

Über Oxa[17]annulene^{1,2)}

Gerhard Schröder^{*)}*, Günter Plinke und Jean F. M. Oth^{**)}

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe^{*)},
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe, und

Laboratorium für Organische Chemie der Technischen Hochschule Zürich^{**)}

Eingegangen am 24. Februar 1977

Epoxidierung des tricyclischen Dimeren **1** des Cyclooctatetraens führt zu den Monoepoxiden **2–4**, die bei der Bestrahlung bei tiefen Temperaturen je drei Oxa[17]annulene **5–7** hervorbringen, deren individuelle Anteile jedoch stark variieren. Die mehr oder weniger charakteristischen, schwach temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren deuten eine gewisse π-Bindungsdelokalisation an. Die Konfigurationsvorschläge **11** für **5** (oder **6**) sowie **12** für **6** (oder **5**) basieren auf notwendigen aber nicht hinreichenden Argumenten. Für **7** (oder **10**) bestätigen weiterführende ¹H-NMR-Informationen den Konfigurationsvorschlag. **5–7** sind in Lösung recht stabil.

Concerning Oxa[17]annulenes^{1,2)}

Epoxidation of the tricyclic dimer **1** of cyclooctatetraene generates the monoepoxides **2–4** which upon low temperature photolysis are transformed into three oxa[17]annulenes **5–7**. The individual compositions vary quite substantially in each case. The more or less characteristic weakly temperature dependent ¹H NMR spectra seem to show a certain degree of π-bond delocalization. The proposals **11** for the configuration of **5** (or **6**) as well as **12** for **6** (or **5**) are based upon indispensable but insufficient arguments. Additional ¹H NMR informations support the configuration deduced for **7** (or **10**). **5–7** are thermally rather stable in solution.

Cyclooctatetraen erlaubt als Ausgangsmaterial einen relativ leichten photolytischen Zugang zu Oxa- und Aza[9]^{-3,4)}, -[13]^{-5,6)} und -[17]-annulenen^{2,7)}. Diese Stammkörper der höheren Vinylogen des Furons und Pyrrols sind isoelektronisch mit den [10]-

¹⁾ Annulene. 26. Mittel.: 25. Mittel.: H. Röttele, G. Heil und G. Schröder, Chem. Ber. 111, 84 (1978), vorstehend.

²⁾ Teile dieser Arbeit wurden als Kurzmitteilung publiziert: G. Schröder, G. Plinke und J. F. M. Oth, Angew. Chem. 84, 472 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 424 (1972).

³⁾ Oxa[9]annulen: A. G. Anastassiou und R. P. Cellura, 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. Am. Chem. Soc. 91, 7769 (1969).

⁴⁾ Aza[9]annulen: A. G. Anastassiou, Acc. Chem. Res. 5, 281 (1972); A. G. Anastassiou und S. W. Eachus, J. Am. Chem. Soc. 94, 2537 (1972); R. T. Seidner und S. Masamune, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 149.

⁵⁾ Oxa[13]annulen: W. Henne, G. Plinke und G. Schröder, Chem. Ber. 108, 3753 (1975).

⁶⁾ Aza[13]annulen: G. Schröder, G. Frank und J. F. M. Oth, Angew. Chem. 85, 353 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 328 (1973); G. Frank und G. Schröder, Chem. Ber. 108, 3736 (1975); A. G. Anastassiou und R. L. Elliott, J. Am. Chem. Soc. 96, 5257 (1974); A. G. Anastassiou, R. L. Elliott und E. Reichmanis, ebenda 96, 7823 (1974).

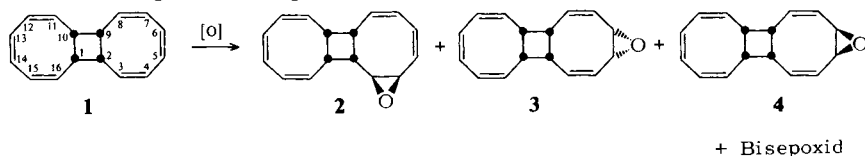
⁷⁾ Aza[17]annulen: 25. Mittel. ¹⁾, dort weitere Literaturangaben.

