

# 1-Oxa-3-cyclooctin

Herbert Meier\*, Evaggelia Stavridou, Silke Roth und Winfried Mayer

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,  
J.-J.-Becherweg 18–22, D-6500 Mainz

Eingegangen am 29. Dezember 1989

**Key Words:** Oxacyclooctynes / Ring strain / Selenadiazole fragmentation / Calculations, MNDO

## 1-Oxa-3-cyclooctyne

According to an MNDO calculation, 1-oxa-2-cyclooctyne (**13**) and 1-oxa-3-cyclooctyne (**14**) are 8-membered heterocyclic ring systems with high steric energy (ring strain). On the basis

of THF (**1**) and acetoacetic ester (**4**), a multi-step synthesis is described for **14**. The triple bond is introduced in the last step by a thermal fragmentation of the 1,2,3-selenadiazole **12**.

Gespannte Alkine in der carbocyclischen Reihe sind in großer Zahl bekannt, und ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften sind gut untersucht<sup>1–3</sup>. Cycloalkine mit Heteroatomen im Ring sind dagegen eine weitgehend vernachlässigte Verbindungsklasse<sup>4</sup>. Vor kurzem haben wir über die Synthese von Thiacyclooctinen berichtet<sup>4,5</sup>. Das besondere Interesse an diesen Substanzen besteht im Einbau von *gespannten* und *polarisierten* Dreifachbindungen.

Die entsprechenden Sauerstoffverbindungen sollten diesen Effekt in noch höherem Maß zeigen. Gleichzeitig erwarten wir nach MNDO-Rechnungen<sup>6</sup> zumindest für Systeme mit zur Dreifachbindung  $\alpha$ -ständigen Heteroatomen eine Umkehrung der Polarisierung beim Gang von S zu O.

## Synthese

Bei der Syntheseplanung für Oxacyclooctine haben wir auf die „Selenadiazol-Methode“<sup>2</sup> zurückgegriffen. Dabei wird die Dreifachbindung im letzten Reaktionsschritt durch thermische oder alkalische Fragmentierung eines 1,2,3-Selenadiazols eingeführt. Zur Herstellung der Selenadiazole **11** und **12** wurde ein Weg eingeschlagen, dessen erste Stufen prinzipiell bekannt waren. Moody und Mitarbeiter<sup>7,8</sup> beschreiben die in Schema 1 wiedergegebene Sequenz zur Herstellung von 3-Oxo-2-oxocancarbonsäure-methylester (**8**). Zur Verbesserung der Ausbeuten sind einige Modifikationen nützlich (vgl. Exp. Teil); das gilt insbesondere für den Cyclisierungsschritt **7**→**8**. Auf diese Weise gelingt es, **8** aus THF (**1**) und Acetessigsäure-methylester (**4**) über die Zwischenstufen **3**, **5**, **6** und **7** in einer Gesamtausbeute von 40% aufzubauen. Hydrolyse und Decarboxylierung liefern in 80proz. Ausbeute 3-Oxocanon (**9**). Dieses Verfahren ist der sehr langwierigen und in mäßigen Gesamtausbeuten ablaufenden Synthese von **9** über 3-Oxogranatin-7-on<sup>9</sup> bei weitem vorzuziehen.

Über das Semicarbazon **10**, das in einem *Z/E*-Verhältnis von 1:3 vorliegt, erhält man die isomeren 1,2,3-Selenadiazole **11** und **12**. Das Produktverhältnis von **11** und **12** hängt dabei nicht vom Isomerenverhältnis auf der Vorstufe ab. In

