

Über Oxa[13]annulene¹⁾

Wolfgang Henne, Günter Plinke und Gerhard Schröder*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee 2

Eingegangen am 10. April 1975

Oxa[13]annulene mit der Summenformel $C_{12}H_{12}O$ sind als höhere Vinyloge des Furans von Interesse. Wir berichten über Herstellung und einige Eigenschaften der Oxa[13]annulene (6 und 7), deren Konstitution gesichert ist, deren Konfiguration aber noch offen bleibt.

Oxa[13]annulenes¹⁾

Oxa[13]annulenes having the cross formula $C_{12}H_{12}O$ may be classified as higher vinylogs of furan. Hence they attract our interest. We report about synthesis and some properties of oxa[13]-annulenes (6 and 7). We only know their constitution but not their configurations.

Von den Stammkörpern der monocyclischen, höheren Vinylogen des Furans mit $(4n + 2)\pi$ -Elektronen sind Oxa[9]-²⁾, Oxa[13]-³⁾ und Oxa[17]annulene⁴⁾ bekannt geworden, die jeweils mit dem [10]-, [14]- und [18]Annulen isoelektronisch sind. *Wife* und *Sondheimer*⁵⁾ publizierten kürzlich die Synthese von zwei Dimethylbisdehydrooxa[13]annulenen, deren ¹H-NMR-Spektren keine deutlichen Hinweise auf π -Bindungsdelokalisation geben. Wir berichten hier eingehender über die Synthesen von zwei isomeren Oxa[13]annulenen 6 und 7, von denen wir lediglich die Konstitution, nicht aber die Konfiguration kennen. ¹H-NMR-spektroskopische Hinweise auf π -Bindungsdelokalisation liegen nicht vor.

Herstellung der Epoxide 2–5

Wir wählen den photolytischen Weg, um nach 6 und 7 zu gelangen. Dabei gehen wir von den Polycyclen 3 und 4 aus, die u. a. bei der Epoxidierung von 1 anfallen.

Tricyclo[6.4.0.0^{9.12}]dodeca-2,4,6,10-tetraen (1)⁶⁾ wird in Chloroform mit 40proz. Peressigsäure bei 20–30°C epoxidiert. Die entstehenden Epoxide sind nach zunehmender

¹⁾ Annulene, 24. Mittel.; 23. Mittel.: G. Frank und G. Schröder, Chem. Ber. 108, 3736 (1975), vorstehend.

²⁾ A. G. Anastassiou und R. P. Cellura, J. C. S. Chem. Commun. 1969, 903, J. M. Holovka, R. R. Grabbe, P. D. Gardner, C. B. Strow, M. L. Hill und T. V. van Auken, ebenda 1969, 1522; S. Masamune, S. Takada und R. T. Seidner, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7769 (1969).

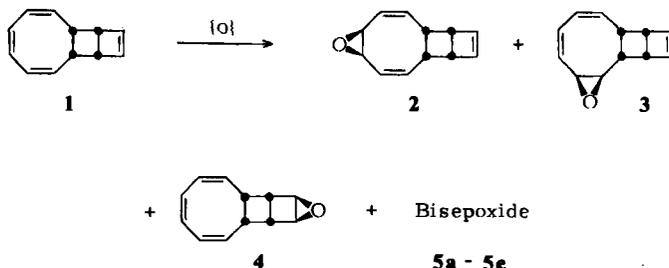
³⁾ ^{3a)} G. Plinke, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1973. — ^{3b)} W. Henne, Diplomarbeit, Univ. Karlsruhe 1973. — ^{3c)} G. Schröder, Pure Appl. Chem., im Druck.

⁴⁾ G. Schröder, G. Plinke und J. F. M. Oth, Angew. Chem. 84, 472 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 424 (1972).

⁵⁾ R. L. Wife und F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 97, 670 (1975).

⁶⁾ G. Schröder und W. Martin, Angew. Chem. 78, 117 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 5, 130 (1966).

Retentionszeit bei der Säulenchromatographie geordnet: 2, 3, 4 und die Bisepoxide 5a–e. Die Epoxide werden durch wiederholte Säulenchromatographie (Trocken- und Naßsäulen) sowie durch Umkristallisation gereinigt. Die spektroskopischen und analytischen Daten finden sich im experimentellen Teil. Sie stehen mit den Strukturen 2–4 im Einklang. Auf Strukturvorschläge für die Bisepoxide wird verzichtet.