[14]- und [18]Annulenen. In Vervollständigung unserer Kurzzusammenfassung²⁾ berichten wir über drei isomere Oxa[17]annulene **5/6** und **7**, deren ¹H-NMR-Spektren auf eine sehr schwache π -Bindungsdelokalisation hinweisen. Sie ist an einer Trennung der chemischen Verschiebungen von inneren (H_i) und äußeren Protonen (H_o) erkennbar (ca. 1.0–1.5 ppm). Elektrocyclische Reaktionen unter Ringabschnürung sind thermisch bis ca. 80°C bei **5/6** und **7** nicht nachweisbar. Die Oxa[17]annulene sind konfigurationsstabil. Unsere Hypothese⁸⁾ der wechselseitigen Umlagerung konfigurationsisomerer carbocyclischer Annulene beruht auf einer cyclischen π -Bindungsverschiebung und konformativen Beweglichkeit dieser Spezies. Durch das Heteroatom Sauerstoff wird aber die π -Bindungsverschiebung empfindlich gestört. Das erklärt die Konfigurationsstabilität von **5/6** und **7**.

Inzwischen wurde über ein überbrücktes und zweifach anelliertes Didehydrooxa[17]annulen berichtet⁹⁾. Auch hier wird ¹H-NMR-spektroskopisch eine schwache π -Bindungsdelokalisation sichtbar.

Herstellung der Epoxide **2–4**

Bei der Epoxidierung von Tricyclo[8.6.0.0^{2,9}]hexadeca-3,5,7,11,13,15-hexaen (**1**)¹⁰⁾ in Chloroform bei 30°C mit 40proz. Peressigsäure entstehen ein asymmetrisches Epoxid **2** und zwei Epoxide **3** und **4**, die eine Symmetrieebene besitzen. Daneben fällt noch ein Bisepoxid an, in dem beide Achtringe von **1** anscheinend epoxidiert worden sind. Durch Säulenchromatographie und Umkristallisation lassen sich die Epoxide reinigen. Die Ausbeuten – bezogen auf eingesetztes **1** – der reinen Verbindungen betragen bei **2** ca. 35–40%, **3** ca. 3–5%, **4** ca. 1–2% und beim Bisepoxid ca. 20%. Die spektroskopischen und einige analytische Daten stehen mit den vorgeschlagenen Strukturen im Einklang. Auf einen Strukturvorschlag für das Bisepoxid wird verzichtet.



Die *exo*- (in **2** und **4**) bzw. *endo*-Stellung (in **3**) des Epoxidrings zur nahe gelegenen Doppelbindung des anderen Achtrings wird durch paramagnetische Verschiebungseffekte einzelner Protonenresonanzsignale in Gegenwart von Europium-tris(tetramethylheptandionat) bestimmt. Im Fall von **2** wurden die Ergebnisse publiziert¹¹⁾. **3** und **4** wurden analog zugeordnet¹²⁾. Auf eine eingehende Diskussion, die in Lit.¹²⁾ zu finden ist, soll daher hier verzichtet werden.

Photolyse der Epoxide **2–4**

Die reinen Epoxide wurden in Ether (ca. 10⁻³ M Lösung) mit einer Hg-Niederdrucklampe (253.7 nm) bestrahlt. In allen drei Fällen bilden sich drei Oxa[17]annulene **5–7**,

⁸⁾ G. Schröder, Pure Appl. Chem. **44**, 925 (1975).

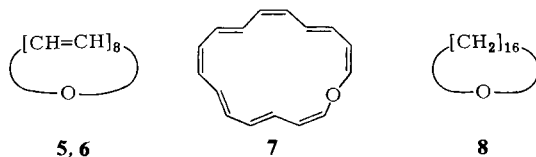
⁹⁾ J. M. Brown und F. Sondheimer, Angew. Chem. **86**, 346 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 337 (1974).

¹⁰⁾ G. Schröder und W. Martin, Angew. Chem. **78**, 117 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 130 (1966).

¹¹⁾ M. R. Willcott, J. F. M. Oth, J. Thio, G. Plinke und G. Schröder, Tetrahedron Lett. **1971**, 1579.

¹²⁾ G. Plinke, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1973.

deren individuelle Anteile jedoch stark variieren. Nach Säulenchromatographie und Umkristallisation werden **5** und **6** als Gemisch, **7** rein isoliert.