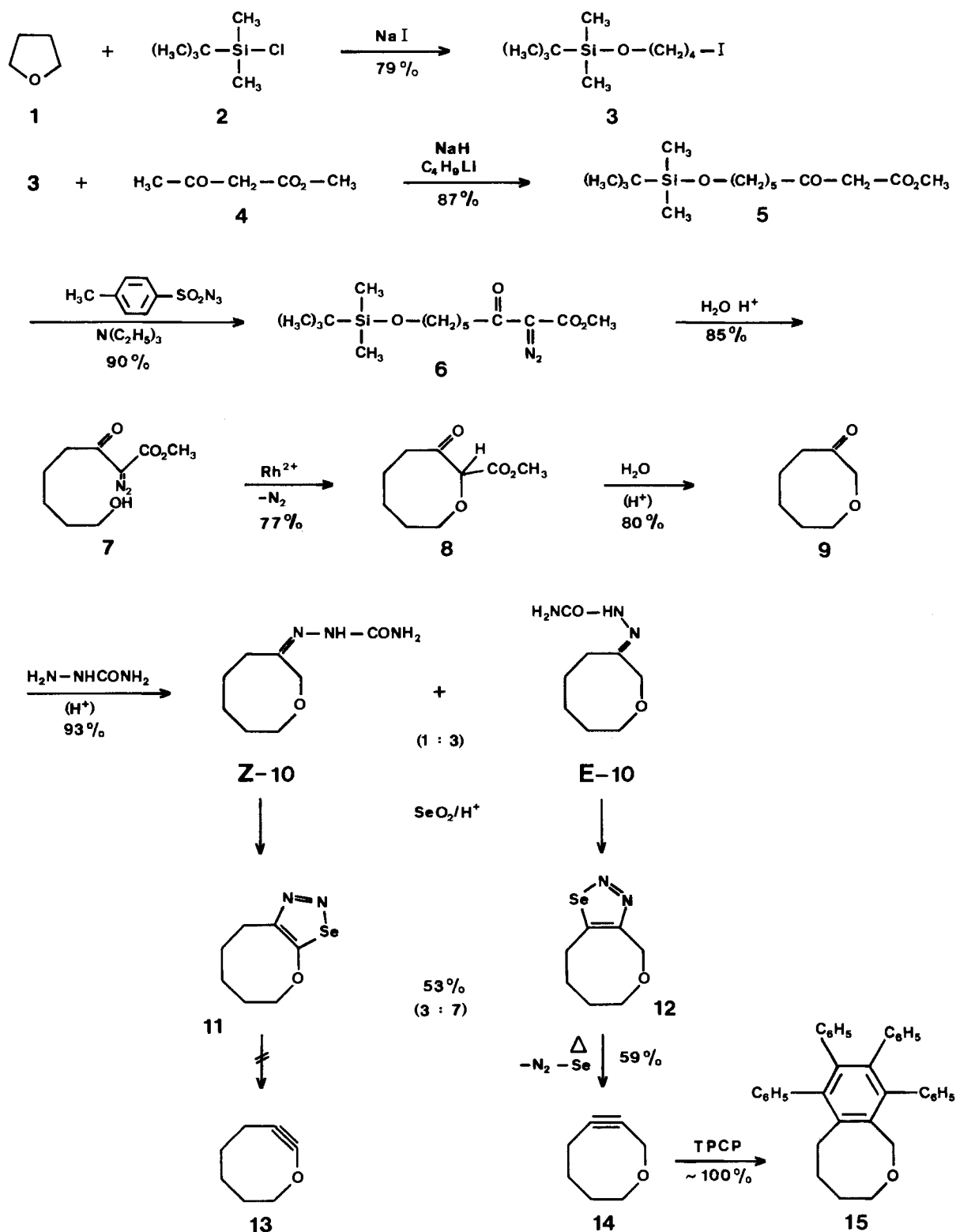
Gegenwart von Seleniger Säure beobachtet man vielmehr eine schnelle *E/Z*-Äquibrierung<sup>10</sup>.

Das Produktverhältnis wird durch die unterschiedliche Reaktivität der beiden für den Ringschluß verantwortlichen CH<sub>2</sub>-Gruppen gesteuert. In dem hier diskutierten Fall kommt allerdings hinzu, daß **11** unter den Reaktionsbedingungen nicht besonders stabil ist. Zu Beginn der Umsetzung erkennt man im Dünnschichtchromatogramm und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine schnelle Zunahme von **11**. Im weiteren Verlauf dominiert **12** immer stärker. Unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen beträgt das Isomerenverhältnis **11**:**12** = 3:7. Der Empfindlichkeit von **11** ist es auch zuzuschreiben, daß die Thermolyse zu **13** nicht gelingt. Selbst in Anwesenheit von Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP) läßt sich keine Spur von **13** nachweisen. **12** ergibt dagegen in einer Ausbeute von 59% die Titelverbindung 1-Oxa-3-cyclooctin (**14**). Mit TPCP erhält man aus **12** in siedendem Xylol 67% **15**; reines Alkin **14** setzt sich praktisch quantitativ zu **15** um.