Laut den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren besitzen 2, 4, 5a, 5b, 5d und 5e je eine Symmetrieebene, 3 und 5c sind dagegen asymmetrische Moleküle. Die *exo*-Stellung des Epoxidringes in 2–4 relativ zu der Vierringdoppelbindung (in 2 und 3) bzw. Achtringdoppelbindung (in 4) wird durch paramagnetische Verschiebungseffekte einzelner Protonenresonanzsignale in Gegenwart von Europium-tris(tetramethylheptandionat) ($\text{Eu}(\text{thd})_3$)⁷⁾ bestimmt. Dieses Verfahren wurde von uns früher schon auf ein tetracyclisches Epoxid $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$ angewendet⁸⁾. Da wir bei den Verbindungen 2–4 analog verfahren sind, kann hier auf eine eingehende Diskussion verzichtet werden, die im übrigen in l. c.^{3a)} nachgelesen werden kann. Das Ausmaß der Signalverschiebungen $\Delta\nu$ ist eine Funktion der $\text{Eu}(\text{thd})_3$ -Konzentration und für jedes Proton abhängig von seiner Entfernung zum Europium⁷⁾. Näherungsweise wird die $\text{Eu} \cdots \text{H}$ -Entfernung durch die $\text{O} \cdots \text{H}$ -Entfernung r , die an Dreiding-Modellen gemessen wird, ersetzt. Trägt man $\log r$ gegen $\log \Delta\nu$ auf, so erhält man nur bei einer Übereinstimmung zwischen dem Dreiding-Modell und der tatsächlichen Struktur eine Gerade mit der Steigung a (a liegt zwischen 2 und 3)⁷⁾. Die *exo*-Anordnung des Epoxidringes in 4 geht auch aus folgender Beobachtung hervor: Ein Dublett bei τ 6.0 ($J = 3.7$ Hz) kann nur den Dreiringprotonen zugeordnet werden, die als äquivalente Protonen nicht untereinander, sondern nur mit den nachbarständigen Vierringprotonen koppeln. Die Kopplungskonstante beweist eine *trans*-Anordnung der benachbarten Drei- und Vierringprotonen⁹⁾.

Da die Bisepoxide 5a–e zwei Koordinationsstellen aufweisen und damit eine Deutung der paramagnetischen Verschiebungseffekte in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{thd})_3$ erschwert wird, haben wir keine eingehenderen Untersuchungen zu ihrer Konfigurationsbestimmung durchgeführt.

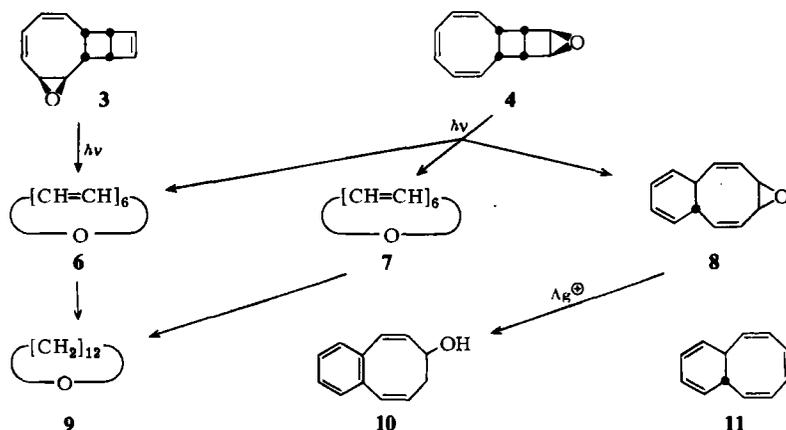
⁷⁾ C. C. Hinckley, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5160 (1969); s. z. B. auch: J. K. M. Sanders und D. H. Williams, J. C. S. Chem. Commun. **1970**, 422; R. R. Fraser und Y. Y. Wigfield, ebenda **1970**, 1471; J. Briggs, F. A. Hart und G. P. Moss, ebenda **1970**, 1506; P. V. Demarco, T. K. Elzey, R. B. Lewis und E. Wenkert, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5734, 5737 (1970).

