

Synthese mittlerer und großer Ringe, III¹⁾

Zur Reaktivität eines β,β' -hexano-überbrückten Oxepins

Peter Rösner, Christian Wolff und Werner Tochtermann*

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,
Olshausenstr. 40–60, D-2300 Kiel

Eingegangen am 21. Juli 1981

Reaktionen des β,β' -hexano-überbrückten Oxepins **1a** liefern keine Hinweise für die Existenz eines Valenztautomerie-Gleichgewichtes mit dem Arenoxid **2a**, einem gespannten [6]Paracyclophan-Derivat. Bei Versuchen zur Desoxygenierung oder zur Isomerisierung von **1a** bleibt der Oxepinring erhalten; mit einigen elektrophilen und nucleophilen Reagentien treten nur Abwandlungen der Ethoxycarbonylgruppen zu **1b** und **1c** ein. Die Hydrierung und Epoxidierung von **1a** liefern die hexano-überbrückten Siebenring-Derivate **3a**, **4a** und **5a**. Brom addiert sich an **1a** unter Bildung des 1,8-Dibromids **6a**. Stereochemische und mechanistische Aspekte der Bildung von **1b**–**6a** werden besprochen.

Synthesis of Medium and Large Rings, III¹⁾

Reactions of a β,β' -Hexano-bridged Oxepin

Reactions of the β,β' -hexano-bridged oxepin **1a** give no indications for the existence of a valence tautomeric equilibrium between **1a** and the corresponding arene oxide **2a**, a derivative of the strained [6]paracyclophane. The oxepin ring of **1a** is stable against deoxygenation and isomerisation. Some electrophilic and nucleophilic reagents only react with the ethoxycarbonyl groups to give **1b** and **1c**. Hydrogenation and epoxidation of **1a** lead to the hexano-bridged seven-membered ring systems **3a**, **4a**, and **5a**. Bromine adds to **1a** to give the 1,8-dibromide **6a**. Stereochemical and mechanistic aspects of the formation of the products **1b**–**6a** are discussed.

In zwei vorangegangenen Mitteilungen haben wir über eine neue Möglichkeit zur Gewinnung funktionalisierter Zehnringe durch Ringerweiterung des Cyclooctins berichtet^{1,2)}. Schlüsselschritte dieser Synthese waren die Darstellung des Oxepins **1a** und die anschließende oxidative Spaltung einer Enolether-Doppelbindung von **1a**.

In diesem Zusammenhang haben wir auch andere Abwandlungsmöglichkeiten dieses leicht zugänglichen β,β' -überbrückten Oxepins mit „Phan“- bzw. Ansa-Struktur^{3,4)} untersucht⁵⁾.

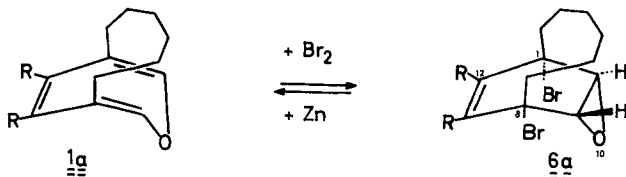
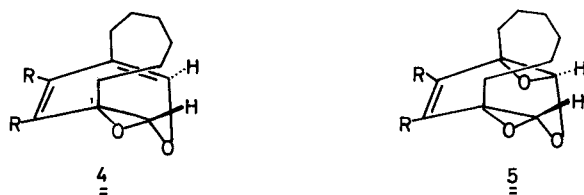
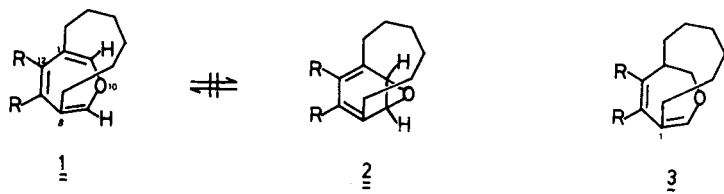
Wir berichten hier über das Ergebnis unserer Bemühungen zur Desoxygenierung und Isomerisierung des Siebenringes von **1a** sowie über den Verlauf einiger Additionen an **1a**. Von Interesse erschienen uns Versuche zur Überführung von **1a** in ein Aren, da dies im Erfolgsfall [6]Paracyclophan-Derivate⁶⁾ leicht zugänglich machen würde.

