. Möller u. K. Eiter, Chem. Ber. 99, 2012 (1966). – Wir danken Herrn Dr. K. Eiter, Farbenfabriken Bayer, für die Überlassung dieser Base.

[59] F.-G. Klärner, Diplomarbeit, Universität Köln, 1965.

[60] R. Schubart, Dissertation, Universität Köln, 1967.

[61] H. Prinzbach, M. Arguëlles u. E. Druckrey, Angew. Chem. 78, 1057 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1039 (1966).

Diels-Alder-Addukt (37) von Furan und Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester synthetisiert werden. Das Addukt liefert bei der Bestrahlung das quadricyclische Isomere (38), das bei der Pyrolyse unter Spaltung der markierten Dreiringbindungen in (36) übergeht.



Das NMR-Spektrum von (36) besteht aus einem AA'XX'-System der Olefinprotonen und einem Singulett der Ester-Methylprotonen. Es zeigt starke Temperaturabhängigkeit und läßt somit auf einen erheblichen Anteil des Oxid-Tautomeren (39) im Gleichgewicht schließen. Tabelle 2 ist zu entnehmen, welchen Änderungen die τ - und N-Werte des AA'XX'-Systems bei Temperaturabnahme unterliegen. Die

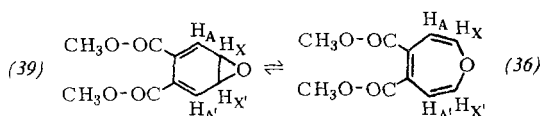


Tabelle 2. ^1H -NMR-spektroskopische Daten des Systems (39) \rightleftharpoons (36).

	τ_A	τ_X	τ_{CH_3}	$N = J_{\text{AX}} + J_{\text{AX'}} [\text{Hz}]$
+33 °C	3,44	5,10	6,21	4,7 ₂
-10 °C	3,26	5,25	6,18	4,5 ₄
-30 °C	3,16	5,33	6,17	4,4 ₀
-56 °C	3,04	5,41	6,16	4,3 ₅

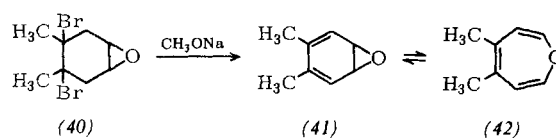
sich vergrößernde Abschirmung der α -Protonen (H_X und $\text{H}_{X'}$) und die damit einhergehende „Entschirmung“ der β -Protonen (H_A und $\text{H}_{A'}$) – im Arenoxid (39) ist die Resonanzfrequenz dieser Protonen wegen ihrer Konjugationsstellung zur Estergruppe bei niedrigerer Feldstärke zu erwarten als in (36) – machen deutlich, daß die Temperaturerniedrigung eine Gleichgewichtsverschiebung nach der Oxid-Seite zur Folge hat.

Im gleichen Sinne darf man auch die Änderungen des Parameters N, der die Summe der Kopplungskonstanten J_{AX} und $J_{\text{AX'}}$ darstellt, interpretieren. $J_{\text{AX'}}$ ist in beiden Isomeren vernachlässigbar klein, so daß im vorliegenden Fall N im wesentlichen durch die Kopplungskonstante J_{AX} gegeben ist. Da (39) ohne Zweifel die kleinere Kopplungskonstante J_{AX} zukommt, muß die Abnahme von N einem Anstieg der Oxid-Konzentration entsprechen.

Das UV-Spektrum von (36) deutet aufgrund starker Lösungsmittelabhängigkeit ebenfalls auf eine Valenztautomerie mit vergleichbarer Konzentration der Partner hin. Wie beim Stammsystem festgestellt, bewirkt ein Wechsel des Solvens von Cyclohexan zu Methanol eine Gleichgewichtsverlagerung zugunsten der Arenoxid-Form.

Ein zum NMR-Spektrum von (36) analoges Spektrum, auch in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit, findet man beim 4,5-Dimethyloxepin (42), das aus dem 4,5-Dibrom-1,2-epoxy-4,5-dimethylcyclohexan (40) zugänglich ist, bisher jedoch nur in Lösung erhalten werden konnte [60].

Das Spektrum der Verbindung (42) zeigt bei Raumtemperatur neben dem Signal der Methylprotonen ($\tau = 8,16$) ein AA'XX'-System für die Olefinprotonen bei $\tau_A = 4,2$ und $\tau_X = 5,68$. Mit abnehmender Temperatur vergrößert sich die



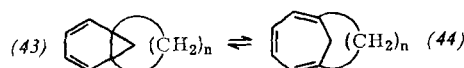
Differenz $\tau_A - \tau_X$ zusehends, während sich die Lage des Methylprotonen-Signals erwartungsgemäß nur unbedeutend ändert. Bei -65 °C betragen die chemischen Verschiebungen $\tau_A = 4,0$ und $\tau_X = 6,2$, woraus hervorgeht, daß unter diesen Bedingungen fast vollständig die Oxidform vorliegt.

Bei beiden 4,5-disubstituierten Oxepinen ist demnach wie beim Stammsystem die Arenoxidform die energieärmere.

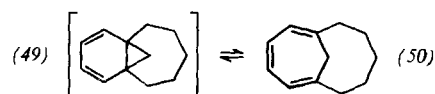
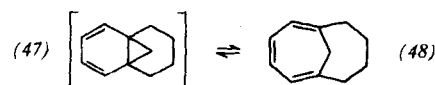
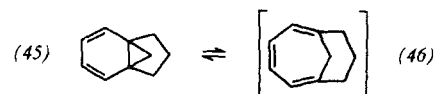
5. Fixierte Arenoxide

Die Überbrückung des Oxepins in der 2,7-Stellung durch eine Methylenkette bietet bei hinreichend niedriger Kettenglieder-Zahl n die interessante Möglichkeit, das Arenoxid-Oxepin-Gleichgewicht aus sterischen Gründen extrem nach der Arenoxid-Seite hin zu verschieben.

Einigen Aufschluß darüber, welchen Einfluß die Anzahl n der CH_2 -Glieder auf die Gleichgewichtslage hat, geben die Verhältnisse bei den entsprechend überbrückten Norcaradien-Cycloheptatrien-Systemen (43) \rightleftharpoons (44) [33,54,62]. Der Cycloheptatrienform (46) ist durch die Brücke mit n = 3 eine so



hohe Spannung auferlegt, daß ein Einfrieren der valenztautomeren Norcaradienform (45) erzwungen wird. Überraschenderweise beobachtet man bereits bei n = 4 einen völligen Umschlag des Gleichgewichts. Obwohl hier die Cycloheptatrienform (48), wie in ihren spektralen Daten und in ihrer Reaktivität gegenüber Maleinsäureanhydrid deutlich zum Ausdruck kommt, noch erheblich gespannt ist, ist das Norcaradien-Isomere (47) spektroskopisch nicht mehr nachweisbar. Eine Kette von fünf Gliedern erlaubt wieder eine annähernd spannungsfreie, wenn auch durch die Brücke konformativ festgelegte Cycloheptatrienform (50). Tatsächlich ist (50) einheitlich und in seinen spektralen Eigenschaften dem 1,6-Dimethylcycloheptatrien [54] sehr ähnlich.

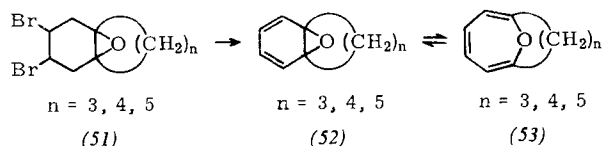


Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Gleichgewichtslagen in den Stammsystemen Norcaradien-Cycloheptatrien und Benzoloxid-Oxepin lassen diese Befunde er-

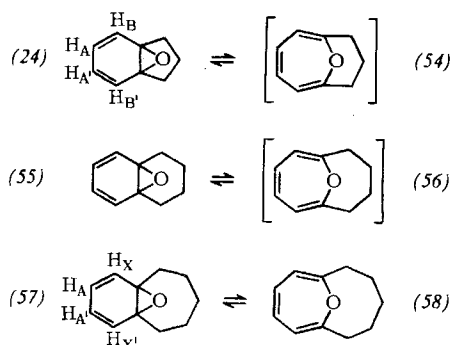
[62] E. Vogel u. J. Eimer, unveröffentlichte Versuche.

warten, daß bei den überbrückten Arenoxid-Oxepin-Systemen noch bei $n = 4$ – und vielleicht noch bei $n = 5$ – das tricyclische Isomere in meßbarer Konzentration im Gleichgewicht vorliegt.