⁸⁾ M. R. Willcott, J. F. M. Oth, J. Thio, G. Plinke und G. Schröder, Tetrahedron Lett. **1971**, 1579.

⁹⁾ S. z. B. D. H. Williams, I. Fleming und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

Photolyse der Epoxide 3 und 4

3 und 4 werden einzeln in Äther (ca. 10^{-3} M Lösung) um ca. -45 bis -75°C mit einer Hg-Niederdrucklampe (253.7 nm) bestrahlt. Zur Trennung der Produkte werden chromatographische Verfahren verwendet.



Photolyse von 3

Hierbei entsteht in geringen Ausbeuten (ca. 4.1 %) als neue, identifizierbare Verbindung Oxa[13]annulene (6), das durch spektroskopische Daten und die katalytische Hydrierung zu 9 charakterisiert wird. 6 ist identisch mit einem bei der Bestrahlung von 4 anfallenden Oxa[13]annulene und wird dort näher besprochen.

Photolyse von 4

Das DC der Reaktionsmischung zeigt mindestens 10 Substanzen an. Davon können durch wiederholte Naß- und Trockensäulenchromatographie sowie präparative Dickschichtchromatographie drei Verbindungen abgetrennt und identifiziert werden, nämlich 6–8 (8 nur im Gemisch mit wechselnden Mengen an 4). Bei der Chromatographie an mit AgNO_3 imprägniertem Kieselgel entsteht 10, das 8 zum Vorläufer haben muß.

Oxa[13]annulene 6 und 7

Das auf der Kieselgelsäule schneller wandernde Oxa[13]annulene 6 (Ausb. ca. 8 %) ist eine zitronengelbe, das langsamer laufende 7 (Ausb. ca. 4 %) eine orangefarbene, viskose Flüssigkeit. 6 und 7 lassen sich bei 50°C Badtemperatur und ca. 0.4 Torr destillieren; sie sind beide sehr sauerstoffempfindlich und bilden bei Luftzutritt rasch nicht definierbare Verbindungen – wahrscheinlich Polymere.

Bei der *katalytischen Hydrierung* entsteht aus beiden Annulenen jeweils farbloses, öliges Oxacyclotridecan (9).

UV-Spektren von 6 und 7: 6 zeigt Maxima bei 225 nm ($\epsilon = 13600$) und 340 (1500) sowie eine Schulter bei 265 nm (8300); 7 besitzt Maxima bei 271 nm (13400) und 352 (2200).

¹H-NMR-Spektren von **6** und **7**: In Abb. 1 und 2 sind die ¹H-NMR-Spektren von **6** bzw. **7** (bei jeweils 45 °C) aufgetragen. Sie sind für eine Konfigurationszuordnung mehr oder weniger nutzlos. Bis -80 °C ist eine Temperaturabhängigkeit bei **6** nicht und bei **7** kaum vorhanden. Besonders vermissen wir auch bei tiefen Temperaturen eine verwertbare Separierung der Resonanzsignale für nach innen und nach außen weisende Protonen. Im IR-Spektrum (s. exp. Teil) finden wir starke Absorptionen für C-H-Deformations-schwingungen von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen.

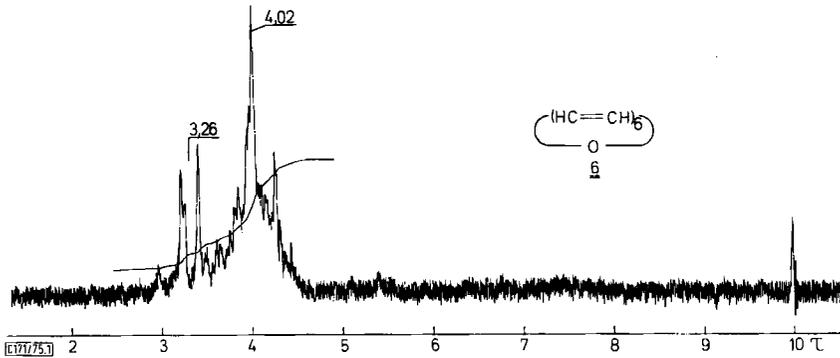


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von **6** in CCl₄, 60 MHz, 45 °C, mit TMS als innerem Standard. (Die Absorptionen bei τ 5.4 gehen auf geringe Verunreinigungen zurück)