Nach der Einwirkung von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ oder von konz. Schwefelsäure in Ethanol konnte selbst unter relativ drastischen Bedingungen (Einzelheiten im Experimentellen Teil) lediglich das Edukt nachgewiesen werden. Sowohl die Rhodium(I)-induzierte Desoxygenierung von Oxepin \rightleftharpoons Arenoxid-Systemen als auch deren saure Isomerisierung

zu Phenolen werden in der Literatur⁷⁻¹⁰) ausschließlich auf die Reaktivität der Arenoxidkomponente zurückgeführt. Dies legt den Schluß nahe, daß sich ein solches Valenztautomerie-Gleichgewicht $1a \rightleftharpoons 2a$ unter den angewandten Bedingungen nicht einstellt. Offenbar ist hierfür infolge der relativ kurzen Hexanobrücke die Aktivierungsenergie zu hoch, da $2a$ eine ähnliche Ringspannung wie [6]Paracyclophane⁶) aufweisen sollte. Arenoxide bevorzugen offenbar ebenso wie Arene eine planare Konformation des Sechsrings¹¹).

$1a$ mit seinem recht stabilen Siebenring zeigt somit ein von monocyclischen, α, α' - und α, β -anelierten Oxepinen^{7, 12-14}) stark abweichendes reaktives Verhalten und ist in dieser Beziehung eher mit den Benzoxepinen^{8-10, 15}) vergleichbar. So läßt sich Benzo[*b*]oxepin nicht mit dem verwendeten Rhodium-Reagenz desoxygenieren⁸⁻¹⁰), und Benzo[*d*]oxepin liefert mit Salzsäure kein Naphthol sondern Inden-3-aldehyd¹⁵).

Auch die Spektren von $1a^{1, 2)}$ lassen keine Arenoxidform erkennen. Die gefundenen chemischen Verschiebungen der α -ständigen C- und H-Atome sind für Oxepine^{7, 16}) charakteristisch. Im UV-Spektrum fehlt die für Benzoxide charakteristische Schulter bei 260 nm⁷) ebenso wie im Massenspektrum ein (M - O)-Peak¹²). Diese Daten zeigen allerdings nur, daß eine denkbare $2a$ -Konzentration unter der Nachweisgrenze der jeweiligen Methode liegt.



	R
<u>1a</u>	COOC ₂ H ₅
<u>1b</u>	COOH
<u>1c</u>	CH ₂ OH
<u>3a</u>	COOC ₂ H ₅
<u>4a</u>	COOC ₂ H ₅
<u>5a</u>	COOC ₂ H ₅
<u>5b</u>	CH ₂ OH
<u>6a</u>	COOC ₂ H ₅

Aus $1a$ und Trifluoressigsäure bildete sich unter Erhaltung des Oxepin-Systems und damit wiederum in Abweichung vom Verhalten des nicht-überbrückten 4,5-Oxepindicarbonsäure-dimethylesters¹²) das entsprechende Säureanhydrid^{1, 2)}. Ausschließlich an den Ethoxycarbonylgruppen eintretende Reaktionen konnten wir mit Nucleophilen beobachten: Natronlauge hydrolysierte den Ester $1a$ zur Dicarbonsäure $1b$, und Lithi-

umaluminiumhydrid reduzierte ihn glatt zum entsprechenden Diol **1c**. Die strukturbeweisenden Spektren zeigen jeweils die charakteristischen Daten des noch intakten Siebenringes. Diese Versuche sind unseres Erachtens ein weiteres starkes Indiz gegen ein **1a** \rightleftharpoons **2a**-Gleichgewicht, da Nucleophile ebenso wie Elektrophile auch beim Vorliegen minimaler **2a**-Konzentrationen quasi als „Abfänger“ unter Oxiranringöffnung und damit Bildung weniger gespannter Cyclohexadiene fungieren sollten. So reagiert Benzoloxid \rightleftharpoons Oxepin glatt mit Lithiumaluminiumhydrid über ein Cyclohexadienol zu Benzol⁷⁾.

Die besondere Beständigkeit von **1a** ermöglicht auch klassische Additionen wie Hydrierung und Epoxidierung. Dabei blieb die katalytische Hydrierung unter Normaldruck bei Raumtemperatur auf der Stufe des Monohydrationsproduktes **3a** stehen¹⁷⁾, während die Epoxidierung mit *m*-Chlorperbenzoesäure bei Raumtemp. in Dichlormethan zunächst zum Monoepoxid **4a** und dann in der Siedehitze mit überschüssigem Epoxidierungsreagenz zum Diepoxid **5a** führte (67 bzw. 85% Ausbeute). Durch ¹H-NMR-spektroskopische Verfolgung der Ansätze konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß zunächst **4a** und daraus dann **5a** entsteht⁵⁾. Diese Epoxide bilden sich auch mit *tert*-Butylhydroperoxid/Hexacarbonylmolybdän in siedendem Benzol oder Xylol, einem Reagenz, das normalerweise Doppelbindungen cyclischer Enolether zu Carbonyl-Derivaten spaltet¹⁸⁾. In keinem Fall erhielten wir Hinweise auf ein Trisepoxid. Hieran änderte auch der Ersatz der Ethoxycarbonyl- durch Hydroxymethylgruppen¹⁹⁾ nichts, da sich ausgehend von **1c** ebenfalls nur ein Diepoxid **5b** bildete.