Die Synthese der überbrückten Arenoxid-Oxepin-Systeme (52) \rightleftharpoons (53) gelang durch Dehydrohalogenierung der Dibromide (51) mit Kalium-*tert.*butylat in Äther^[63]. Aus (51), mit $n = 3$, erhielt man das einheitliche, farblose Arenoxid (24), das 8,9-Indanoxid. Die Struktur der Verbindung geht aus der Analogie



ihres NMR-Spektrums mit dem von (45) hervor. Man findet ein AA'BB'-System der Olefinprotonen bei $\tau = 3,4$ bis $4,1$ ($J_{AA'} = 6,0$, $J_{AB} = 9,3$, $J_{AB'} = 0,7$ und $J_{BB'} = 1,2$ Hz)^[64] und ein Multiplett der Methylenprotonen bei $\tau = 7,5$ (Intensitätsverh. 4:6). Die Werte der Kopplungskonstanten sind mit der angenommenen Dien-, nicht dagegen mit der Trien-Struktur (54) vereinbar (zum UV-Spektrum vgl. Abschn. III, Mitte).



Auch das aus (51), mit $n = 4$, gewonnene Produkt erwies sich als einheitlich, doch gestattete in diesem Fall das NMR-Spektrum keine eindeutige Zuordnung, weil die Absorption der Olefinprotonen lediglich aus einem scharfen Signal bei $\tau = 3,85$ besteht. Eine Entscheidung, und zwar zugunsten der Arenoxid-Struktur (55) (= 9,10-Tetralinoxid), erlaubte hier das UV-Spektrum, denn dessen Maximum bei $259\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 3900$) entspricht in seiner Lage – bei verminderter Extinktion – genau dem des 8,9-Indanoxids (24).

Das Reaktionsprodukt aus (51), mit $n = 5$, unterscheidet sich schon äußerlich von (24) und (55), indem es die für Oxepine charakteristische orange Farbe zeigt. Seinen spektralen Eigenschaften nach zu schließen, liegt ein Arenoxid-Oxepin-Gemisch mit vergleichbarer Konzentration der Komponenten vor. Sowohl das UV- als auch das NMR-Spektrum sind stark lösungsmittelabhängig.

In Cyclohexan beobachtet man zwei UV-Maxima bei 276 und $300\text{ m}\mu$, jeweils mit $\epsilon = 1400$, während in Methanol entspre-

chende Banden bei 270 und $300\text{ m}\mu$, nunmehr jedoch mit $\epsilon = 2100$ und 1100 gefunden werden. Offenbar ist in Methanol, wie vom Stammsystem her bekannt, die Oxid-Komponente begünstigt. Die solvensbedingten Änderungen des NMR-Spektrums sind wegen des Fehlens von α -Protonen weniger auffällig, weisen aber in dieselbe Richtung. Die Olefinprotonen absorbieren als AA'XX'-System, dessen N-Wert ($= J_{AX} + J_{AX'}$) in Cyclohexan $7,2\text{ Hz}$, in Methanol dagegen $8,1\text{ Hz}$ beträgt. Da aufgrund eines größeren Beobachtungsmaterials cyclische Triene einen niedrigeren N-Wert besitzen als die ihnen entsprechenden Dien-Valenzisomeren^[55], ist die Zunahme dieser Größe als Indiz für eine Zunahme des Oxid-Anteils zu werten. Bei Senken der Temperatur bis -70°C wird im NMR-Spektrum kein merklicher Wandel festgestellt. Dies ist nicht überraschend, denn die markantesten Änderungen sind hier ebenfalls an die Gegenwart von α -Protonen gebunden.

V. Zur Chemie von Arenoxid-Oxepin-Systemen

Die Chemie von Arenoxid-Oxepin-Systemen ist über die beim Stammsystem erwähnten Reaktionen hinaus wenig erforscht. Allen bisher bekannten Systemen ist die Empfindlichkeit gegenüber Brönsted- und Lewis-Säuren, unter deren Einfluß gewöhnlich Aromatisierung eintritt, gemeinsam. Diels-Alder-Reaktionen werden – anders als beim Cycloheptatrien – mit großer Bereitschaft eingegangen, wobei man von der Arenoxid-Komponente abgeleitete Addukte erhält. Eine Reaktion von allgemeiner Natur scheint auch die Umsetzung mit Triphenylphosphin (bei 120 bis 150°C) zu sein, bei der die den Arenoxiden entsprechenden Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Sauerstoffentzug wird außerdem bei der Einwirkung von Chromcarbonyl-Verbindungen^[65] beobachtet, doch fallen hierbei die Kohlenwasserstoffe teilweise als Metallkomplexe an. In welchem Umfang sich Additionen nucleophiler Agentien realisieren lassen, bleibt zu prüfen. Derartige Additionen sind von Interesse, da sie, wie am Beispiel der Bildung von Cyclohexa-1,3-dien-5-ol (22) aufgezeigt wurde, einen Weg zu anderweitig kaum zugänglichen 1,2-Dihydrobenzol-Derivaten zu eröffnen versprechen.

Beim Studium dieser chemischen Umwandlungen von Arenoxid-Oxepin-Systemen steht im Vordergrund die Frage, wann man es mit Reaktionen von Arenoxiden, wann mit Reaktionen von Oxepinen zu tun hat.

Nachdem das Benzoloxid-Oxepin-Gleichgewicht nachgewiesen ist, kann die Diels-Alder-Reaktion mit Sicherheit der Oxid-Komponente zugeschrieben werden. Sind, was wahrscheinlich ist, Arenoxide auch bei Säureisomerisierung, nucleophilen Additionen und anderen Umsetzungen Reaktionsträger, so sollten Arenoxid-Oxepin-Gleichgewichtssysteme und fixierte Arenoxide gleichartiges chemisches Verhalten aufweisen. Es empfahl sich daher, die Eigenschaften von Arenoxiden wie 9,10-Tetralinoxid (55) und 8,9-Indanoxid (24) näher zu untersuchen^[66].

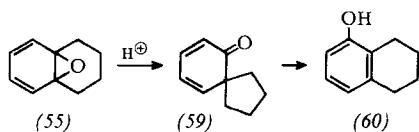
[65] Nach Versuchen von W. Grimme u. B. Haas, unveröffentlicht.

[66] Vgl. hierzu das kürzlich von M. S. Newman u. S. Blum, J. Amer. chem. Soc. 86, 5598 (1964), beschriebene 9,10-Phenanthrenoxid.

[63] M. Wiesel, Dissertation, Universität Köln, 1966.

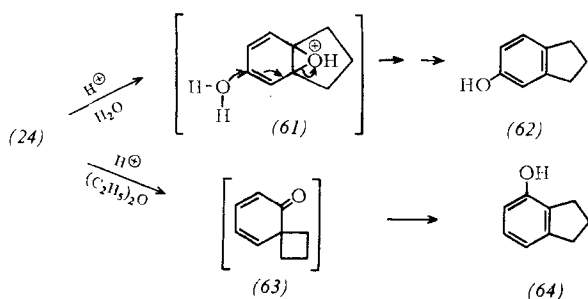
[64] H. Günther u. H.-H. Hinrichs, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

9,10-Tetralinoxid (55) erfährt bei Raumtemperatur in Gegenwart katalytischer Mengen einer Protonensäure (wäßrig-ätherisches Medium) eine fast quantitative Carbonium-Ionen-Umlagerung zum Spiro[5.4]deca-7,9-dien-6-on (59) [67]. Bei höherer Säurekonzentration sowie bei Verwendung von Lewis-Säuren findet dagegen vollständige Aromatisierung zum 5-Tetralol (60) statt; eine Bildung von 6-Tetralol war nicht zu



erkennen. Da das Spiroketon (59) unter vergleichbaren Bedingungen der Dienon-Phenol-Umlagerung [68] zum 5-Tetralol unterliegt, darf es bei der Aromatisierung von (55) als Zwischenstufe angenommen werden.