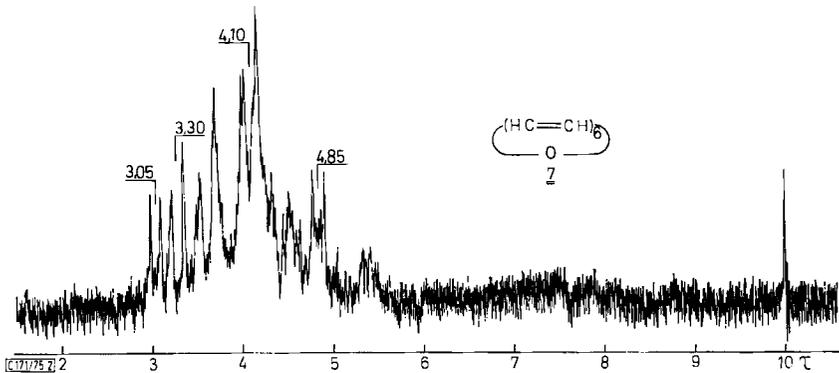
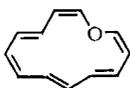


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum von **7** in CCl₄, 60 MHz, 45 °C, mit TMS als innerem Standard. (Die Absorptionen um τ 7.6 gehen auf geringe Verunreinigungen zurück)

Die olefinischen Protonen von **6** absorbieren als uncharakteristisches Multipllett zwischen τ 3.0 und 4.4. Wir meinen, daß sich im Pseudodublett um τ 3.26 ($J = 12$ Hz) ein α -Proton an einer *trans*-Doppelbindung verbirgt. Anzeichen für einen induzierten diamagnetischen Ringstrom und somit für eine – wenn auch nur schwache – π -Bindungsdelokalisation liegen nicht vor.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** ist relativ zu **6** wesentlich bandenreicher. Die Absorptionen der olefinische Protonen dehnen sich über einen Bereich von τ 3.0–5.3 aus. Die beiden Dubletts bei τ 3.05 ($J = 6.5$ Hz) bzw. 3.3 ($J = 8$ Hz) ordnen wir den beiden α -Protonen zu. Aus der Größe der Kopplungskonstanten folgt *cis*-Konfiguration für die beiden Doppelbindungen in Nachbarschaft zum Sauerstoff. Da die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten verschieden sind, kann **7** keine durch das O-Atom senkrecht zur Ringebenen hindurchgehende Symmetrieebene besitzen. Weitere Aussagen zur Ableitung einer Konfiguration für **7** vermögen wir den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht zu entnehmen. Bei -80°C sind die Signale der α -Protonen lediglich um ca. 0.1 ppm nach tieferem Feld, einige Absorptionen mit Schwerpunkt um τ 4.9 um 0.07 ppm nach höherem Feld gewandert. Es ist klar, daß ein überzeugender Hinweis auf ausgeprägte π -Bindungsdelokalisation in **7** nicht vorliegt, was ebenso wie im Fall von **6** in erster Linie auf einen nichtebenen Bau des Moleküls zurückgehen dürfte¹⁰⁾. Für **7** können bei Berücksichtigung der mageren Aussage aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Reihe von Konfigurationen z. B. **7a** oder **7b** diskutiert werden.