Die in den Formeln **4** und **5** angegebene *syn*-Stellung der Methinwasserstoffe und der Hexanobrücke (mit willkürlich gezeichneter Konformation) folgt für **4a** und **5a** aus dem Auftreten von Kern-Overhauser-Effekten²⁰⁾ für die jeweiligen acetalischen Protonen ($\delta = 5.05$ ppm bei **4a** und 4.95 ppm bei **5a**) beim Einstrahlen im Bereich der aliphatischen Methylenprotonen (Einzelheiten auf S. 1167). Der Siebenring von **4a** und **5a** dürfte wie bei Oxepinen eine Bootkonformation²¹⁾ einnehmen: Für **4a**, den Vorläufer von **5a**⁵⁾, folgt aus den obigen Ergebnissen auch eine *syn*-Stellung der beiden Sauerstoffe und damit bei zwei *cis*-konfigurierten Doppelbindungen ein Boot. **5a** besitzt laut ¹³C-Spektrum mit nur neun Kohlenstoffsignalen eine Symmetrieebene. Die gemessene Größe des Kern-Overhauser-Effektes von ca. 27% zeigt^{20,22)}, daß *beide* acetalischen Protonen *syn*-ständig zur Hexanobrücke stehen, was nur bei einem Boot möglich ist.

Bei **1c** und seinem Diepoxid **5b** ist erwähnenswert, daß die diastereotopen Protonen der Hydroxymethylgruppen als AB-System auftreten²³⁾. Im Unterschied zu dem seit einiger Zeit bekannten 4,5-Epoxyoxepin²⁴⁾ waren 2,3-Epoxyoxepin-Derivate offenbar bisher nicht bekannt; die entsprechenden Abkömmlinge von Arenoxiden und von Cycloheptatrien sind dagegen gut untersucht^{25,26)}.

Von präparativem und mechanistischem Interesse ist der Verlauf der Bromaddition an **1a** bei Raumtemp. in Dichlormethan, wobei in 44proz. Reinausbeute das kristallisierte Dibromid **6a** anfiel. Mit Zink/Zinkchlorid in Ether geht **6a** unter Bromeliminierung wieder in **1a** (43% Ausbeute) über. Aufgrund der ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren besitzt **6a** *C_s*-Symmetrie (nur neun Kohlenstoffsignale), eine Maleinester-Partialstruktur und zwei als Singulett erscheinende Oxiranprotonen bei $\delta = 3.90$. Dadurch scheidet die auch zu diskutierende Möglichkeit eines 1,6-Additionsproduktes an das Triensystem

mit Eintritt des Broms in die α - und α' -Stellungen zum Oxepinsauerstoff aus, da die entsprechenden Protonen von α, α' -dibromierten Ethern bei sehr viel tieferer Feldstärke absorbieren²⁷⁾.

Die chemische Verschiebung der Brückenkopfkohlenstoffe (Singulett für C-1/C-8) bei $\delta = 64.18$) steht in guter Übereinstimmung mit dem entsprechenden Wert beim 1-Brombicyclo[2.2.2]octan²⁸⁾ (C-1: $\delta = 62.45$). Außerdem weist **6a** die für tertiäre Bromide charakteristische, starke Tieffeldverschiebung von α -ständigen Kohlenstoffen auf, die sich hier bei C-2/C-7 ($\delta = 42.37$) in der Hexanobrücke und bei den Oxirankohlenstoffen ($\delta = 68.27$) bemerkbar macht. Die *syn*-Stellung der Hexanobrücke und der Oxiranwasserstoffe stützt sich wieder auf Kern-Overhauser-Experimente (Einzelheiten auf S. 1168). Dies zeigt, daß bei den zu **4**, **5** und **6** führenden Additionen der Angriff des Elektrophils stets von der der Hexanobrücke abgewandten Seite erfolgt.