1-Oxa-3-cyclooctin (3,4-Didehydro-5,6,7,8-tetrahydro-2H-oxocin) (**14**) ist eine farblose, im Kühlschrank gut haltbare Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Die Ringspannung bewirkt eine starke Winkelverzerrung an der Dreifachbindung. Nach der MNDO-Rechnung (siehe unten) betragen die Bindungswinkel an C-3 und C-4 157.1 und 156.9°. Das macht sich besonders in den <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen dieser C-Kerne bemerkbar. Mit  $\delta = 104.3$  und 93.4 sind sie im Vergleich zu „normalen“ sp-C-Atomen ganz erheblich zu tieferem Feld verschoben. Die Winkeldeformation von ca. 23° kann im Sinn einer partiellen Umhybridisierung in Richtung sp<sup>2</sup> interpretiert werden<sup>11</sup>. Der entsprechenden Tieffeldverschiebung der <sup>13</sup>C-Signale überlagert sich der Einfluß des  $\beta$ -ständigen Sauerstoffatoms. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten von **14** sind im Formelbild eingetragen (Schema 2).

Die Zuordnung in der Protonenresonanz wurde durch homonucleare Doppelresonanz-Messungen abgesichert. Auffällig ist die Homopropargyl-Kopplung zwischen 2-H und 5-H mit <sup>5</sup>J = 2.7 Hz. **14** zeigt bei Raumtemperatur eine

Schema 1



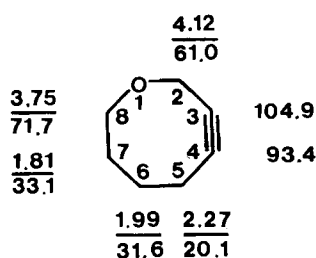
im Sinn der NMR-Zeitskala schnelle Ringinversion, bei der die beiden Enantiomeren ineinander übergehen.

#### MNDO-Rechnung

In Abb. 1 sind die mit Hilfe der MNDO-Rechnung<sup>12)</sup> erhaltenen Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  von 13 und 14 und den

entsprechenden Cycloalkenen eingetragen. Berücksichtigt man die Hydrierungsenthalpie für eine ungespannte Dreifachbindung, also z. B. den MNDO-Wert für  $\Delta H_f$  (2-Butin) –  $\Delta H_f$  ((Z)-2-Buten), so ergeben sich die in Pfeilform angegebenen geometrischen Ringspannungen  $E_g$ <sup>13)</sup>. Die Zahlenwerte 92 bzw. 135 kJ/mol liegen erheblich über dem Cy-

Schema 2



clooctin-Wert, der nach einer neueren MNDO-Rechnung<sup>6)</sup> bei 68 kJ/mol angesiedelt ist. Insbesondere 1-Oxa-2-cyclooctin (**13**) ist thermodynamisch sehr ungünstig, was auf die direkte Bindung des Sauerstoffatoms an ein sp-C-Atom zurückgeht.

Es gibt zwar keine theoretische Beziehung zwischen thermodynamischer und kinetischer Stabilität, in der Cycloalkinreihe gehen diese Eigenschaften jedoch nach unserer Erfahrung häufig Hand in Hand. Dabei bleibt offen, ob der fehlgeschlagene Abfangversuch von **13** auf die Labilität von **11** zurückgeht oder auf eine extrem kurze mittlere Lebensdauer von **13**, die unter den gegebenen Bedingungen nicht für eine bimolekulare Reaktion mit TPCP ausreicht.