Einem differenzierteren Verhalten gegenüber Protonen- und Lewis-Säuren begegnet man beim 8,9-Indanoxid (24). Die Umlagerung zu einem Spiroketon, nämlich (63), ist in diesem Fall mit einer energetisch ungünstigen Verengung des Fünfrings zum Vierring verbunden, wodurch bei (55) nicht beobachtete Ausweichreaktionen zum Zuge kommen. So erhält man in wäßrigem Medium ein Aromatisierungsprodukt, das sich als reines 5-Indanol (62), und nicht als das bei Durchlaufen der Spiroketon-Zwischenstufe (63) zu erwartende 4-Indanol (64) erweist. Die Möglichkeit, daß (64) via (63) zwar entstanden ist, sich jedoch durch eine Phenol-Phenol-Umlagerung [69] in (62) umgewandelt hat, scheidet aufgrund von Kontrollversuchen aus. Die OH-Gruppe von (62) scheint vielmehr über den Weg (24) \rightarrow (61) aus dem Lösungsmittel zu stammen, denn ein in Methanol durchgeführter Isomerisierungsversuch ergab in ebenfalls einheitlicher Reaktion das (62) entsprechende 5-Methoxy-indan. Eine endgültige Klärung des Ursprungs der OH-Gruppe in (62) soll durch ^{18}O -Markierung herbeigeführt werden. In Abwesenheit prototroper Solventien läßt sich auch beim 8,9-Indanoxid (24) die Reaktionsfolge: Carbonium-Ionen-Umlagerung – Dienon-Phenol-Umlagerung verwirklichen ((24) \rightarrow (63) \rightarrow (64)). Das Dienon (63) kann als Dimeres isoliert werden, wenn das Oxid mit katalytischen Mengen einer Pro-



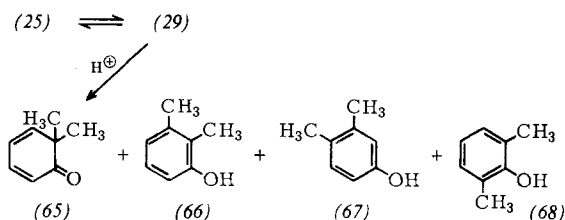
[67] K. Alder, F. H. Flock u. H. Lessenich, Chem. Ber. 90, 1709 (1957).

[68] E. N. Marvell u. E. Magoon, J. Amer. chem. Soc. 77, 2542 (1955); L. Fieser u. M. Fieser: Steroide. Verlag Chemie, Weinheim 1961, S. 360.

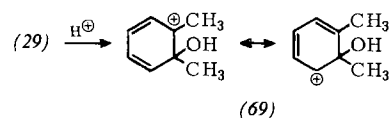
[69] W. H. Hopff u. A. S. Dreiding, Angew. Chem. 77, 717 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 690 (1965).

tonensäure in Äther behandelt wird. Offenbar neigt (63) noch stärker zur Dimerisation als (59), eine Eigenschaft, die es vor der Dienon-Phenol-Umlagerung zu (64) schützt und seinen Nachweis erlaubt. Bei Verwendung von Lewis-Säuren wie Zinkchlorid anstelle von Protonensäuren kommt der Katalysator dagegen voll zur Wirkung, so daß – wie im entsprechenden Experiment bei (55) – Carbonium-Ionen- und Dienon-Phenol-Umlagerung beobachtet werden.

2,7-Dimethyloxepin (25), das analoger Substitutionsverhältnisse wegen zum Vergleich herangezogen sei, zeigt gegenüber verdünnten Säuren ein mit den beiden Arenoxiden (55) und (24) weitgehend übereinstimmendes Verhalten. Als Isomerisierungsprodukte von (25) findet man 6,6-Dimethylcyclohexadienon (65) sowie 2,3-, 3,4- und 2,6-Dimethylphenol [(66), (67) und (68)].



6,6-Dimethylcyclohexadienon [68] ist wesentlich säurebeständiger als die Spirokete (59) und (63), was verständlich macht, daß das mit ihm durch Dienon-Phenol-Umlagerung verknüpfte 2,3-Dimethylphenol nur in untergeordneter Menge auftritt. Die Bildung des 3,4-Dimethylphenols entspricht der von (62) aus (24) und ist wie dort am besten zu erklären, wenn man einen Einbau der OH-Gruppe aus dem Solvens annimmt. Das 2,6-Dimethylphenol schließlich, das – ebenso wie das 6,6-Dimethylcyclohexadienon (65) – aus dem durch Öffnung des Epoxidrings von (29) abgeleiteten mesomeren Carboniumion (69) hervorgegangen sein dürfte, kann bei (55) und (24) aus sterischen Gründen kein Analogon haben. Hierbei müßte

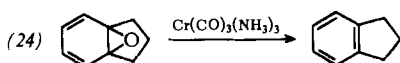
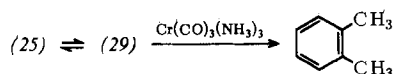


es zu einer meta-Überbrückung des aromatischen Kerns durch eine Methylenkette von nur vier bzw. drei Gliedern kommen.

Die Parallelität in den chemischen Eigenschaften des 2,7-Dimethyloxepins (25) und der obigen Arenoxide erstreckt sich weiter auf die Reaktionen mit Triphenylphosphin und $Cr(CO)_3(NH_3)_3$ [65, 70], in deren Verlauf beide Verbindungstypen unter Sauerstoffabspaltung Aromatisierung erleiden. Schließlich ist (25) und den Arenoxiden gemeinsam, daß sich ihnen der Sauerstoff auch durch katalytische Hydrierung (mit Platin in Äther bei 0 °C) entziehen läßt [71], wobei wie bei der

[70] Zur Darstellung von $Cr(CO)_3(NH_3)_3$ siehe W. Hieber, W. Abeck u. H. K. Platzer, Z. anorg. allg. Chem. 280, 252 (1955).

[71] Bei Verwendung von Palladium-Kohle als Katalysator liefert (25) dagegen 2,7-Dimethyloxepan.

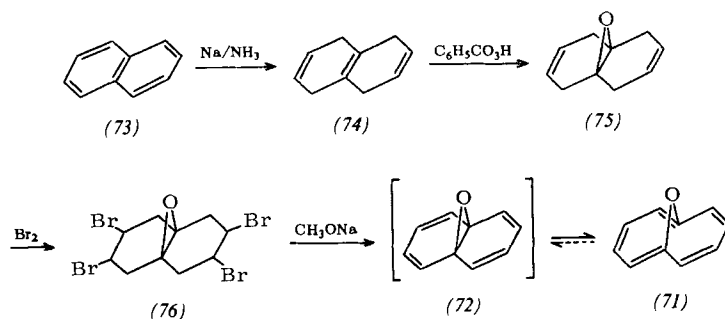


Triphenylphosphin-Reaktion die entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe entstehen.

Obwohl die vergleichenden Untersuchungen an Arenoxid-Oxepin-Systemen und fixierten Arenoxiden noch

[leicht zugänglich aus (73) über (74)] erhaltenen Tetrabromepoxids (76) mit Natriummethylat in Äther. Obwohl bei diesem Schritt insgesamt vier mol Bromwasserstoff eliminiert werden mußten, was die Möglichkeit zahlreicher Nebenreaktionen in sich barg, entstand (71) in bis zu 90-proz. Ausbeute.

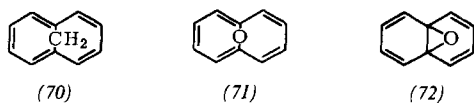
1,6-Oxido-[10]annulen ist eine blaßgelbe kristalline Substanz (mit Naphthalingeruch!), die trotz der formal fünf konjugierten Doppelbindungen an der Luft keine Neigung zur Polymerisation zeigt. Die Eigenschaften des 10 π -Elektronensystems äußern sich in den Spektren.



lückenhaft sind, geht aus den beschriebenen Befunden deutlich hervor, daß die Chemie der valenztautomeren Systeme durch die Arenoxid-Komponente als dem gegenüber den meisten Agentien reaktiveren Partner geprägt ist. Ein chemisches Indiz für die Gegenwart der Oxepine ist lediglich die Bildung von 2-Oxabicyclo[3.2.0]hexa-3,6-dienen [31,60] bei der Photolyse.