7a



7b

Tricyclisches Epoxid **8** und Alkohol **10**

Bei der Trennung der Produkte aus der Photolyse von **4** an Kieselgel fällt **8** als Hauptprodukt an. **8** wandert gemeinsam mit **4**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieses leicht kristallisierenden Gemisches weist ca. 2.3 Teile **8** zu 1.0 Teile **4** aus. In unseren Händen erweist sich die Reinigung von **8** durch Umkristallisation als unbefriedigend. Die UV- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren entstammen einer Probe, die zufällig frei von **4** war (s. exp. Teil). Die spektroskopischen und analytischen Daten stehen mit **8** im Einklang. **8** mit der Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ hat laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 8 olefinische und 4 aliphatische Protonen. Das beweist eine tricyclische Struktur. Bei der Behandlung mit Lewis-Säuren, z. B. Silbernitrat (vide infra), entsteht **10**. Offensichtlich enthält das Epoxid einen Sechs- und Achtring. Dem UV-Spektrum entnehmen wir den Hinweis auf ein 1,3-Cyclohexadien-System. **8** reagiert zumindest bei 25°C nicht mit Maleinsäureanhydrid. Diese mangelnde Reaktionsbereitschaft wird von uns mit einer *trans*-Anellierung von Sechs- und Achtring gedeutet. Gleiches Verhalten gegenüber Maleinsäureanhydrid zeigt übrigens *trans*-Bicyclo[6.4.0]dodecapentaen (**11**)¹¹⁾. Nur die UV- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **11** und nicht die des *cis*-Bicyclo[6.4.0]dodecapentaens ähneln denen von **8**. Die uns zur Verfügung stehenden Informationen lassen am Strukturvorschlag **8** keinen Zweifel.

Das Benzocyclooctenderivat **10** ist eine farblose, viskose Flüssigkeit, die als Hauptprodukt (23% Ausbeute) bei der säulenchromatographischen Trennung der Belichtungsprodukte von **4** an mit AgNO_3 imprägniertem Kieselgel erhalten wird. Die UV- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **10** sind in entscheidenden Bereichen denen des 7,8-Dihydrobenzo-

¹⁰⁾ Aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Verhaltens kann bei Oxa[17]annulenen eine wenn auch schwache π -Bindungsdelokalisation diskutiert werden: l. c.⁴⁾

¹¹⁾ H. Röttele, W. Martin, J. F. M. Oth und G. Schröder, Chem. Ber. **102**, 3985 (1969).

cyclooctens¹²⁾ analog. ¹H-NMR-Messungen in Gegenwart von Eu(thd)₃ bestätigen ebenfalls die vorgeschlagene Struktur^{3a)}. Die Entstehung von **10** aus **8** deuten wir über eine durch das Silberkation initiierte Öffnung des Epoxidringes in **8**. Das sich dabei ausbildende Carbeniumkation stabilisiert sich durch Abspaltung des Protons am nahe gelegenen Brückenkopf. Eine nachfolgende 1,5-H-Verschiebung führt zu **10**.

Diskussion

Ebenso wie bei Oxa[17]annulenen⁴⁾, einigen Aza[13]-¹⁾ und Aza[17]annulenen¹³⁾ können auch bei Oxa[13]annulenen Konfigurationsisomere – hier **6** und **7** – isoliert werden. Dies steht im Gegensatz zum thermischen Verhalten der höhergliedrigeren carbocyclischen Annulene^{3c)}. Eine Erklärungsmöglichkeit wurde in l. c.¹⁾ zu geben versucht. ¹H-NMR-spektroskopische Anzeichen für bemerkenswerte π -Bindungsdelokalisation liegen nicht vor.

Der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, danken wir für großzügige Unterstützung und für das zur Verfügung gestellte Cyclooctatetraen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman IR 8-Spektrometer. UV-Spektren: Beckman DK-2 oder Cary 14-Spektrometer. Massenspektren: Varian Mat Ch 5-Gerät. ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60-Gerät.

Epoxide 2–4, 5a–5e: Zu 10 g **1** (0.06 mol) in 40 ml Chloroform wird eine Lösung von 15 ml 40proz. Peressigsäure (ca. 0.08 mol) und 0.8 g Natriumacetat unter kräftigem Rühren während 3 h zugetropt. Durch Kühlung mit einem Wasserbad läßt man die Reaktionstemp. nicht über 30°C ansteigen. Anschließend wird noch 18 h weitergerührt. Man gibt 40 ml Wasser zu, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäbr. Phase noch zweimal mit je 20 ml Chloroform. Die vereinigten Chloroformextrakte wäscht man zweimal mit je 20 ml 10proz. wäbr. Natriumcarbonatlösung und schließlich neutral mit Wasser.