Bei der Entstehung analog strukturierter Dibromide aus 1,6-Oxido[10]annulen⁷⁾ und aus Cycloheptatrien-Derivaten²⁹⁾ stellte sich die Frage, ob diese durch Addition an ein valenztautomeres Arenoxid bzw. Norcaradien gebildet werden oder ob die Strukturumwandlung (Bildung des Dreiringes) erst unter dem Angriff des Broms auf den jeweiligen Siebenring ausgelöst wird. Da alle vorstehenden Befunde gegen ein **1a** \rightleftharpoons **2a**-Gleichgewicht sprechen, möchten wir für unser Beispiel ableiten, daß zumindest hier die primäre Bildung eines Arenoxids nicht notwendig ist. Danach ist die Folge **1a** \rightarrow **6a** im Sinne von *Winstein* und Mitarbb.³⁰⁾ als Addition an das in **1a** vorliegende „oxahomokonjugierte“ System und nicht als Addition an ein Dien aufzufassen. Möglicherweise besteht wieder eine Verwandtschaft zum Benzo[d]oxepin, welches nach *Dimroth* und Mitarbb.¹⁵⁾ nur ein Molekül Brom zu einem offenbar bislang nicht weiter untersuchten Dibromid addiert. **6a** enthält als (o,o)-Bicyclo[6.2.2]dodecen-Derivat³¹⁾ ein Ringgerüst, das stereoisomer zu den in letzter Zeit von *Gassman* und Mitarbb.³²⁾ sehr eingehend untersuchten, auf ganz anderem Weg erhaltenen (i,o)-Bicyclo[6.2.2]dodecenen ist. Laufende Versuche sollen den Wert der neuen Verbindungen zur Synthese von zehngliedrigen Ansa-Verbindungen⁴⁾ zeigen.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* schulden wir Dank für nachhaltige finanzielle Förderung. Fräulein *M. Kaß* und Herrn *H. Franzen* möchten wir für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren danken.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 421 und 283 B. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390. – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HX-90-R (δ -Skala gegen TMS als inneren Standard). – Massenspektren (70 eV): Atlas CH4B. – UV-Spektren: Zeiss DMR 10.

Abwandlungen von 10-Oxabicyclo[6.3.2]trideca-1(11),8,12-trien-12,13-dicarbonsäure-diethylester (3,6-Hexano-4,5-oxepindicarbonsäure-diethylester) (1a)¹⁾

1. *Umsetzung mit Bis(dicarbonyl- μ -chloro-rhodium(I)) ([Rh(CO)₂Cl]₂):* 581 mg (1.81 mmol) **1a** werden mit 105 mg [Rh(CO)₂Cl]₂ in 15 ml über Aluminiumoxid gereinigtem Chloroform 5 d unter Stickstoff erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels zeigte ein ¹H-NMR-Spektrum lediglich die Signale des Edukts¹⁾.

2. *Umsetzung mit Schwefelsäure:* a) 320 mg (1.00 mmol) **1a** in 20 ml Ethanol und 2 ml konz. Schwefelsäure werden 6 h unter Rückfluß erhitzt. Man verdünnt bis zur Trübung mit Wasser,

ethert aus, wäscht mit Natriumhydrogencarbonatlösung und entfernt das Lösungsmittel. Man erhält so quantitativ rohes **1a** zurück.

b) 320 mg (1.00 mmol) **1a** werden mit 20 ml Ethanol und 10 ml konz. Salzsäure 7 d unter Rückfluß erhitzt. Ein nach Entfernung des Lösungsmittels angefertigtes ¹H-NMR-Spektrum des Rückstandes zeigt das typische Signal des Oxepinringes von **1a** bei 6.44 ppm¹⁾.

3. *Verseifung zu 10-Oxabicyclo[6.3.2]trideca-1(11),8,12-trien-12,13-dicarbonsäure (1b)*: 2.0 g (6.2 mmol) **1a** werden mit 20 ml Methanol, 20 ml Wasser und 1.0 g (25 mmol) Natriumhydroxid 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man säuert mit 2 N HCl an, ethert aus, entfernt das Lösungsmittel und kristallisiert den Rückstand aus Ether/Petrolether (30–60°C) um. Man erhält so 1.32 g (80%) farblose Dicarbonsäure **1b** vom Schmp. 145°C. – IR (KBr): 3700–2000 (OH), 1740 (CO), 1695 cm⁻¹ (CO), 1633 (C=C). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε): 207 (3.97), 275 nm (3.46). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.00–2.45 (m, 12H, 6CH₂), 6.51 (s, 2H, 9-H, 11-H), 12.90 (s, breit, austauschbar, 2H, CO₂H). – MS: m/e = 246 (M⁺ – H₂O, 59%), 217 (11), 200 (13), 191 (12), 173 (14), 149 (40), 105 (21), 83 (36), 70 (71), 55 (100).