Bei der Photolyse von **2** (-80°C) erhält man mit ca. 30% Ausbeute ein Gemisch aus **5** und **6**. Durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektrenvergleich mit anderen Gemischen kann abgeschätzt werden, daß es ca. 5 Teile **5** und 1 Teil **6** enthält. Die Ausbeute an **7** beträgt bei diesem Versuch ca. 1%. -110°C : ca. 32% **5/6**-Gemisch (15:1), **7** ist nicht nachweisbar; $+10^{\circ}\text{C}$: ca. 1% **5/6**-Gemisch, ca. 7% **7**.

Bei einer Bestrahlungstemperatur von -80°C ergibt **3** ca. 20% **5/6**-Gemisch (1:1) und ca. 2% **7**, **4** liefert entsprechend ca. 2% **5/6**-Gemisch und ca. 40% **7**.

Oxa[17]annulene **5**–**7**

Sowohl das auf der Kieselgelsäule schneller wandernde **5/6**-Gemisch als auch **7** sind leuchtend rote Nadeln. Sie sind außergewöhnlich luftempfindlich, in Lösung bei ca. 80°C aber über mehrere Stunden beständig. Bei der katalytischen Hydrierung entsteht jeweils farbloses kristallines Oxacycloheptadecan (**8**).

In Abb. 1 und 2 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **7** und **5/6** (5:1-Gemisch) bei 50 und -100°C bzw. 45 und -60°C wiedergegeben. Da die Spektren von **7** für eine Konfigurationszuordnung aussagekräftiger sind, werden sie zuerst behandelt.

Die Spektren zeigen eine schwache, aber doch deutlich erkennbare Temperaturabhängigkeit. Sie wird im gleichen Sinne wie bei anderen Annulenen gedeutet¹³⁾. Im Spektrum bei -100°C erkennen wir drei Absorptionsbereiche: der erste um $\tau = 2.5$, der zweite zwischen 2.9 und 3.9 und der dritte zwischen 4.4 und 5.6 (relative Intensitäten 2:9:5). Protonenresonanzsignale, die beim Abkühlen der Probe von $+35$ auf -100°C nach tieferem Feld verschoben werden, entsprechen äußeren, die nach höherem Feld wandern, inneren Protonen. Diese Aussage beruht auf der Annahme, daß in **7** im Magnetfeld ein schwacher diamagnetischer Ringstrom induziert wird; das Molekül ist wenig diatrop. Die Absorptionen bei $\tau = 2.5$ (2H), 2.9–3.9 (9H) und das Pseudotriplett bei 4.5 (1H), denen insgesamt 12 Protonen entsprechen, sind nach tieferem Feld, die restlichen Signale von 4 Protonen zwischen $\tau = 4.6$ und 5.6 nach höherem Feld verschoben. **7** hat somit 12 äußere und 4 innere Protonen¹⁴⁾. Die Zahl der inneren Protonen gibt die Zahl der *trans*-Doppelbindungen an, so lautet eine weitere plausible Annahme¹⁵⁾.

Das Signal bei $\tau = 2.5$ entspricht den beiden α -Wasserstoffatomen (α und β in bezug auf Sauerstoff). Da die Kopplungskonstanten 6 und 7 Hz betragen, müssen die dem Sauerstoff unmittelbar benachbarten Doppelbindungen *cis*-konfiguriert sein. Die beiden β -Protonen erscheinen um $\tau = 3.8$ und 4.5 als doppeltes Dublett bzw. Triplett. Doppelresonanz-

¹³⁾ Erklärung s. z. B. 25. Mitteil.¹⁾, dort Zitat¹³⁾.

¹⁴⁾ Ursprünglich²⁾ zählten wir das Pseudotriplett bei $\tau = 4.5$ ebenfalls zu inneren Protonen. Der damalige Strukturvorschlag ist nicht länger haltbar.

¹⁵⁾ S. auch 25. Mitteil.¹⁾, dort Zitat¹⁴⁾.

experimente sichern die Anordnung der beiden γ -Protonen; eines steht *transoid* ($J = 12$ Hz), das andere *cisoid* ($J = 7$ Hz) zum jeweiligen β -Proton. Bestrahlung des doppelten Dubletts bei $\tau = 3.8$ verändert das Pseudotriplett um $\tau = 4.8$ ($J = 15$ u. 12 Hz). Ausgehend vom Sauerstoff können wir anhand des bisher Gesagten exakt die Geometrie des Moleküls bis zu den γ - und aus der Kopplungskonstanten von 15 Hz bis zu einem δ -Proton festlegen. Berücksichtigt man, daß das Molekül vier *trans*- und vier *cis*-Doppelbindungen aufweist, daß bisher zwei *cis*- und eine *trans*-Doppelbindung festgelegt sind und aus sterischen Gründen zwei *cis*-Doppelbindungen nicht direkt aufeinander folgen können, so sind nur noch die Möglichkeiten **A** und **B** vertretbar. Die experimentellen Daten reichen allerdings nicht aus, um zwischen **A** und **B** zu unterscheiden. In Analogie