VI. 1,6-Oxido-[10]annulen

Die Synthese und die aromatische Natur des cyclisch konjugierten 10 π -Elektronensystems 1,6-Methano-[10]annulen (70) [72] lenkten das Interesse auf das analoge 1,6-Oxido-[10]annulen (71), das auch als 2,7-überbrücktes Oxepin aufgefaßt werden kann. Daß (71) instabil ist, relativ zum valenzisomeren 9,10-Naphthalin-9,10-dioxid (72) [vgl. die Lage des Gleichgewichts (55) \rightleftharpoons (56)] war nach den Eigenschaften von (70),



die auf eine beträchtliche Resonanzenergie des 10 π -Elektronensystems schließen lassen, nicht anzunehmen. Die Synthese von (71) – gleichzeitig im Sondheimerschen [73] und in unserem Arbeitskreis [74] verwirklicht – erfolgte durch Dehydrobromierung des aus 1,4,5,8-Tetrahydro-4a,8a-oxido-naphthalin (75) [75]

[72] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); E. Vogel u. W. A. Böll, ibid. 76, 784 (1964); E. Vogel, Special Publ., Chem. Soc. (London), No. 21, im Druck.

[73] F. Sondheimer u. A. Shani, J. Amer. chem. Soc. 86, 3168 (1964).

[74] E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964); M. Biskup, Dissertation, Universität Köln, 1966.

[75] W. Hüchel u. H. Schlee, Chem. Ber. 88, 346 (1955).

Das ^1H -NMR-Spektrum (siehe Abb. 6) besteht aus einem AA'BB'-System mit $\tau_A = 2,54$ und $\tau_B = 2,74$ und $J_{AB} = 8,8$, $J_{BB'} = 9,3$, $J_{AB'} = 0,3$ und $J_{AA'} = 1,1$ Hz [76]. Die Absorption der Protonen bei verhältnismäßig niedrigem Feld sowie der Spektrentyp, demzufolge H^2 bis H^5 und H^7 bis H^{10} identische NMR-Parameter besitzen, erscheint unvereinbar mit einem 1,6-Oxido-[10]annulen mit lokalisierten Doppelbindungen. Es muß vielmehr auf das Vorhandensein eines Ringstroms im peripheren 10 π -Elektronensystem und

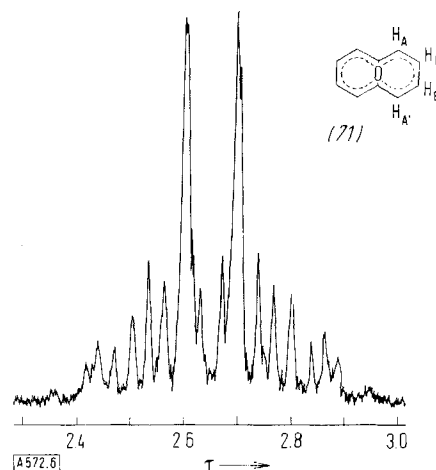


Abb. 6. ^1H -NMR-Spektrum des 1,6-Oxido-[10]annulens (in CDCl_3 ; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan).

damit auf eine aromatische Struktur geschlossen werden [77]. Zwar ließe sich die Symmetrie des Spektrums auch durch die Annahme eines Moleküls mit schnell fluktuierenden π -Bindungen erklären, doch steht einer derartigen Struktur ebenfalls die Lage der Protonenresonanzen entgegen.

[76] H. Günther, Z. Naturforsch. 20b, 948 (1965).

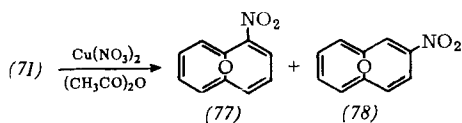
[77] J. A. Elvidge u. L. M. Jackman, J. chem. Soc. (London) 1961, 859; L. M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky u. A. A. Bothner-By, J. Amer. chem. Soc. 84, 4307 (1962).

In das obige Bild fügen sich auch die für das AA'BB'-System ermittelten Kopplungskonstanten ein. Dies gilt besonders für die vicinalen Kopplungen, denn diese sind, wie bei Gegenwart eines delokalisierten π -Elektronensystems in (71) erwartet werden kann, nahezu gleich groß. Demgegenüber stellt man bei den vicinalen Kopplungskonstanten der vinyli-schen Protonen in konjugierten Cycloolefinen gewöhnlich erhebliche Unterschiede fest [57, 64, 78], deren Ursache, sofern das Doppelbindungssystem annähernd planar ist, in erster Linie in der Alternanz der Bindungen zu suchen ist [79]. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß bei (71) die α -Protonen bei niedrigerer Feldstärke absorbieren als die β -Protonen [80], demnach die umgekehrte Reihenfolge angetroffen wird wie bei den Resonanzen der entsprechenden Protonen in Oxepin und Cycloheptatrien. Tatsächlich sollten bei (71) aufgrund einer Abschätzung der Resonanzlagen nach dem Punktdipolmodell von Pople [81] die α -Protonen am stärksten „entschirmt“ sein.

Im Elektronenspektrum von 1,6-Oxido-[10]annulen treten drei Banden mit Maxima bei 257 ($\epsilon = 74500$), 302 (7100) und etwa 390 m μ (300) auf, von denen die längstwellige ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur aufweist. Ein sehr ähnliches Spektrum besitzt 1,6-Methano-[10]annulen. Man darf daraus folgern, daß bei der Oxidoverbindung zwischen den freien Elektronenpaaren des Brücken-Sauerstoffatoms und dem peripheren 10 π -Elektronensystem keine nennenswerte Wechselwirkung besteht, dem Sauerstoffatom also im wesentlichen die ihm zugeordnete geometrische Funktion zukommt. Der Habitus der Spektren von (71) und (70) entspricht weitgehend dem des Benzolspektrums und deutet somit auf eine enge Verwandtschaft zwischen den Elektronenstrukturen der π -Systeme in den 1,6-überbrückten [10]Annulenen und Benzol hin [82].

Im Einklang mit der aus dem NMR-Spektrum evidenten Symmetrie ist das IR-Spektrum von 1,6-Oxido-[10]annulen relativ bandenarm. Als charakteristisch für das Kohlenstoffgerüst ist die ungewöhnlich langwellige C=C-Doppelbindungsbande bei 1538 cm $^{-1}$ anzusehen, die an C=C-Valenzschwingungen benzoider Verbindungen erinnert. Eine derartige Parallele wird nicht zuletzt dadurch nahegelegt, daß im Frequenzbereich von 1940–1580 cm $^{-1}$ gut ausgebildete Kombinationsschwingungsbanden auftreten.

Die aus den Spektren gefolgerte aromatische Natur von 1,6-Oxido-[10]annulen (71) manifestiert sich auch im chemischen Verhalten: Die Verbindung ist nicht nur relativ beständig gegen Hitze, Sauerstoff und Licht, sondern vermag mit elektrophilen Agentien



Substitutionsreaktionen einzugehen. So läßt sie sich mit Kupfer(II)-nitrat in Essigsäureanhydrid nitrieren, wobei die Nitrogruppe in die 2- und in die 3-Stellung eintritt [(77) und (78)] [73, 74].

[78] C. Ganter u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 88, 741 (1966).

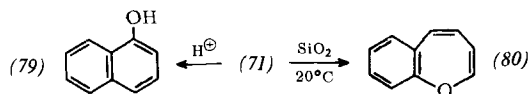
[79] Nach theoretischen [M. Karplus, J. Amer. chem. Soc. 85, 2870 (1963)] und experimentellen [D. R. Eaton, A. D. Josey, W. D. Phillips u. R. E. Benson, J. chem. Physics 39, 3513 (1963)] Befunden sind vicinale Kopplungskonstanten von der Bindungslänge im betreffenden CH-CH-Segment abhängig.