C₁₄H₁₆O₅ (264.3) Ber. C 63.63 H 6.10 Gef. C 63.49 H 6.15

4. *Reduktion zu 10-Oxabicyclo[6.3.2]trideca-1(11),8,12-trien-12,13-dimethanol (1c)*: 5.60 g (17.5 mmol) **1a** in 30 ml trockenem Ether werden zu einer Lösung von 0.85 g (22.4 mmol) LiAlH₄ in 30 ml trockenem Ether getropft. Nach dem Abklingen der exothermen Reaktion erhitzt man eine weitere Stunde unter Rückfluß, versetzt mit Eiswasser und 2 N H₂SO₄, trennt die organische Phase ab, ethert aus, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und kristallisiert den nach Entfernung des Ethers verbleibenden Rückstand aus Essigester/Ether um. Man erhält so 2.86 g (69%) farbloses Diol **1c** vom Schmp. 117–118°C. – IR (KBr): 3360 (OH), 1625 cm⁻¹ (C=C). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε): 211 (3.34), 240 nm (4.05). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.8–2.65 (m, 12H, 6CH₂), 2.9 (s, breit, austauschbar, 2H, OH), AB-System bei δ_A = 4.28 und δ_B = 4.49 (J = 12Hz, 4H, 2OCH₂), 6.35 (s, 2H, 9-H, 11-H). – MS: m/e = 236 (M⁺, 85%), 205 (34), 189 (39), 159 (33), 150 (83), 131 (27), 119 (39), 106 (60), 91 (100), 79 (60), 67 (36), 55 (39).

C₁₄H₂₀O₃ (236.3) Ber. C 71.16 H 8.53 Gef. C 70.67 H 8.35

5. *Katalytische Hydrierung zu 10-Oxabicyclo[6.3.2]trideca-1(11),12-dien-12,13-dicarbonsäurediethylester (3a)*: 1.0 g (3.12 mmol) **1a** in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran werden zu einer vorhydrierten Suspension von 350 mg eines 9.71proz. Palladium/Aktivkohlekatalysators in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran gegeben. Man hydriert bei leichtem Überdruck bis 70 ml Wasserstoff aufgenommen sind (ca. 1 h). Anschließend filtriert man vom Katalysator, entfernt das Lösungsmittel und läßt aus Ether/Petrolether (30–60°C) kristallisieren. Ausb. 0.56 g (55%) **3a** vom Schmp. 62.5–63°C.

In einem weiteren Versuch wurden 5.0 g (15.6 mmol) **1a** in 50 ml Tetrahydrofuran an 0.8 g Platin/Aktivkohle als Katalysator hydriert. Nach analoger Aufarbeitung erhielt man 2.85 g (57%) **3a** vom Schmp. 62.5–63°C. – IR (KBr): 1705 (C=C), 1730 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00–2.50 (m, 18H, 6CH₂, 2CH₃), 3.15–3.60 (m, 1H, 8-H), 4.00–4.90 (m, 6H, 2H an C-9, 2OCH₂), 6.55 (s, 1H, 11-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.04 (q, 2CH₃), 19.50 (t, CH₂), 20.37 (t, CH₂), 20.54 (t, CH₂), 23.69 (t, CH₂), 27.52 (t, CH₂), 32.53 (t, CH₂), 38.02 (d, C-8), 61.06 (t, OCH₂), 61.22 (t, OCH₂), 81.82 (t, C-9), 112.69 (s, C-1), 135.08 (s, C-12 oder C-13), 143.27 (s, C-12 oder C-13), 149.96 (d, C-11), 166.41 (s, C=O), 167.64 (s, C=O). – MS: m/e = 322 (M⁺, 100%), 293 (22), 277 (32), 293 (M⁺ – C₂H₅, m* = 266.6), 247 (32), 277 (M⁺ – C₂H₅O, m* = 238), 230 (12), 219 (18), 203 (18), 175 (19), 105 (18), 91 (27), 79 (20), 67 (16), 55 (25).

C₁₈H₂₆O₅ (322.4) Ber. C 67.06 H 8.13 Gef. C 66.99 H 8.00

6. a) *Epoxidierung zu 1,11-Epoxy-10-oxabicyclo[6.3.2]trideca-8,12-dien-12,13-dicarbonsäure-diethylester (4a)*: Methode A: 320 mg (1.00 mmol) **1a** werden mit 570 mg 70proz. *tert*-Butylhydroperoxid und 0.66 mg Hexacarbonylmolybdän in 25 ml Benzol 20 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wäscht man mit 10proz. Eisen(II)-sulfatlösung, bis sich die wäßrige Phase nicht mehr gelb färbt. Nach Waschen mit Wasser trocknet man mit Natriumsulfat und kristallisiert den nach Entfernung des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand aus Ether/Petrolether (30–60 °C) um. Man erhält so 254 mg (76%) farbloses **4a** vom Schmp. 76–79 °C.

Methode B: 1.0 g (3.12 mmol) **1a** in 10 ml Dichlormethan wird mit 665 mg (3.85 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure 1 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I), entfernt das Lösungsmittel und kristallisiert den Rückstand aus Ether/Petrolether (30–60 °C) um. Ausb. 697 mg (67%) in farblosen Kristallen vom Schmp. 76–79 °C. – IR (KBr): 1720 (CO), 3015 cm^{-1} (=C–H). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ): 203 (3.95), 280 nm (3.53). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.8–2.8 (m, 12H, 6 CH_2), darin bei 1.33 (t, leicht aufgespalten, J = 6.6 Hz, 6H, 2 CH_3), 4.27 (q, J = 6.6 Hz, 4H, 2 OCH_2), 5.05 (s, 1H, 11-H), 6.80 (s, angedeutete Allylkopplung, 1H, 9-H).