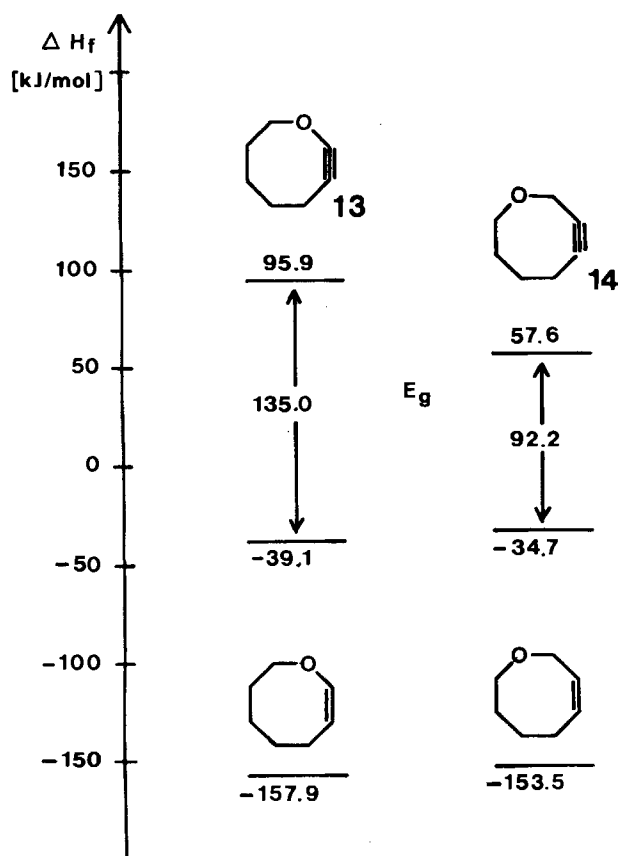


Abb. 1. Nach der MNDO-Rechnung<sup>12)</sup> erhaltene Bildungsenthalpien  $\Delta H_f$  von 1-Oxa-2-cyclooctin (**13**), 1-Oxa-3-cyclooctin (**14**), 1-Oxa-2-cycloocten und 1-Oxa-3-cycloocten und die daraus für **13** und **14** abgeschätzten geometrischen Ringspannungen  $E_g$

Für die Unterstützung dieser Arbeiten danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

## Experimenteller Teil

IR: KBr-Preßlinge, reine Phase oder Lösung in  $\text{CHCl}_3$ , Beckman Acculab 4. —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: AM 400,  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel und interner Standard ( $\delta = 7.2399$  bzw.  $76.999$ ). — MS: MAT 711 und CH 7 A der Firma Varian, 70 eV Ionisierungsenergie. — Schmelzpunkte: Unkorrigiert.

1-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-4-iodbutan (**3**): Herstellung nach Lit.<sup>7)</sup> Ausb. 79% (Lit.<sup>7)</sup> 73%). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 62.0$  (C-1), 33.6/30.3 (C-2,3), 25.9 ( $\text{CH}_3$  von *t*Bu), 18.3 ( $\text{C}_q$  von *t*Bu), 6.8 (C-4),  $-5.3$  [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ].

8-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-3-oxooctansäure-methylester (**5**): Herstellung nach Lit.<sup>7)</sup> Ausb. 87% (Lit.<sup>7)</sup> 74%). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.70$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.55 (t, 2H, 8-H), 3.40 (s, 2H, 2-H), 2.45 (t, 2H, 4-H), 1.58, m, 2H/1.48, m, 2H/1.34, m, 2H (5,6,7-H), 0.85 (s, 9H, *t*Bu), 0.02 [s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ]. —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 178.8$  (C-3), 167.5 (C-1), 62.8 (C-8), 52.1 ( $\text{OCH}_3$ ), 48.9 (C-2), 42.9 (C-4), 32.5/25.2/23.2 (C-5,6,7), 25.9 ( $\text{CH}_3$  von *t*Bu), 18.2 ( $\text{C}_q$  von *t*Bu),  $-5.3$  [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ]. Neben der Ketoform **5** liegt in  $\text{CDCl}_3$  als Unterschubkomponente das chelatisierte (Z)-Enol vor.

8-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-2-diazo-3-oxooctansäure-methylester (**6**): Herstellung nach Lit.<sup>7)</sup> Ausb. 90% (Lit.<sup>7)</sup> 88%). —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.80$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.55 (t, 2H, 8-H), 2.80 (t, 2H, 4-H), 1.62, m, 2H/1.48, m, 2H/1.35, m, 2H (5,6,7-H), 0.80 (s, 9H, *t*Bu), 0.01 [s, 6H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ]. —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 192.4$  (C-3), 161.5 (C-1), 75.4 (C-2), 62.5 (C-8), 51.8 ( $\text{OCH}_3$ ), 39.9 (C-4), 32.3/25.2/23.9 (C-5,6,7), 25.7 ( $\text{CH}_3$  von *t*Bu), 18.1 ( $\text{C}_q$  von *t*Bu),  $-5.3$  [ $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ ].