a) Die stark eingeeengte Lösung wird bei ca. 10°C an Kieselgel (0.05–0.20 mm) der Firma Woelm mit Fluoreszenzindikator in einer Quarzsäule (L 100 cm, Ø 3 cm) chromatographiert. Man eluiert mit Pentan/Äther (9 : 1). Pro Trennung werden 2 g des Epoxidgemisches auf die Säule gegeben. **1** läuft voraus, es werden insgesamt ca. 2 g **1** zurückerhalten. Da sowohl die Monoepoxide als auch die Bisepoxide mit der UV-Lampe nicht deutlich zu erkennen sind, wird das Eluat in Portionen von 25–50 ml abgenommen. Man erhält nach der Reihenfolge des Austretens aus der Säule **2–4, 5a–e**. Das für die Photolyse wichtigste Epoxid **4** liegt nach einmaliger Chromatographie im Gemisch mit **3** vor. Zur Trennung wird mehrmals über eine Quarzsäule (L 50 cm, Ø 2.5 cm) chromatographiert. Die Ausbeuten an **4** schwanken zwischen 16 und 20%. Die Bisepoxide werden schon bei der ersten Trennung rein erhalten; lediglich **5c** muß noch durch Umkristallisation gereinigt werden.

b) Man verwendet ein wie unter a) beschriebenes Rohprodukt. Um **4** relativ schnell in größeren Mengen zu erhalten, werden für die Grobtrennung Trockensäulen eingesetzt: mit Kieselgel gefüllter Kunststoffschlauch (L 100 cm, Ø 3 cm). 5 g der zu trennenden Epoxide werden in wenig Äther zur etwa vierfachen Menge Kieselgel gegeben und das Lösungsmittel abgezogen. Danach gibt man dieses Gemisch auf die Trockensäule auf und bedeckt mit einer 5 mm hohen Sandschicht.

¹²⁾ G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. **619**, 10 (1958); L. David und A. Kergomard, Tetrahedron **26**, 5045 (1970).

¹³⁾ G. Schröder, G. Heil, H. Röttele und J. F. M. Oth, Angew. Chem. **84**, 474 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 426 (1972).

Man läßt Pentan/Äther zunächst rasch, dann langsamer zutropfen. Das Wandern der Zonen wird mit der UV-Lampe verfolgt. Die 3 und 4 enthaltende Zone wird schließlich herausgeschnitten, 3/4 mit Äther extrahiert, das Lösungsmittel abgezogen und 4 wie unter a) beschrieben gereinigt. Der Reinheitsgrad der Substanzen wird zunächst dünn-schichtchromatographisch und später auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt.

5-Oxatetracyclo[7.4.0.0^{4,6}.0^{10,13}]trideca-2,7,11-trien (Epoxid 2): 0.30 g farblose Kristalle, Schmp. 42°C (aus Methanol). – UV in Äther: Endabsorption (bis 220 nm). – NMR (CCl_4 , TMS intern): τ 3.6 (s, schmales m, 2H), 4.55 (weiter aufgespaltenes AB-System, 4H), 5.9 (schmales m, 2H), 6.7 (s, 2H), 6.9 (m, 2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ (172.2) Ber. C 83.69 H 7.02
Gef. C 83.47 H 6.91 Mol.-Masse 167 (osmometr. in CHCl_3)

3-Oxatetracyclo[7.4.0.0^{2,4}.0^{10,13}]trideca-5,7,11-trien (Epoxid 3): 1.8 g farblose Kristalle, Schmp. 47°C (aus Methanol). – UV in Äther: λ_{max} (ϵ) = 227 (3200). – NMR (CCl_4 , TMS intern): τ 3.5 (schmales m, 2H), 4.3 (breites m, 4H), 6.55 (m, 4H), 7.05 (m, 1H), 7.65 (m, 1H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ (172.2) Ber. C 83.69 H 7.02
Gef. C 83.40 H 7.00 Mol.-Masse 168 (osmometr. in CHCl_3)

11-Oxatetracyclo[6.5.0.0^{9,13}.0^{10,12}]trideca-2,4,6-trien (Epoxid 4): 2.0 g farblose Kristalle, Schmp. 78°C (aus Methanol). – UV in Äther: λ_{max} (ϵ) = 251 (1500). – NMR (CCl_4 , TMS intern): τ 4.1 (pseudo-s, 4H), 4.2 (s, 2H), 6.0 (d, $J = 3.7$ Hz, 2H), 6.4 (m, 2H), 7.2 (m, 2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ (172.2) Ber. C 83.69 H 7.02
Gef. C 83.44 H 6.95 Mol.-Masse 167 (osmometr. in CHCl_3)