Kern-Overhauser-Effekt:

Einstrahlung bei	Integral des Singulett bei 5.05 ppm	Integral der OCH_2 -Protonen bei 4.27 ppm	Intensitätszunahme von 11-H
–	22.5 mm ³³⁾	89 mm	–
2.08 ppm	27.0 mm	88 mm	20%
1.60 ppm	27.0 mm	88 mm	20%

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.01 (q, 2 CH_3), 21.71 (t, CH_2), 22.78 (t, CH_2), 25.38 (t, CH_2), 27.98 (t, CH_2), 29.86 (t, C-7), 31.36 (t, C-2), 61.58 (t, OCH_2), 61.71 (t, OCH_2), 62.94 (s, C-1), 93.39 (d, C-11), 129.66 (s, C-8), 130.44 (s, C-13), 139.53 (s, C-12), 144.44 (d, C-9), 164.52 (s, C=O), 166.18 (s, C=O). – MS: m/e = 336 (M^+ , 2%), 307 (20), 291 (25), 262 (61), 233 (64), 216 (38), 205 (36), 189 (42), 159 (29), 131 (40), 105 (37), 84 (100), 77 (57), 65 (32), 55 (45).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (336.4) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.29 H 7.22

b) *1,11:8,9-Diepoxy-10-oxabicyclo[6.3.2]trideca-12-en-12,13-dicarbonsäure-diethylester (5a)*: 3.12 g (9.75 mmol) **1a** werden mit 6.86 g (33.8 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in 40 ml Dichlormethan 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert anschließend mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I), entfernt das Lösungsmittel und kristallisiert aus Ether um. Ausb. 2.92 g (85%) farbloses Diepoxid **5a** vom Schmp. 84–84.5 °C. – IR (KBr): 1740 (CO), 1720 (CO), 1648 cm^{-1} (C=C). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ): 203 nm (3.89). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.8–1.9 (m, 10H, 4 CH_2 , 2HC–H), 1.32 (t, J = 7 Hz, 6H, 2 CH_3), 2.30–2.70 (m, 2H, 2HC–H), 4.30 (q, J = 7 Hz, 4H, 2 OCH_2), 4.95 (s, 2H, 9-H, 11-H).

Kern-Overhauser-Effekt:

Einstrahlung bei	Integral des Singulett bei 4.95 ppm	Integral der OCH_2 -Protonen bei 4.30 ppm	Intensitätszunahme von 9-H, 11-H
–	21.5 mm ³³⁾	41.8 mm	–
1.58 ppm	27.2 mm	42.0 mm	27%

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 13.97 (q, 2 CH_3), 20.67 (t, 2 CH_2), 26.00 (t, 2 CH_2), 31.52 (t, C-2, C-7), 61.87 (t, 2 OCH_2), 62.00 (s, C-1, C-8), 85.33 (d, C-9, C-11), 134.53 (s, C-12, C-13), 164.56

(s, 2C=O). – MS: m/e = 307 (44%), 260 (31), 249 (100), 232 (22), 221 (28), 204 (43), 194 (25), 176 (36), 149 (27), 91 (51), 84 (44), 55 (40).

$C_{18}H_{24}O_7$ (352.4) Ber. C 61.35 H 6.87

Gef. C 61.63 H 6.82 Molmasse 346 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$)

c) *1,11:8,9-Diepoxy-10-oxabicyclo[6.3.2]trideca-12-en-12,13-dimethanol (5b) über 1c*: 969 mg (4.44 mmol) **1c** in 30 ml Dichlormethan werden mit 3.22 g (18.2 mmol) 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure versetzt und nach dem Abklingen der exothermen Reaktion 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel, löst in Essigester, wäscht mit 2 N NaOH und Wasser, filtriert über basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I), wäscht mit Ethanol nach, engt ein, nimmt mit heißem Ether auf und läßt nach Einengen kristallisieren. Ausb. 359 mg (30%) farbloses Diepoxid **5b** vom Schmp. 161–162°C. – IR (KBr): 3280 cm^{-1} (OH). – UV (Ethanol): Endabsorption. – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.8–2.6 (m, 12H, 6CH₂), 2.85 (s, breit, austauschbar, 2H, 2OH), AB-System bei δ_A = 4.53 und δ_B = 4.27 (J = 12.6 Hz, 4H, 2OCH₂), 4.95 (s, 2H, 9-H, 11-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 20.86 (t, 2CH₂), 26.03 (t, 2CH₂), 31.62 (t, C-2, C-7), 59.50 (t, 2CH₂OH), 65.19 (s, C-1, C-8), 86.79 (d, C-9, C-11), 136.02 (s, C-12, C-13). – MS: m/e = 250 (M^+ – H₂O, 2%), 232 (9), 221 (12), 203 (60), 193 (39), 175 (79), 163 (38), 147 (66), 122 (49), 105 (79), 91 (81), 79 (79), 67 (80), 55 (100).