2-Diazo-8-hydroxy-3-oxooctansäure-methylester (**7**): Herstellung nach Lit.<sup>7)</sup> Ausb. 85% (Lit.<sup>7)</sup> 79%). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 192.6$  (C-3), 161.6 (C-1), 75.6 (C-2), 62.2 (C-8), 51.9 ( $\text{OCH}_3$ ), 39.8 (C-4), 32.1/25.1/23.8 (C-5,6,7).

3-Oxo-2-oxocancarbonsäure-methylester (**8**): Zu einer Suspension aus 55 mg (0.12 mmol) Rhodium(II)-acetat,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_8\text{Rh}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , in 400 ml wasserfreiem Toluol wird bei der Siedetemperatur in 12–16 h eine Lösung von 2.2 g (10.2 mmol) **7** in 800 ml Toluol getropft. Die filtrierte Lösung wird eingedampft und an einer Kieselgelsäule (80 × 3 cm) mit Petrolether (40–70°C)/Ether (1:1) chromatographiert. Man isoliert 1.45 g (77%) **8** als farbloses Öl. Die gegenüber der Lit.<sup>7)</sup> erheblich gesteigerte Ausbeute bei der Cyclisierung geht vor allem auf die erhöhte Reaktionstemperatur zurück. Laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegt bei der Messung in  $\text{CDCl}_3$  ein Keto-Enolgleichgewicht von 35:65 vor.

Keto-Form:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.10$  (s, 1H, 2-H), 3.80 (t, 2H, 8-H), 3.70 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.42 (t, 2H, 4-H), 2.10–1.50 (m, 6H, 5,6,7-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 212.3$  (C-3), 169.0 (CO von Ester), 84.9 (C-2), 72.9 (C-8), 52.6 ( $\text{OCH}_3$ ), 38.1 (C-4), 29.5/27.6/25.5 (C-5,6,7).

Enol-Form:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 10.85$  (s, 1H, OH), 3.80 (t, 2H, 8-H), 3.74 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2.42 (t, 2H, 4-H), 1.75, m, 2H/1.60, m, 4H (5,6,7-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 170.8$  (CO von Ester), 166.2 (C-3), 120.9 (C-2), 73.7 (C-8), 51.3 ( $\text{OCH}_3$ ), 30.7 (C-4) 27.0/26.9/26.8 (C-5,6,7).

3-Oxocanon (**9**): 2.0 g (10.7 mmol) **8** werden mit 15 ml 3proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird dünn-schichtchromatographisch (Kieselgel/Toluol) verfolgt. Nach beendeter Hydrolyse und Decarboxylierung extrahiert man mit 4 × 50 ml Ether und wäscht die vereinigten Extrakte zweimal mit je 40 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und zweimal mit je 50 ml Wasser. Chromatographie an einer Kieselgelsäule (80 × 3 cm) mit Petrolether (40–70°C)/Ether (1:1) liefert 1.1 g (80%) **9** als farblose Flüssigkeit. — IR (rein):  $\tilde{\nu} = 2920\text{ cm}^{-1}$ , 2850, 1700, 1445, 1250, 1180, 1140, 1100. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.82$  (s, 2H, 2-H), 3.70 (t, 2H, 8-H), 2.60 (t, 2H, 4-H), 1.75 (m, 2H, 5-H), 1.68 (m, 2H, 6-H),

1.50 (m, 2H, 7-H); (Absicherung der Zuordnungen durch Doppelresonanz-Experimente). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 218.2$  (C-3), 75.9 (C-2), 73.4 (C-8), 39.0 (C-4), 28.7/27.6/26.0 (C-5,6,7). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 128 (20) [ $\text{M}^{+\cdot}$ ], 84 (30), 71 (37), 55 (40), 42 (100), 41 (36).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$  (128.2) Ber. C 65.62 H 9.37 O 25.00  
Gef. C 65.58 H 9.19 O 25.17