[80] Diese Zuordnung, die allein aufgrund der Analyse nicht getroffen werden kann, ist durch spezifische Deuterierung in α -Stellung gesichert [F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll u. E. Vogel, Helv. chim. Acta 48, 1494 (1965)].

[81] J. A. Pople, J. chem. Physics 24, 1111 (1956).

[82] H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel u. J.-P. Weber, Helv. chim. Acta 49, 2017 (1966).

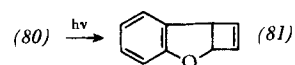
Im Vergleich zum 1,6-Methano-[10]annulen ist beim 1,6-Oxido-[10]annulen die Möglichkeit, zu Substitutionsprodukten zu gelangen, allerdings erheblich eingeschränkt, da die Oxidoverbindung und ihre Derivate ähnlich den Arenoxid-Oxepin-Systemen sehr empfindlich gegenüber Protonen- und Lewis-Säuren sind. 1,6-Oxido-[10]annulen erfährt durch Protonensäuren in wäßrig-ätherischem Medium Isomerisierung zum α -Naphthol (79), während es an Silicagel in Gegenwart unpolarer Solventien nahezu einheitlich in das intensiv gelbe 1-Benzoxepin (80) umgelagert wird [74]. Bei der α -Naphthol-Bildung kann (80) keine Zwischenstufe sein, denn dieses ergibt bei nachträglicher Behandlung mit Säuren statt α -Naphthol Carbonylgruppen enthaltende Produkte, die eine hydrolytische Spaltung des



Oxepinrings vermuten lassen. Die 1,6-Oxido-[10]annulen-1-Benzoxepin-Umlagerung wurde inzwischen auch bei den 2-Nitro- und 2-Bromderivaten von (71) beobachtet. In den erhaltenen Nitro- bzw. Brom-1-benzoxepinen befindet sich der Substituent im aromatischen Kern; seine jeweilige Position bleibt zu ermitteln.

Was den Mechanismus der säurekatalysierten Isomerisierung von 1,6-Oxido-[10]annulen zum α -Naphthol betrifft, so liegt – anders als bei der Oxepin-Phenol-Umlagerung – bisher kein Anhaltspunkt für eine Arenoxid-Zwischenstufe, in diesem Fall für das 9,10-Naphthalinoxid, vor. Es besteht die Alternative, daß das Proton am α -Kohlenstoffatom angreift und hierbei die strukturelle Umwandlung auslöst (vgl. hierzu die Arenoxid-Bildung bei der Bromierung). Vor die gleiche Schwierigkeit sieht man sich bei der Interpretation der am Silicagel durch Oberflächenkatalyse bewirkten Umlagerung des 1,6-Oxido-[10]annulens in 1-Benzoxepin gestellt.

1-Benzoxepin ist von seinem Arenoxid-Valenzisomeren, dem 1,9-Naphthalinoxid, durch eine relativ hohe Energieschwelle getrennt, weshalb bei ihm der Oxepin-Charakter – wenngleich durch den ankondensierten

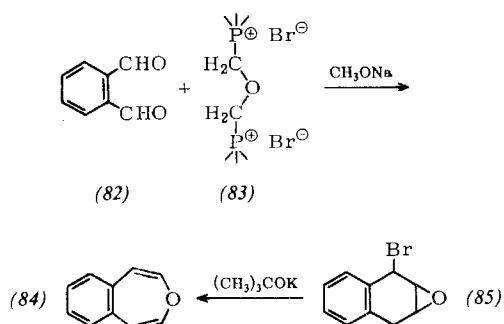


aromatischen Kern modifiziert – deutlicher hervortreten sollte als beim Oxepin selbst. Soweit aus den bisher untersuchten Reaktionen hervorgeht, entspricht das chemische Verhalten von (80) dem eines Enoläthers. Ähnlich dem Oxepin läßt sich (80) photochemisch zu einem Cyclobutenderivat (81) isomerisieren [83].

Wir haben uns vergewissert, daß das aus (71) gewonnene 1-Benzoxepin frei ist vom isomeren 3-Benzoxepin (84), einer ebenfalls gelben Verbindung, die erstmals von Dimroth und Pohl [4] durch Wittig-Reaktion von Dimethyläther- α,α' -bis(triphenylphosphonium)-dibromid (83) mit Phthalaldehyd (82) synthetisiert wurde. 3-Benzoxepin konnte jüngst außerdem durch Umsetzung von 1-Brom-2,3-epoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (85) mit Kalium-tert.butylat in Äther erhalten werden [84].

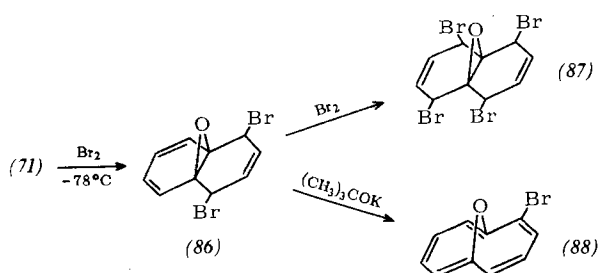
[83] Ein Derivat des 1-Benzoxepins wurde kürzlich von H. Hofmann [Angew. Chem. 77, 864 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 872 (1965)] beschrieben; siehe ferner H. Hofmann u. H. Westernacher, ibid. 78, 980 (1966).

[84] E. Vogel, M. Biskup u. F.-G. Klärner, unveröffentlichte Versuche.



1,6-Oxido-[10]annulen hat außer der Säureempfindlichkeit mit Arenoxid-Oxepin-Systemen gemeinsam, daß sich ihm der Sauerstoff durch Triphenylphosphin (160 °C) oder durch $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ (in siedendem Hexan) entziehen läßt^[65]; Reaktionsprodukt ist Naphthalin. Als Folge der Resonanzstabilisierung ist jedoch für Diensynthesen beim 1,6-Oxido-[10]annulen die Reaktivität drastisch herabgesetzt.

Eine sehr enge chemische Beziehung zwischen 1,6-Oxido-[10]annulen und Arenoxiden wird durch Additions-Eliminierungs-Reaktionen hergestellt, für die die Bromierung der Oxidoverbindung ein repräsentatives Beispiel ist^[85]. 1,6-Oxido-[10]annulen liefert bei der Einwirkung von Brom in Methylenchlorid bei -78 °C ein isolierbares farbloses Dibromaddukt. Dieses wird spektroskopisch als das Benzoloxid-Derivat (86) mit *cis*-ständigen Bromatomen ausgewiesen. Während das NMR-Spektrum aufgrund seiner Symmetrie die *cis*-2,5-Position der Bromatome fordert, darüber hinaus aber keine weiteren sicheren Schlüsse erlaubt (die Protonen des Doppelbindungssystems erscheinen als Singulett), ist die Alternative Benzoloxid- oder Oxepin-Struktur mit Hilfe des UV-Spektrums eindeutig zu entscheiden. Wie für die Benzoloxid-Struktur (86) zu erwarten, stimmt das UV-Spektrum, wenn man von



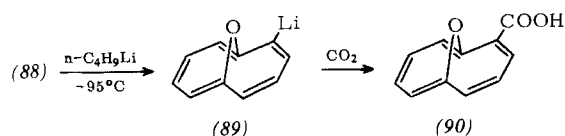
der durch die Bromatome bedingten hohen Endabsorption des Adduktes absieht, gut mit dem des 8,9-Indanoxids (24) überein. Bei Vorliegen eines Oxepins sollte dagegen eine ins Sichtbare reichende Absorption festzustellen sein. Ungeklärt bleibt vorläufig, ob der Angriff des Broms von der der Sauerstoffbrücke zu- oder abgewandten Ringseite her erfolgt.