$C_{14}H_{20}O_5$ (268.3) Ber. C 62.67 H 7.51 Gef. C 62.34 H 7.40

7. *Bromaddition unter Bildung von 1,8-Dibrom-10-oxatricyclo[6.3.2.0^{9,11}]trideca-12-en-12,13-dicarbon säure-diethylester (6a)*: 5.0 g (15.6 mmol) **1a** in 100 ml Dichlormethan werden tropfenweise mit 2.7 g (16.9 mmol) Brom in 20 ml Dichlormethan versetzt. Anschließend rührt man weitere 15 min bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel und kristallisiert den Rückstand aus Ether/Essigester um³⁴. Ausb. 3.27 g (44%) **6a** vom Schmp. 160–161°C (Zers.). – IR (KBr): 1735 cm^{-1} (CO). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ): 217 nm (4.14). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.9–1.9 (m, 8H, 4CH₂), 1.34 (t, J = 7 Hz, 6H, 2CH₃), 2.10–2.60 (m, 2H, 2HC–H), 2.90–3.30 (m, 2H, 2HC–H), 3.90 (s, 2H, 9-H, 11-H), 4.30 (q, J = 7 Hz, 4H, 2OCH₂).

Kern-Overhauser-Effekt:

Einstrahlung bei	Integral des Singulets bei 3.90 ppm	Integral der OCH ₂ -Protonen bei 4.30 ppm	Intensitätszunahme von 9-H, 11-H
–	36 mm ³³)	72 mm	–
2.27 ppm	39 mm	72 mm	8%
1.47 ppm	41 mm	73 mm	14%

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 13.94 (q, CH₃), 22.10 (t, C-3, C-6 oder C-4, C-5), 25.09 (C-4, C-5 oder C-3, C-6), 42.37 (t, C-2, C-7), 61.90 (t, OCH₂), 64.18 (s, C-1, C-8), 68.27 (d, C-9, C-11), 135.44 (s, C-12, C-13), 164.62 (s, C=O). – MS: m/e = 478 (M^+ , 0.1%), 435 (M^+ – C₂H₅O, 6%), 399 (M^+ – Br, 17%), 353 (17), 325 (44), 319 (20), 273 (27), 245 (100), 217 (34), 173 (22), 145 (23), 91 (28), 77 (17), 55 (17).

$C_{18}H_{24}Br_2O_5$ (480.2) Ber. C 45.02 H 5.04 Br 33.28 Gef. C 44.70 H 5.00 Br 32.93

8. *Bromeliminierung aus 6a zu 1a*: 1.0 g (2.1 mmol) **6a** in 10 ml trockenem Ether werden mit 581 mg (8.9 mmol) Zinkstaub und 6.2 mg wasserfreiem Zinkchlorid unter starkem Rühren 45 min unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert mit Ether über bas. Aluminiumoxid (Akt.-Stufe I) und kristallisiert den nach dem Eindampfen verbleibenden Rückstand aus Petrolether (30–60°C) um. Ausb. 285 mg (43%) **1a** vom Schmp. 42°C.