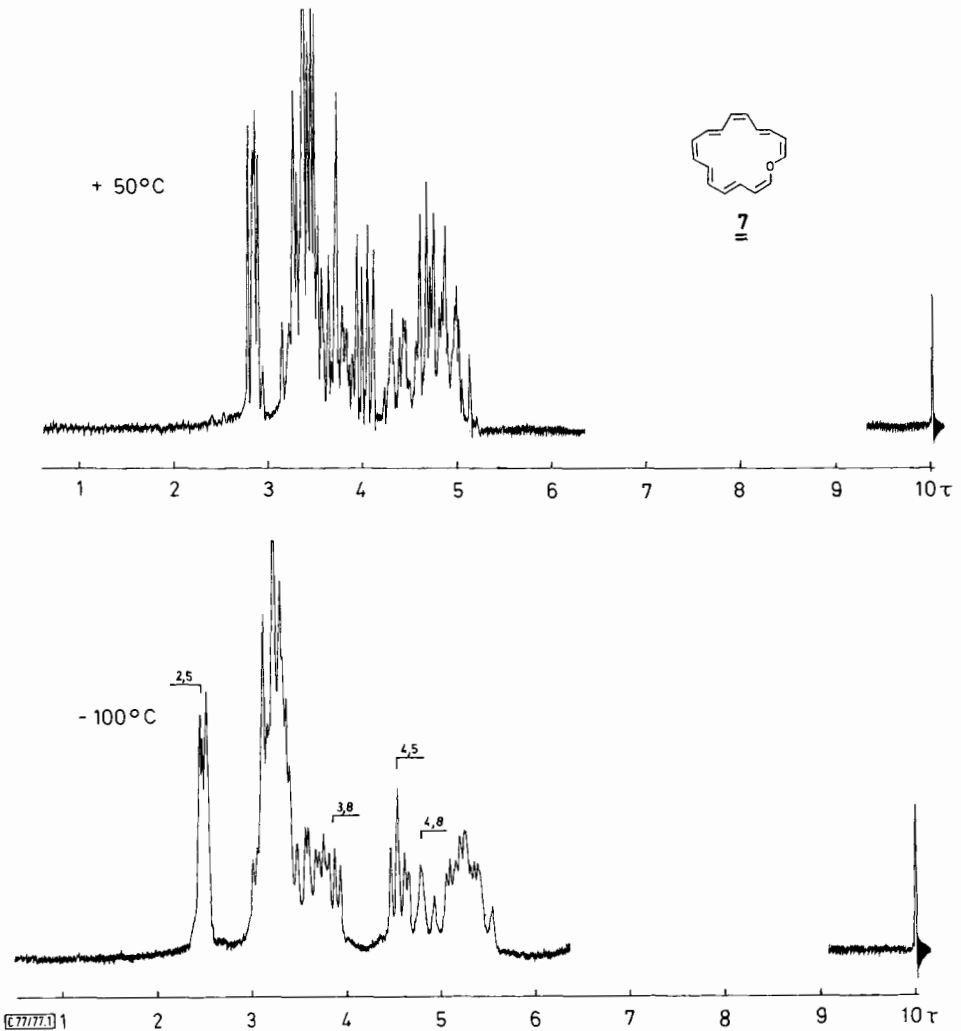


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren von **7** bei +50 und -100°C in CS₂/[D₈]THF (1:4) bei 100 MHz

zur Struktur eines [17]Annulenyli-Anions¹⁶⁾ und verschiedener Aza[17]annulene⁷⁾ schlagen wir für Oxa[17]annulene den gleichen Perimeter¹⁷⁾, nämlich 9 vor. A ist jetzt mit 7, B mit 10 identisch.