Bisepoxid 5a: 1.0 g farblose Kristalle, Schmp. 110°C (aus Pentan). – UV in Äther: Endabsorption. – NMR (CS_2 , TMS intern): τ 4.35 (weiter aufgespaltenes AB-System, 4H), 5.9 (m, 2H), 6.2 (d, $J = 3.5$ Hz, 2H), 6.7 (sehr schmales pseudo-d, 2H), 7.4 (m, 2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43
Gef. C 76.33 H 6.42 Mol.-Masse 188 (MS)

Bisepoxid 5b: 0.44 g farblose Kristalle, Schmp. 128°C (aus Pentan). – UV in Äther: Endabsorption. – NMR (CCl_4 , TMS intern): τ 3.47 (schmales m, 2H), 4.16 (s, 2H), 6.75 (m, 6H), 7.53 (m, 2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43
Gef. C 76.65 H 6.49 Mol.-Masse 188 (MS)

Bisepoxid 5c: 1.3 g farblose Kristalle, Schmp. 105°C (aus Äther). – UV in Äther: λ_{max} (ϵ) = 227 (3500). – NMR (CCl_4 , TMS intern): τ 4.25 (m, 4H), 6.01 (symm. m, 2H), 6.58 (pseudo-d, $J = 4.5$ Hz, 2H), 7.00 (m, 3H), 7.50 (symm. m, 1H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43
Gef. C 76.84 H 6.51 Mol.-Masse 188 (MS)

Bisepoxid 5d: 0.06 g farblose Kristalle, Schmp. 132°C (aus Äther). – UV in Äther: Endabsorption. – NMR (CCl_4 , TMS intern): τ 4.25 (pseudo-s, 4H), 6.05 (m mit überlagertem d, $J = 4$ Hz, 4H), 6.66 (pseudo-s, 2H), 7.12 (m, 2H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43
Gef. C 76.25 H 6.43 Mol.-Masse 188 (MS)

Bisepoxid 5e: 0.25 g farblose Kristalle, Schmp. 96–98°C (aus Pentan). – UV in Äther: Endabsorption. – NMR (CCl₄, TMS intern): τ 4.28 (m, 4H), 5.30 (d, *J* = 5 Hz, 2H), 6.07 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H), 6.62 (m, 2H), 7.25 (m, 2H).

C₁₂H₁₂O₂ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43
Gef. C 76.29 H 6.57 Mol.-Masse 188 (MS)

Photolyse von 3: 1.1 g 3 werden in 2 Liter Äther 1½ h bei ca. –45°C bestrahlt. Die Lösung färbt sich schwach gelb. Der ölige Rückstand der bei 10°C am Rotationsverdampfer eingeengten Lösung wird in einer Quarzsäule (L 50 cm, Ø 2.5 cm) an mit Fluoreszenzindikator imprägniertem Kieselgel um 0°C chromatographiert (Pentan/Äther 20:1). Der Säulenchromatographie schließt sich eine zweimalige präparative Dickschichtchromatographie (Kieselgel, Pentan/Äther 20:1) in einem Stickstoffkasten an; 47 mg 6, weitere Daten vide infra.

Photolyse von 4: 675 mg 4 werden in 2 Liter Äther 1½ h bei ca. –75°C bestrahlt. Man erhält eine zitronengelbe Lösung. Aufarbeitung und Reinigung folgen den Angaben bei der Photolyse von 3 (Weg a).

Weg b: Das gelbe Öl wird in einer Säule mit Kühlmantel an mit 20% Silbernitrat imprägniertem Kieselgel mit Äther/Pentan (7:3) bei ca. 0°C chromatographiert. So läßt sich 10, das die längste Retentionszeit besitzt, schon nach einer Trennung rein erhalten.

Aufarbeitung Weg a: Die Verbindungen 6, 7, 8/4 (als Gemisch) verlassen in der angegebenen Reihenfolge die Säule. Sie werden durch Dickschichtchromatographie gereinigt. 8 kristallisiert auch bei der Umkristallisation gemeinsam mit 4 aus. Nur einmal wurden 15 mg einer laut ¹H-NMR-Spektrum reinen Probe 8 erhalten.