- 1) II. Mitteil.: *W. Tochtermann* und *P. Rösner*, Chem. Ber. **114**, 3725 (1981).
- 2) *W. Tochtermann* und *P. Rösner*, Tetrahedron Lett. **1980**, 4905.
- 3) Nach *F. Vögtle* und *P. Neumann*, Tetrahedron **26**, 5847 (1970), sollen Phane einen aromatischen Kern enthalten.
- 4) *E. L. Eliel*, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, S. 238 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- 5) Einzelheiten siehe *P. Rösner*, Dissertation, Univ. Kiel 1981.
- 6) *V. V. Kane*, *A. D. Wolf* und *M. Jones jr.*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2643 (1974).
- 7) *E. Vogel* und *H. Günther*, Angew. Chem. **79**, 429 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 385 (1967).
- 8) *H. C. Volger*, *H. Hogeveen* und *C. F. Roobeek*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **92**, 1223 (1973).
- 9) *R. Roulet*, *J. Wenger*, *M. Hardy* und *P. Vogel*, Tetrahedron Lett. **1974**, 1479.
- 10) *R. W. Ashworth* und *G. A. Berchtold*, Tetrahedron Lett. **1977**, 343.
- 11) S. dazu *B. Epe*, *P. Rösner* und *W. Tochtermann*, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1889.
- 12) *H. Prinzbach*, Pure Appl. Chem. **16**, 17 (1968); *P. Vogel*, *B. Willhalm* und *H. Prinzbach*, Helv. Chim. Acta **52**, 584 (1969).
- 13) *H. Hogeveen* und *B. J. Nusse*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3110 (1978).
- 14) *W. Tochtermann* und *P. Rösner*, Chem. Ber. **113**, 1584 (1980); *W. Tochtermann* und *H. Köhn*, ebenda **113**, 3249 (1980).
- 15) *K. Dimroth* und *H. Freischlag*, Chem. Ber. **90**, 1623 (1957); *K. Dimroth*, *G. Pohl* und *H. Follmann*, ebenda **99**, 634 (1966).
- 16) *R. Wehner* und *H. Günther*, Chem. Ber. **107**, 3149 (1974).
- 17) Oxepin wird bis zum Oxepan hydriert; siehe dazu Lit.⁷⁾
- 18) *R. D. Rapp* und *I. J. Borowitz*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1969**, 1202.
- 19) S. dazu *D. L. MacPeck*, *P. S. Starcher* und *B. Phillips*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 680 (1959).
- 20) *H. Friebolin*, NMR-Spektroskopie, S. 26 ff., Verlag Chemie 1974.
- 21) *W. Tochtermann*, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 378 (1970).
- 22) *F. A. L. Anet* und *A. J. R. Bourn*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 5250 (1965).
- 23) *K. Mislow* und *M. Raban*, Top. Stereochem. **1**, 1 (1967); *M. Hesse*, *H. Meier* und *B. Zeeh*, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S. 130, Thieme, Stuttgart 1979.
- 24) *H. Klein* und *W. Grimme*, Angew. Chem. **86**, 742 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 672 (1974); *W. H. Rastetter*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6350 (1976).
- 25) *E. Vogel*, *H.-J. Altenbach* und *D. Cremer*, Angew. Chem. **84**, 983 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 935 (1972); *H.-J. Altenbach* und *E. Vogel*, ebenda **84**, 985 (1972); **11**, 937 (1972); *E. Vogel*, *H.-J. Altenbach* und *C.-D. Sommerfeld*, ebenda **84**, 986 (1972); **11**, 939 (1972); *E. Vogel*, *A. Breuer*, *C.-D. Sommerfeld*, *R. E. Davis* und *L. K. Liu*, ebenda **89**, 175 (1977); **16**, 169 (1977).
- 26) *H. Prinzbach* und *R. Schwesinger*, Angew. Chem. **84**, 988, 990 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 940, 942 (1972); *H. Prinzbach*, *W. Seppelt* und *H. Fritz*, ebenda **89**, 174 (1977); **16**, 198 (1977); *W. Seppelt*, *H. Fritz*, *Ch. Rücker* und *H. Prinzbach*, ebenda **92**, 216 (1980); **19**, 214 (1980); *W. Adam* und *M. Balci*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7542 (1979); Angew. Chem. **92**, 54 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 48 (1980); *M. Balci*, Chem. Rev. **81**, 91 (1981).
- 27) *E. Baciocchi*, *S. Clementi* und *G. V. Sebastiani*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 875.
- 28) *E. Breitmaier* und *W. Voelter*, ¹³C-NMR-Spectroscopy, S. 135, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 29) *F. G. Klärner*, *S. Yaslak* und *M. Wette*, Chem. Ber. **110**, 107 (1977).
- 30) *S. Winstein*, *C. R. Lindegren*, *H. Marshall* und *L. L. Ingraham*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 147 (1953); *M. Simonetta* und *S. Winstein*, ebenda **76**, 18 (1954); *S. Winstein* und *M. Shatavsky*, Chem. Ind. (London) **1956**, 56.
- 31) Zur Definition siehe: *W. Bähr* und *H. Theobald*, Organische Stereochemie, S. 47, Springer, Heidelberg 1973.
- 32) *P. G. Gassman*, *T. F. Bailey* und *R. C. Hoye*, J. Org. Chem. **45**, 2923 (1980); *P. G. Gassman* und *R. C. Hoye*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 215, 2496, 2498 (1981).
- 33) Angabe der Stufenhöhe in mm.
- 34) Anmerkung bei der Korrektur (23. 10. 1981): Über ein weiteres, zwischenzeitlich in 5 – 10proz. Ausb. aus der Mutterlauge von **6a** isoliertes 8,9-Dibromid (**3a**, jeweils 1 Br statt H an C-8 und C-9) werden wir im Zusammenhang mit Reaktionen von **6a** berichten. *W. Tochtermann* und *J. Liebe*, unveröffentlichte Ergebnisse.

[271/81]