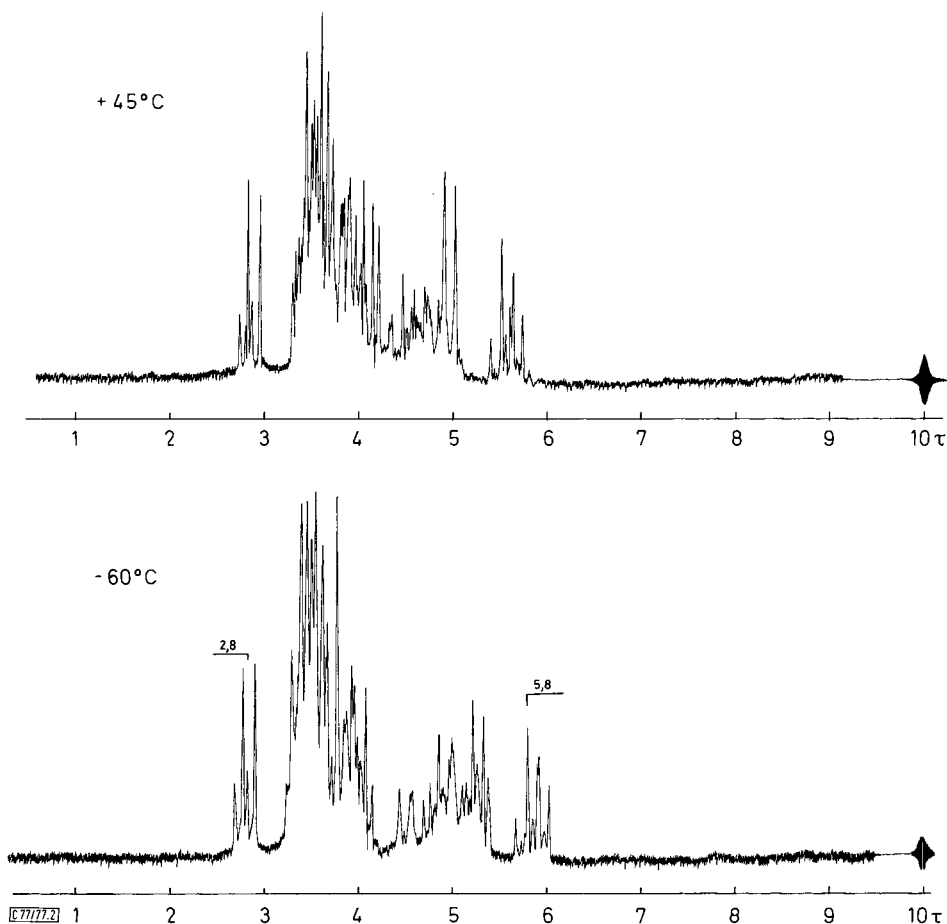


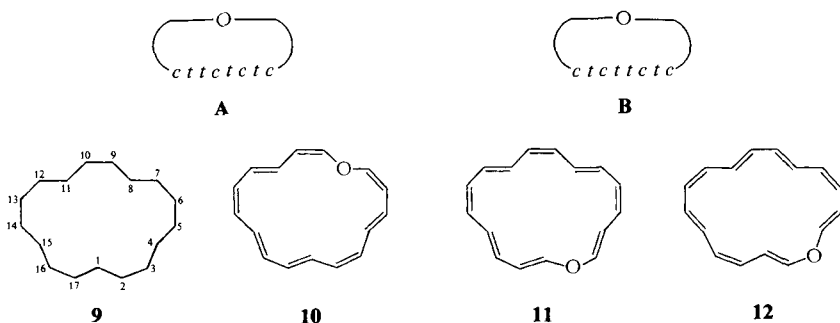
Abb. 2. ¹H-NMR-Spektren von 5/6 (5:1-Gemisch) bei +45 und -60°C in CS₂ bei 100 MHz

Die ¹H-NMR-Spektren von 5/6 (Abb. 2) zeigen eine recht schwache Temperaturabhängigkeit. Es hat den Anschein (siehe Spektrum bei -60°C), daß Absorptionssignale ($\tau = 2.8, 1\text{H}; 3.2-4.2, 10\text{H}$), die elf Protonen entsprechen, beim Abkühlen um ca. 0.1 ppm nach tieferem Feld und solche ($\tau = 4.5-5.5, 4\text{H}; 5.8, 1\text{H}$), die fünf Protonen entsprechen, um ca. 0.3 ppm nach höherem Feld gewandert sind. Die Konsequenzen entsprechen

¹⁶⁾ G. Schröder, G. Plinke, D. M. Smith und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **85**, 350 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 325 (1973); P. Hildenbrand, G. Plinke, J. F. M. Oth und G. Schröder, *Chem. Ber.* **111**, 107 (1978), nachstehend.