Oxa[13]annulen 6: 53 mg gelbe, viskose, luftempfindliche Flüssigkeit, Sdp. 40°C (Badtemp.)/0.4 Torr. – IR (in CCl₄): 3040 (s), 3010 (s), 1685 (s), 1630 (s), 1230 (s), 1140–1100 (s), 935 (s), 720 (s), 685 cm⁻¹ (s). – UV: s. Text. – NMR: s. Text.

C₁₂H₁₂O (172.2)¹⁴⁾ Mol.-Masse 172 (MS)

Oxa[13]annulen 7: 28 mg gelb-orangefarbene, viskose, luftempfindliche Flüssigkeit, Sdp. 40°C (Badtemp.)/0.4 Torr. – IR (in CCl₄): 3040 (s), 3010 (s), 1595 (s), 1380 (s), 1245 (s), 1140–1110 (s), 1060, 1000, 970, 940 (s), 870, 715 (s), 685 cm⁻¹ (s). – UV s. Text. – NMR s. Text.

C₁₂H₁₂O (172.2)¹⁴⁾ Mol.-Masse 172 (MS)

5-Oxatricyclo[7.4.0.0^{4,6}]trideca-2,7,10,12-tetraen (8) kristallisiert gemeinsam mit 4. – UV (in Äther; 8 frei von 4): λ_{max} (ε) 256 (3200). – NMR (CCl₄, TMS intern, 8 frei von 4): τ zentriert um 4.30 (m, 8H), 6.53 (pseudo-s, 4H).

C₁₂H₁₂O (172.2) 8/4-Gemisch (ca. 2:1) Ber. C 83.69 H 7.02
Gef. C 83.27 H 7.10
Mol.-Masse 8/4-Gemisch: 172 (MS)

7,8-Dihydrobenzocycloocten-7-ol (10) fällt bei der Aufarbeitung nach Weg b) an; 140 mg farblose, viskose Flüssigkeit, Sdp. 60°C (Badtemp.)/0.02 Torr. – UV in Äthanol λ_{max} (ε) = 222 (35000), λ_{sh} = 245 (7800). – NMR (CCl₄, TMS intern): τ 2.88 (pseudo-s, 4H), 3.53 (zwei überlagerte d, 2H), 4.20 (m, 2H), 5.55 (m, 1H), 7.00 (breites s, 1OH), 7.70 (m, 2H).

C₁₂H₁₂O (172.2) Ber. C 83.69 H 7.02
Gef. C 83.50 H 7.10 Mol.-Masse 172 (MS)

Katalytische Hydrierung von 6 und 7: 107 mg 6 und 56 mg 7 werden getrennt in Essigester in einer Mikrohydrierapparatur mit Pt/C als Katalysator bis zur Sättigung hydriert. Der Katalysator

¹⁴⁾ Trotz vieler Bemühungen gelang es nicht, 6 und 7 analysenrein zu erhalten.

wird abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert, die verbleibende farblose Flüssigkeit destilliert und durch PGC gereinigt.

Aus 6 50 mg 9, aus 7 18 mg 9 als farblose, viskose Flüssigkeit. – IR (in CCl_4): 2940 (s), 2850 (s), 1725, 1450 (s), 1140 (s), 1050 cm^{-1} (s). – NMR (CCl_4 , TMS intern): τ 6.6 (t, $J = 4\text{ Hz}$, 4H), 8.6 (relativ schmales m, 20H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$ (184.3) Ber. C 78.19 H 13.13

Gef. C 78.68, 77.50 H 13.40, 12.80 Mol.-Masse 184 (MS)

8 und Maleinsäureanhydrid: 318 mg eines ca. 2:1-Gemisches 8/4 in wenig Äther werden mit 98 mg Maleinsäureanhydrid in wenig Äther für einige h bei Raumtemp. stengelassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird über Kieselgel mit Pentan/Äther (9:1) chromatographiert. Die wandernde Zone enthält 8/4-Gemisch. Die am oberen Säulenende verbleibende Substanz wird isoliert. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegt Maleinsäureanhydrid vor.

[171/75]