Das Dibromaddukt (86) geht bei weiterer Bromierung in ein Tetrabromaddukt über, dem laut NMR-Spektrum Struktur (87) mit *cis*-ständigen Bromatomen in beiden Cyclohexenringen zukommt; es hat also erneut *cis*-1,4-Addition stattgefunden. Sehr wahrscheinlich

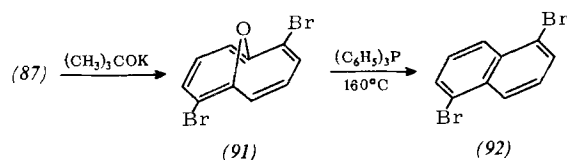
[85] E. Vogel, W. A. Böll u. M. Biskup, Tetrahedron Letters 1966, 1569.

sind die Bromatom-Paare bezüglich des Epoxidrings *syn*- und *anti*-konfiguriert. Sowohl das Di- als auch das Tetrabromaddukt bilden beim Behandeln mit Natriumjodid in Aceton quantitativ (71) zurück.

Versuche, das Dibromaddukt (86) thermisch^[86] zu dehydrohalogenieren, ergaben bisher nur undefinierbare Zersetzungsprodukte. Wird die Bromwasserstoff-Eliminierung jedoch mit Basen wie Kalium-*tert*-butylat (in Äther) durchgeführt, so erhält man in glatter Reaktion 2-Brom-1,6-oxido-[10]annulen (88), dessen NMR- und UV-Spektren denen von 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen^[72] entsprechen. Aus (88) läßt sich mit Butyllithium (Äther, -95 °C) 2-Lithium-1,6-oxido-[10]annulen (89) gewinnen, über das 1,6-Oxido-[10]annulen-2-carbonsäure (90) und andere 2-substituierte 1,6-Oxido-[10]annulene zugänglich sind.



Aus dem Tetrabromaddukt (87) entsteht mit Kalium-*tert*-butylat ein Dibrom-Substitutionsprodukt von (71), das sich als einheitliches 2,7-Dibrom-1,6-oxido-[10]annulen (91) erweist. Die Strukturzuordnung beruht auf spektralen Vergleichen mit 2,7-Dibrom-1,6-methano-[10]annulen^[72], auf dem Dipolmoment^[87] und auf der Bildung von 1,5-Dibromnaphthalin (92) beim Erhitzen mit Triphenylphosphin auf 160 °C.



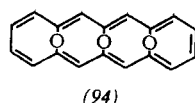
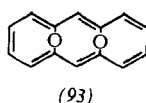
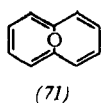
VII. 1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulen

Die Tatsache, daß die spektralen und in weitem Umfang auch die chemischen Eigenschaften des 1,6-Oxido-[10]annulens (71) durch das 10 π -Elektronensystem des C_{10} -Perimeters und nicht durch das „Oxepin-Strukturelement“ geprägt werden, führte zur Konzeption einer homologen Reihe überbrückter Annulene, (71), (93), (94) usw., die, wie die ihnen zugrundeliegenden linear anellierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, die Acene, $(4n + 2)\pi$ -Elektronen enthalten. Da die Hückel-Regel nach den Berechnungen von Dewar und Gleicher^[88] bis zum 22 π -Elektronensystem als gültig erachtet werden kann, sollte es hauptsächlich eine Frage der Geometrie des Perimeters sein, ob die beim Prototyp (71) festgestellte Aromatizität sich auch auf dessen nächste Homologe erstreckt.

[86] Das Dibromaddukt des 1,6-Methano-[10]annulens, das noch das gleiche Kohlenstoffgerüst wie der Kohlenwasserstoff aufweist, spaltet bereits unterhalb 0 °C Bromwasserstoff ab.

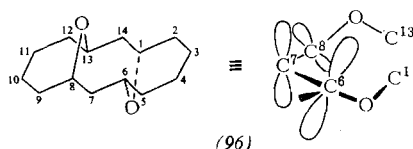
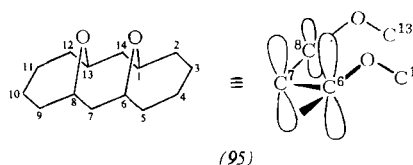
[87] W. Bremser, H. T. Grunder, E. Heilbronner u. E. Vogel, Helv. chim. Acta 50, 84 (1967).

[88] M. J. S. Dewar u. G. J. Gleicher, J. Amer. chem. Soc. 87, 685 (1965).



Sobald mehr als eine Brücke vorhanden ist, tritt geometrische Isomerie auf, die bei (93) die Existenz einer *syn*- und einer *anti*-Form und bei (94) bereits die von drei Formen (*syn-syn*, *anti-anti* und *syn-anti*) ermöglicht. Aus Dreiding-Modellen und Stuart-Briegleb-Kalottenmodellen der Homologen von (71) geht hervor, daß diese Moleküle – im Gegensatz zu den flexiblen Annulenen^[89] – relativ starre Ringgerüste besitzen, und daß eine weitgehende Einebnung des Perimeters am ehesten bei den *syn*- bzw. all-*syn*-Formen erreichbar ist. Eine gegenseitige räumliche Behinderung der *syn*-ständigen Sauerstoffatome, die eine Abbeugung des Kohlenstoffgerüsts zur Folge hätte, ist nach den Kalottenmodellen nicht gegeben. Da mit der Vergrößerung des Kohlenstoff-Perimeters von 10 auf 14 bzw. 18 C-Atome eine merkliche Entspannung der C–O–C-Winkel einhergeht, ist bei *syn*-konfiguriertem (93) und (94) tatsächlich eine stärkere Abflachung des C-Gerüsts möglich als bei der Stammverbindung (71) selbst^[90].

Was die hier näher interessierenden 1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulene angeht, so können bei der *syn*-Form (95) die $2p_z$ -Orbitale an C⁶, C⁷ und C⁸ (desgleichen die an C¹, C¹⁴ und C¹³) annähernd parallele Lage



einnehmen, während bei der *anti*-Form (96) sowohl die $2p_z$ -Orbitale an C⁶ und C⁷ als auch die an C⁷ und C⁸ eine erhebliche Verdrehung gegeneinander aufweisen. Die *syn*-Form läßt somit ohne Zweifel die höhere Resonanzstabilisierung erwarten.

Daß die anhand von Hückel-Regel und Molekülmodellen entwickelten Vorstellungen über die Homologen des 1,6-Oxido-[10]annulens (71) die wahren Verhältnisse in diesen Verbindungen qualitativ richtig wiedergeben, wird durch die Versuche zur Synthese von *syn*-

[89] Y. Gaoni, A. Melera, F. Sondheimer u. R. Wolovsky, *Proc. chem. Soc. (London)* 1964, 397; I. C. Calder u. F. Sondheimer, *Chem. Commun.* 1966, 904; G. Schröder u. J. F. M. Oth, *Tetrahedron Letters* 1966, 4083.

[90] Vgl. die Röntgenstrukturanalyse der 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure [M. Dobler u. J. D. Dunitz, *Helv. chim. Acta* 48, 1429 (1965)].

[91] J. Runge, *Z. Chem.* 2, 374 (1962); A. J. Birch, P. Fitton, D. C. C. Smith, D. E. Steere u. A. R. Stelfox, *J. chem. Soc. (London)* 1963, 2209; E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel, U. Haberland u. J. Eimer, *Angew. Chem.* 78, 642 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 603 (1966).

und *anti*-1,6; 8,13-Bisoxido-[14]annulen überzeugend demonstriert.