¹⁷⁾ Unter einem Ringperimeter verstehen wir die geometrische Anordnung der am Aufbau des Ringgerüsts unmittelbar beteiligten Atome.

denen, die bereits bei 7 diskutiert wurden. Offensichtlich liegen elf äußere und fünf innere Protonen vor. Da die Spektren von 5/6-Gemischen anderer Zusammensetzung (1:1; 15:1) das gleiche Integrationsmuster – nämlich 1:10:4:1 – zeigen, folgt, daß 5 und 6 die gleiche Verteilung von inneren und äußeren Protonen aufweisen. Im Signal um $\tau = 2.8$ (-60°C) erscheinen zwei Dubletts ($J = 12.5/12$ Hz) unterschiedlicher Intensität, die die jeweiligen Konzentrationen von 5 und 6 widerspiegeln. Hier begegnet uns je ein äußeres α -H an einer *trans*-Doppelbindung. Das zugehörige, innere β -H absorbiert als Pseudotriplett um $\tau = 5.8$ ($J = 12.5/12$ Hz). Das zweite α -H von 5 und 6 muß ein inneres sein. Die dem Sauerstoff unmittelbar benachbarten Doppelbindungen in 5 und 6 sind somit *trans*-konfiguriert¹⁵⁾.



Nehmen wir an, daß für 5 und 6 ebenfalls der Perimeter 9 zutrifft, so besetzt der Sauerstoff in beiden Fällen im Gegensatz zu 7 eine externe Position. Sechs Möglichkeiten bieten sich an: Unter Benutzung der in 9 gewählten willkürlichen Numerierung kommen die Positionen 2, 3, 5, 6, 7 und 9 in Frage. Die Position 6 scheidet aus, da laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur ein äußeres α -H vorliegt. Von den verbleibenden fünf Möglichkeiten sind vier paarweise gleich (O in 3- oder 9- und in 5- oder 7-Position)¹⁸⁾. Von den verbleibenden drei Möglichkeiten, O in 2-, 3- und 5-Position, scheidet die letztere aus, da hier das eine äußere α -H eine *cis*-Kopplungskonstante aufweisen müßte. Gefunden wird eine *trans*-Kopplung ($J = 12.5, 12$ Hz). So gesehen ordnen wir 5 die Struktur 11 (oder 12) und 6 die Struktur 12 (oder 11) zu.

Die vorgestellten Strukturen 7 (oder 10), 11 und 12 für die drei Oxa[17]annulene vermögen übrigens ohne weiteres auch die thermische Stabilität dieser Spezies zu erklären (keine Veränderung in Lösung bis 80°C). Es ist vernünftig zu argumentieren, daß thermische Instabilität bei einem Annulene auf leicht ablaufende electrocyclische Reaktionen in einem Hexatriensegment mit *cis*-Konfiguration der mittleren Doppelbindung zurückgeht¹⁹⁾. 7 und 10 haben zwei, 11 und 12 drei solcher Hexatriensegmente. Modelle lehren, daß alle auf diesem Wege denkbaren bicyclischen (und daraus gegebenenfalls hervorgehenden tricyclischen) Valenzisomeren gespannter sind als der ursprüngliche Monocyclus.

Von uns durchgeführte orientierende Versuche weisen darauf hin, daß sich 5/6 unter der Einwirkung von UV-Licht teilweise und in Abhängigkeit von der Bestrahlungs-

¹⁸⁾ Z. B. lautet bei einer 3-Position von O (\equiv 12) die Doppelbindungssequenz: *tctctct*; bei einer 9-Position: *tctctct*.

¹⁹⁾ In dieses Bild passen sich z. B. zwanglos ein: [12]Annulene: J. F. M. Oth, H. Röttele und G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 61; [16]Annulene: G. Schröder, W. Martin und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **79**, 861 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 870 (1967); Oxa[9]annulene: Lit.³⁾

temperatur in 7, nicht aber 7 in 5/6 oder andere Oxa[17]annulene überführen läßt (nähere Details s. exp. Teil).

Für großzügige Unterstützung danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* und insbesondere der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen.

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- oder HA 100-Gerät.

Monoepoxide 2–4 und Bisepoxid: Zu 15 g 1¹⁰⁾ (0.07 mol) in 80 ml Chloroform wird langsam unter kräftigem Rühren eine Lösung von 15 ml 40proz. Peressigsäure (ca. 0.08 mol) und 0.8 g Natriumacetat getropft. Durch Kühlung mit einem Wasserbad läßt man die Reaktionstemp. nicht über 30°C ansteigen. Anschließend wird noch 24 h bei Raumtemp. weitergerührt. Man gibt 80 ml Wasser zu, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäbr. Phase noch zweimal mit je 20 ml Chloroform. Die vereinigten Chloroformlösungen werden zweimal mit je 35 ml 10proz. wäbr. Natriumcarbonatlösung und schließlich mit Wasser neutral gewaschen. Die stark eingeeengte Lösung wird bei ca. 10°C an Kieselgel (0.05–0.20 mm) der Firma Woelm mit Fluoreszenzindikator in einer Quarzsäule (100 cm × 3 cm) chromatographiert. Man eluiert mit Pentan/Ether (30:1). Pro Trennung werden ca. 2 g des Epoxidgemisches auf die Säule gegeben. Die Trennung der Komponenten wird mit der UV-Lampe verfolgt. 1 wird zu ca. 15% zurückgewonnen. Neben 2–4 und dem Bisepoxid liegen mindestens noch drei weitere Substanzen vor, auf deren Abtrennung verzichtet wurde. Wahrscheinlich handelt es sich um isomere Bisepoxide.

exo-4-Oxatetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen (Epoxid 2): ca. 6.5 g (35 bis 40%) farblose Kristalle, Schmp. 43–44°C (aus Ethanol). – UV (Ether): λ_{sh} [nm] (ϵ) = 224 (7100) und 250 (2100). – NMR (CCl₄, TMS intern): τ = 3.8–4.7 (m, 10H), 6.56 (m, 5H), 7.78 (m, 1H)¹¹⁾.

C₁₆H₁₆O (224.3) Ber. C 85.68 H 7.19

Gef. C 85.29 H 7.11 Molmasse 223 (osmometr. in CHCl₃)

endo-6-Oxatetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{5,7}]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen (Epoxid 3): Ca. 0.8 g (3 bis 5%) farblose Kristalle, Schmp. 88°C (aus Ethanol). – UV (Ether): λ_{sh} [nm] (ϵ) = 249 (1800). – NMR (CCl₄, TMS intern): τ = 3.9–4.5 (schmales m, 10H), 6.3–6.8 (m, 6H)²⁰⁾.

exo-6-Oxatetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{5,7}]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen (Epoxid 4): Ca. 0.3 g (1 bis 2%) farblose Kristalle, Schmp. 86–89°C. – UV (Ether): Wie 3. – NMR (CCl₄, TMS intern): τ = 3.9–4.7 (m, 10H), 6.2 (m, 2H), 6.5–6.9 (m, 4H)²⁰⁾.

Bisepoxid: Ca. 3.2 g (ca. 20%) farblose Kristalle, Schmp. 127–128°C (aus Ether). – UV (Ether): λ_{max} [nm] (ϵ) = 224 (9100). – NMR (CCl₄, TMS intern): τ = 3.8–4.7 (m, 8H), 6.5 (m, 4H), 7.0 (m, 2H), 7.7 (m, 2H).

C₁₆H₁₆O₂ (240.3) Ber. C 79.97 H 6.71

Gef. C 80.34 H 6.74 Molmasse 239 (osmometr. in CHCl₃)

Photolyse von 2: 1.2 g 2 werden in 2 l Ether bei ca. –80°C 3.5 h mit einer Hg-Niederdrucklampe (253.7 nm) bestrahlt. Die Lösung färbt sich orange. Sie wird im Rotationsverdampfer bei ≤10°C auf 10–15 ml eingeeengt. Über Nacht kristallisieren im Kühlschranks 5/6 und 7 als Gemisch in Form leuchtend roter Nadeln aus. Im DC (SiO₂, Pentan/Ether 30:1) erkennt man zwei tiefgelbe Flecken. Der schneller wandernde ist 5/6, der andere 7. Säulenchromatographisch (80 cm × 2.5 cm,

²⁰⁾ Wegen der relativ geringen Substanzmenge wurde auf weitere analytische Daten verzichtet.