Im Hinblick auf die Darstellung von (71) aus 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin schien 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen (97)^[91] die geeignetste Ausgangsverbindung zu sein, um zu den beiden Bisoxido-[14]annulenen, (101) und (105), zu gelangen. Das Tetraen (97) liefert bei der Umsetzung mit zwei Äquivalenten Peressigsäure nahezu quantitativ das 1,4,5,8,9,10-Hexahydro-4a,9a;8a,10a-bisoxido-anthracen, das nach dem NMR-Spektrum aus *syn*- (102) und *anti*-Isomerem (98) (Molverh. ca. 60:40) besteht, denn die mittleren CH₂-Protonen geben sowohl zu einem AB-System (*syn*-Form) als auch zu einem Singulett (*anti*-Form) Anlaß. Fraktionierende Kristallisation ermöglichte es, das Isomerengemisch zu zerlegen. Die *syn*- und *anti*-Diepoxide, (102) bzw. (98), wurden nunmehr mit Brom umgesetzt, wobei die entsprechenden Tetrabromaddukte (103) und (99) (die konfigurative Beziehung zwischen den einander fernen Bromatomen ist ungewiß) entstanden. Die Dehydrobromierung der beiden Tetrabromide, die mit Kalium-tert.butylat in Tetrahydrofuran bei 0 °C durchgeführt wurde, hatte ein überraschendes Ergebnis. Während (99) unter Entzug von 4 mol Bromwasserstoff in das farblose Bisoxid (100) überging, gewann man aus (103) unmittelbar das gesuchte *syn*-Bisoxido-[14]annulen (105) als karminrote beständige Verbindung. Im letzten Falle hatte somit nach der Dehydrobromierung eine offenbar durch Luftsauerstoff bewirkte Dehydrierung stattgefunden. Die *syn*-Konfiguration des Bisoxido-[14]annulens geht außer aus dem Syntheseweg^[92] auch aus dem Dipolmoment, das mit 3,25 D in der erwarteten Größenordnung liegt^[93], hervor. Inzwischen gelang es, die Dihydro-Vorstufe zu (105) spektroskopisch nachzuweisen. Interessanterweise handelt es sich dabei nicht um das zu (100) analoge Bisoxid, sondern um das Bisoxepin (104).

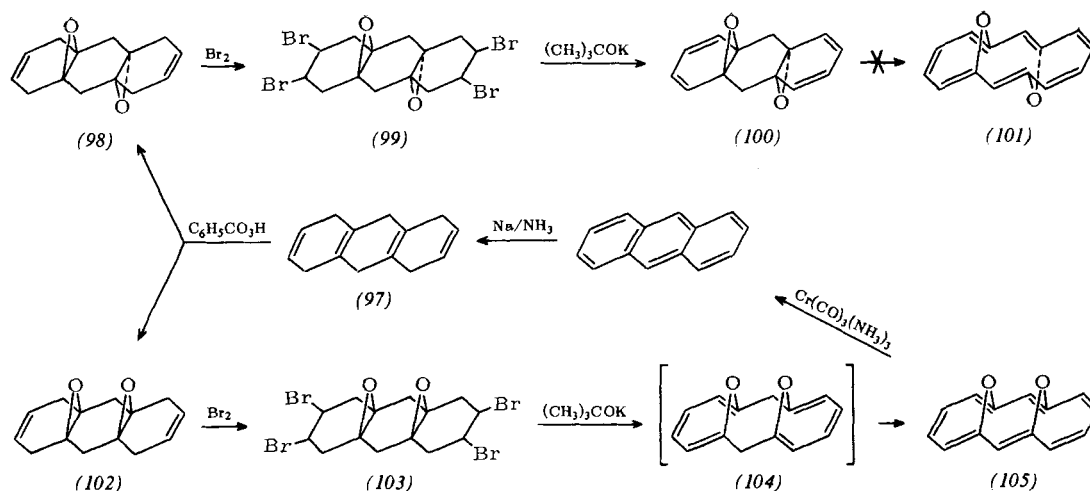
Verbindung (100) widerstand bisher allen Dehydrierungsversuchen zum *anti*-Bisoxido-[14]annulen (101), ein Indiz dafür, daß (101) – anders als das *syn*-Isomere – nicht durch eine nennenswerte Resonanzstabilisierung ausgezeichnet ist. Ein 1,6; 8,13-Bisoxido-[14]annulen unbekannter Konfiguration^[94], das sich als mit (105) identisch erwies, war bereits zuvor aus dem Gemisch von *syn*- und *anti*-Diepoxid (102) und (98) durch Reaktion mit *N*-Bromsuccinimid und Umsetzung des rohen Bromierungsproduktes mit Kalium-tert.butylat in Tetrahydrofuran erhalten worden.

Ein chemischer Strukturbeweis für *syn*-Bisoxido-[14]annulen (105), der jedoch die Konfiguration nicht mit einbezieht, gründet sich auf dessen Umsetzung mit Cr(CO)₃(NH₃)₃: Unter Desoxygenierung entsteht hier-

[92] Ein Durchschwingen der Brücken-Sauerstoffatome durch den peripheren C₁₄-Ring sollte sich aus sterischen Gründen verbieten. [Optisch aktiver 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäuremethylester zeigt selbst nach längerem Erhitzen auf 240 °C einen unveränderten Drehwert (Versuche von W. Schröck, unveröffentlicht)].

[93] Nach Messungen von W. Bremser, unveröffentlicht.

[94] E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel u. H. Günther, *Angew. Chem.* 78, 755 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 734 (1966).



bei in bis zu 95 % Ausbeute Anthracen^[65]. Diese Reaktion verspricht bei der Strukturaufklärung von Substitutionsprodukten von (105) nützlich zu sein.

Im NMR-Spektrum (Abb. 7) von *syn*-Bisoxido-[14]annulen (105) erscheinen ein Singulett bei $\tau = 2,06$ (rel. Intensität 2) für die Protonen H⁷ und H¹⁴ und ein AA'BB'-System ($\tau_A = 2,25$ und $\tau_B = 2,40$, rel. Intensität 8), das den Protonen H² bis H⁵ und H⁹ bis H¹² zukommt. Die Lage der Protonenresonanzen bei verhältnismäßig niedrigem Feld, gepaart mit der Symmetrie des Spektrums, weist auf einen Ringstrom im peripheren 14 π -Elektronensystem hin. Wählt man 1,6-Oxido-[10]annulen (71) als Bezugssubstanz, so ergibt eine Abschätzung der chemischen Verschiebungen nach dem Punktdipolmodell von Pople^[81] $\tau_C = 1,92$, $\tau_A = 2,27$ und $\tau_B = 2,65$, in guter Übereinstimmung mit dem

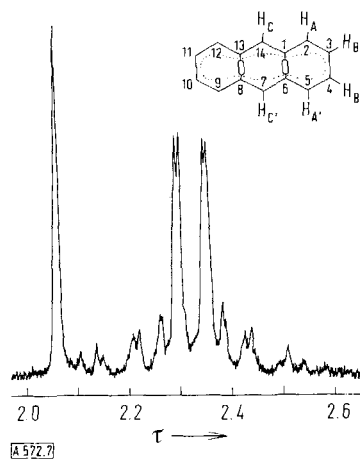


Abb. 7. ¹H-NMR-Spektrum des *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulens (in CDCl₃; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan).

Experiment. Bemerkenswerterweise sind die für (105) ermittelten Kopplungskonstanten nahezu identisch mit denen von (71) (vgl. Abschn. VI): $J_{AB} = 9,0$, $J_{BB'} = 9,2$, $J_{AB'} = 0,3$ und $J_{AA'} = 1,1$ Hz. Die praktisch gleichen Werte J_{AB} und $J_{BB'}$ für die vicinalen Kopplungen machen – entsprechend den Verhältnissen bei (70) und (71)^[90] – wahrscheinlich, daß sich die Längen der betreffenden C–C-Bindungen nicht wesentlich unterscheiden.

Das Elektronenspektrum des *syn*-Bisoxido-[14]annulens (105) weist ein Vierbanden-System auf, wie es von dem aro-

matischen 14- π -Elektronensystem *trans*-15,16-Dimethyldihydropyren^[95] berichtet wird. Die Maxima, die gegenüber denen der Dihydropyren-Verbindung geringfügig nach kürzeren Wellenlängen verschoben sind, liegen bei 306 ($\epsilon = 169000$), 345 (14400), 382 (8500) und 555 m μ (775), wobei die Bande bei 555 m μ Schwingungsfineinstruktur besitzt. Obwohl der C₁₄-Perimeter im Bisoxido-[14]annulen nicht völlig eingeebnet sein kann und die Möglichkeit einer elektronischen Wechselwirkung der Sauerstoffatome mit dem 14- π -Elektronensystem besteht, findet man die nach dem Pariser-Parr-Verfahren für ein ungestörtes 14- π -Elektronensystem berechneten Energieübergänge erstaunlich gut realisiert. Dies gilt insbesondere für den längststwelligen Übergang, dessen Erwartungswert von 2,17 eV (≈ 572 m μ) der Bande zwischen 543 und 565 m μ entspricht^[96].

Das IR-Spektrum, das aufgrund der Symmetrie der Verbindung relativ bandenarm ist, zeigt im Bereich der C=C-Valenzschwingung nur eine Bande bei 1536 cm⁻¹, die mit der analogen Absorption des 1,6-Oxido-[10]annulens (1538 cm⁻¹) praktisch zusammenfällt.

Der aus den Spektren hervorgehende aromatische Charakter von (105) spiegelt sich in der beachtlichen thermischen Stabilität der Verbindung und ihrer Unempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff wider. Nach vorläufigen Versuchen liefert (105) überdies bei der Einwirkung elektrophiler Agentien Substitutionsprodukte.

Mit der Feststellung weitgehender Parallelität in den spektralen und chemischen Eigenschaften von 1,6-Oxido-[10]annulen und von *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulen hat die eingangs entwickelte Konzeption einer homologen Reihe überbrückter Annulene, denen für den Gültigkeitsbereich der Hückel-Regel aromatischer Charakter zukommt, ein solides, zu vielseitigen Untersuchungen anregendes experimentelles Fundament.

VIII. Synthesevorschriften

Oxepin-Benzoloxid

12,7 g (50 mmol) pulverisiertes 4,5-Dibrom-1,2-epoxycyclohexan (17)^[14], aufgeschlämmt in 25 ml Äther, trägt man im Verlauf von 10 min in eine Suspension von 8,1 g (150 mmol) frisch bereitetem Natriummethylat in 30 ml siedendem Äther

[95] V. Boekelheide u. J. B. Phillips, Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 550 (1964); F. Gerson, E. Heilbronner u. V. Boekelheide, Helv. chim. Acta 47, 1123 (1964).

[96] H.-P. Blattmann, V. Boekelheide, E. Heilbronner u. J.-P. Weber, Helv. chim. Acta 50, 68 (1967).

ein. Die Mischung wird weitere 5 min unter Rückfluß erhitzt und danach unter Eiskühlung mit 30 ml Wasser versetzt. Man wäscht die Ätherphase zweimal mit 20 ml Wasser, schüttelt das Waschwasser (um Verluste zu vermeiden) mit 20 ml Äther aus und trocknet die vereinigten Lösungen über MgSO_4 . Daraufhin wird der Äther über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert und dann das Produkt unter Wasserstrahl-Vakuum destilliert. Ausbeute: 3,5 g (80 %) orangefarbenes Oxepin-Benzoloxid vom $K_p = 27^\circ\text{C}/14$ Torr ($38^\circ\text{C}/30$ Torr), $n_D^{20} = 1,5163$. Die Substanz ist in einer mit Alkali behandelten Apparatur bei Normaldruck destillierbar, $K_p = 127^\circ\text{C}$.

2,7-Dimethyloxepin

Eine Lösung von 20 g (70 mmol) 4,5-Dibrom-1,2-epoxy-1,2-dimethylcyclohexan (28) (aus 1,2-Epoxy-1,2-dimethylcyclohex-4-en^[97] mit Brom in Methylenchlorid bei -78°C , $F_p = 85-86^\circ\text{C}$) in 30 ml Äther wird unter Rühren zu einer Suspension von 14 g (260 mmol) Natriummethylat in 30 ml siedendem Äther gegeben. Man erhitzt die Reaktionsmischung noch 2 Std. unter Rückfluß, kühlt danach mit Eis und versetzt mit 50 ml Wasser. Aufarbeitung analog der des Oxepin-Benzoloxids. Ausbeute: 7,3 g (84 %) gelborangefarbenes 2,7-Dimethyloxepin, $K_p = 49-49,5^\circ\text{C}/11$ Torr, $n_D^{20} = 1,5045$.

[97] W. Hückel u. U. Wörffel, Chem. Ber. 88, 338 (1955).

Zu einer Suspension von 25 g (220 mmol) Kalium-tert.butylat in 225 ml wasserfreiem Äther läßt man bei 0°C unter Rühren innerhalb 1 Std. eine Lösung von 14,8 g (50 mmol) 5,6-Dibrom-8,9-epoxy-4,7-dihydroindan (51), mit $n = 3$, (aus 8,9-Epoxy-4,7-dihydroindan^[98] mit Brom in Methylenchlorid bei -78°C ; $F_p = 87-88^\circ\text{C}$) in 150 ml wasserfreiem Äther zutropfen. Man rührt die Mischung 5 Std. bei Raumtemperatur, dann 15 min bei 40°C und versetzt danach unter Eiskühlung mit 40 ml 2 N KOH. Die Ätherphase wird, da das Produkt in neutralem Medium gegen Wasser nicht beständig ist, zweimal mit 40 ml 2 N KOH gewaschen und schließlich in der üblichen Weise weiterverarbeitet. Man erhält 5,7 g (Ausb. 85 %) 8,9-Indanoxid als farblose Flüssigkeit, $K_p = 30-31^\circ\text{C}/0,4$ Torr, $n_D^{20} = 1,5255$.

Anerkennung und Dank für begeisterte Mitarbeit gebührt den Herren Dr. M. Biskup, Dipl.-Chem. R. Schubart, Dr. W. A. Böll, Dr. M. Wiesel, Dipl.-Chem. F.-G. Klärner und Dr. R. Sundermann. Herrn Dr. H. Friebohn, Freiburg, sind wir für die Aufnahme von Tieftemperatur-NMR-Spektren verbunden. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die großzügige Förderung des Arbeitsprogramms gedankt.

Eingegangen am 9. Februar 1967 [A 572]

[98] E. Giovannini u. H. Wegmüller, Helv. chim. Acta 41, 933 (1958).

Das Norcaradien-Problem

VON G. MAIER^[*]

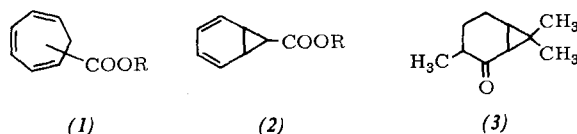
Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor R. Criegee, in Dankbarkeit zum 65. Geburtstag

Verbindungen mit Norcaradienstruktur sind stabil, wenn eine der Doppelbindungen des Norcaradiens gleichzeitig einem Benzolring angehört oder die C-Atome 1 und 6 durch eine Brücke in ihrer Lage festgehalten werden. Ein ähnlicher, die Norcaradien-Form begünstigender Effekt wird durch den Einbau von Stickstoffatomen in 3- und 4-Stellung bewirkt. Das Cycloheptatrien und die meisten einfach substituierten Tropilidene liegen ausschließlich in der monocyclischen Trien-Form vor. In einigen Fällen ist es gelungen, ein valenztautomer Gleichgewicht zwischen dem Norcaradien- und dem Cycloheptatrien-Ringsystem nachzuweisen. Eine nichtklassische Stabilisierung von Verbindungen mit Norcaradien- oder Cycloheptatrien-Struktur im Sinne eines aromaten-ähnlichen „Homo-benzols“ ist – sofern überhaupt vorhanden – nur sehr schwach ausgeprägt.

I. Einleitung

Einer Anregung seines Lehrers Curtius^[1] folgend versuchte Buchner^[2-10], die bei der thermischen Zersetzung von Diazoessigester in Benzol entstehenden Produkte aufzuklären. Er fand ein Gemisch von Estern („Buchnerester“), das neben drei stellungsisomeren

Cycloheptatrien-carbonsäureestern (1) den Bicyclo-[4.1.0]hepta-2,4-diencarbonsäureester (2) zu enthalten schien ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$).



[*] Priv.-Doz. Dr. G. Maier

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] E. Buchner u. Th. Curtius, Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 2377 (1885).

[2] E. Buchner, Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 2637 (1888).

[3] E. Buchner, Ber. dtsh. chem. Ges. 29, 106 (1896).

[4] E. Buchner, Ber. dtsh. chem. Ges. 30, 632 (1897).

[5] E. Buchner u. F. Lingg, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 402 (1898).

[6] E. Buchner, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2241 (1898).

[7] E. Buchner u. F. Lingg, Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 2247 (1898).

[8] W. Braren u. E. Buchner, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 684 (1900).

[9] W. Braren u. E. Buchner, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 982 (1901).

[10] C. Harries, Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 1843 (1917).