Pentan/Ether 30:1, ca. 10°C) zeigt sich gleiches Verhalten. Der Trennung schließt sich eine Umkristallisation des 5/6-Gemisches bzw. von 7 an. Die bei Bestrahlung anfallenden „polymeren“ Verbindungen sind im gewählten Lösungsmittelgemisch kaum löslich. Ihre Wanderungstendenz auf der Säule ist praktisch Null.

Alle Operationen werden unter Ausschluß von Luftsauerstoff durchgeführt.

Oxa[17]annulene 5/6 (5:1): 400 mg (33%) rote Nadeln, Schmp. 162°C (Zers.) (aus Pentan). – IR (CCl₄): 3040 (s), 1640 (m), 1620 (s), 1280 (s), 1260 (m), 985 (m), 935 (s), 910 cm⁻¹ (m). – UV (Ether): λ_{max} (ε) = 304 (37000), 405 (6700). – NMR: s. Text.

C₁₆H₁₆O (224.3) Ber. C 85.68 H 7.19

5/6 Gef. C 85.35 H 7.19 Molmasse 224 (osmometr. in CHCl₃)

7 Gef. C 85.37 H 7.20 Molmasse 222 (osmometr. in CHCl₃)

Oxa[17]annulene 7: 12 mg (1%) rote Nadeln, Schmp. 160°C (Zers.) (aus Pentan). – IR (CCl₄): 3040 (s), 3000 (s), 1620 (s), 1580 (s), 1385 (s), 1285 (s), 1220 (s), 1160 (s), 1120 (s), 960 (s), 940 cm⁻¹ (s). – UV (Ether): λ_{max} [nm] (ε) = 315 (58000), 407 (7000). – NMR: s. Text.

Photolyse von 3: 160 mg 3 werden in 2 l Ether bei ca. –80°C 40 min wie bei 2 bestrahlt. Nach entsprechender Aufarbeitung 30 mg (ca. 20%) 5/6 (1:1) und ca. 3 mg (ca. 2%) 7. Die Identifizierung erfolgte durch DC und ¹H-NMR-Spektren.

Photolyse von 4: 160 mg 4 werden in 2 l Ether bei ca. –80°C 40 min wie bei 2 bestrahlt. Nach Aufarbeitung wie oben ca. 3 mg (ca. 2%) 5/6 mit nicht bestimmter Zusammensetzung und 65 mg (40%) 7. Die Identifizierung erfolgte durch DC und im Fall von 7 auch durch ¹H-NMR-Spektren.

Photolyse von 2 bei –110 und +10°C [Angaben in Klammern bei +10°C]: 160 mg [1.2 g] 2 werden in 2 l Pentan [Ether] 40 min [3.5 h] bestrahlt. Nach Aufarbeitung wie oben 51 mg (32%) 5/6 im Verhältnis ca. 15:1, kein 7 [ca. 10 mg (ca. 1%) 5/6 mit nicht bestimmter Zusammensetzung, 90 mg (7%) 7; der Anteil an „polymeren“ Verbindungen liegt jetzt wesentlich höher als bei einer Bestrahlung bei –80°C und darunter]. Die Identifizierung erfolgte durch DC und ¹H-NMR-Spektren.

Photolyse von 5/6 und 7 bei –80°C: Es werden ca. 40 mg 5/6 bzw. 7 in 2 l Ether 40 min bestrahlt. Laut DC wird im Fall von 5/6 wenig 7 sichtbar. Allem Anschein nach geht reines 7 jedoch keine Isomerisierung ein.

Katalytische Hydrierung von 5/6 und 7: 45 mg 5/6 bzw. 24.2 mg 7 werden in je 5 ml Ethanol in einer Mikrohydrierapparatur mit Pd/C (10%) bis zur Sättigung hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der farblose Rückstand über eine Säule (SiO₂) mit Pentan eluiert. Nach einer „Tropfendestillation“ in einer kleinen Sublimationsapparatur erhält man *Oxacycloheptan* (8) als farblose Kristalle, Schmp. ca. 25°C (aus Methanol); aus 5/6 40 mg, aus 7 22 mg 8.

C₁₆H₃₂O (240.4) Ber. C 79.93 H 13.42

Gef. C 80.12 H 13.36 Molmasse 240 (MS)

[77/77]