**3-Oxocanon-semicarbazon (Z,E-10):** Eine Mischung aus 1.41 g (12.6 mmol) fein gepulvertem Semicarbazid-hydrochlorid und 1.55 g (18.8 mmol) wasserfreiem Natriumacetat wird in 50 ml wasserfreiem Ethanol 20 min zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und zu 1.28 g (10 mmol) **9** in 5 ml Ethanol gegeben. Es wird 6–8 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend fällt im Kühlschranks in ca. 12 h ein farblos, feinkristalliner Niederschlag aus, der aus Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 1.67 g (93%), Schmp. 159–161°C. Das Isomerenverhältnis **Z:E** beträgt laut  $^1\text{H-NMR}$  ungefähr 1:3. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3460$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 3200, 2930, 2840, 1665, 1570, 1095, 1070. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): **E-Form**:  $\delta = 9.15$  (s, 1H, NH), 6.20 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 3.95 (s, 2H, 2-H), 3.58 (t, 2H, 8-H), 2.42 (t, 2H, 4-H), 1.65 bis 1.40 (m, 6H, 5,6,7-H); **Z-Form**:  $\delta = 8.85$  (s, 1H, NH), 6.20 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 4.12 (s, 2H, 2-H), 3.58 (t, 2H, 8-H), 2.30 (t, 2H, 4-H), 1.65–1.40 (m, 6H, 5,6,7-H). — Die **Z/E**-Zuordnung ist durch ein NOE-Differenzspektrum abgesichert: Einstrahlung bei  $\delta = 9.15$  führt zu einem positiven Kern-Overhauser-Effekt für das Triplett mit  $\delta = 2.42$ , wodurch für die Hauptkomponente die Nachbarschaft von NH und 4-H bewiesen ist. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$ ): **E-Form**:  $\delta = 160.4/157.1$  (C-3/CO), 74.6 (C-2), 72.9 (C-8), 29.7/26.9/26.5/26.4 (C-4,5,6,7); **Z-Form**:  $\delta = 160.1/157.1$  (C-3/CO), 74.7 (C-2), 67.8 (C-8), 33.0 (C-4), 31.5/28.9/27.2 (C-5,6,7). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 185 (42) [ $\text{M}^{+\cdot}$ ], 156 (47), 112 (100), 99 (57), 96 (42), 69 (56), 55 (96).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$  (185.1) Ber. C 51.89 H 8.10 N 22.70  
Gef. C 51.75 H 8.02 N 22.74

**6,7,8,9-Tetrahydro-5H-oxocino[3,2-d][1,2,3]selenadiazol (11)** und **6,7,8,9-Tetrahydro-4H-oxocino[3,4-d]-1,2,3-selenadiazol (12):** Zu 185 mg (1.0 mmol) **10**, suspendiert in 13 ml wasserfreiem  $\text{CHCl}_3$ , gibt man innerhalb von 4 d portionsweise 540 mg (4.86 mmol)  $\text{SeO}_2$  und einige Spatelspitzen wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Das Reaktionsgemisch wird dabei unter Lichtausschluß bei 40°C gerührt. Danach filtriert man, wäscht das Filtrat mit 20 ml  $\text{CHCl}_3$  und befreit die organische Phase im Rotationsverdampfer von den flüchtigen Anteilen. Der Rückstand wird unter Lichtausschluß durch Flash-Chromatographie an 20 g Kieselgel mit Toluol/Essigester (7:3) aufgearbeitet. Nach einer geringen Vorfraktion isoliert man 114 mg (53%) der isomeren Selenadiazole **11** und **12** als gelbes Öl. — IR ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 3010$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 2920, 2845, 1505, 1485, 1445, 1360, 1300, 1255, 1110, 1060, 1000, 970, 900. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 217 (1) [ $\text{M}^{+\cdot}$ , Selenmuster], 189 (1) [ $[\text{M} - \text{N}_2]^{+\cdot}$ , Selenmuster], 118 (57), 91 (13), 79 (100).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OSe}$  (217.1) Ber. C 38.70 H 4.60 N 6.45  
Gef. C 38.75 H 4.58 N 6.49

Durch Fraktionierung ist es möglich, die isomeren Selenadiazole **11** und **12** bei der Flash-Chromatographie zu trennen. **11** wird unter den oben angegebenen Laufbedingungen schneller eluiert als **12**.

**11:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.36$  (t, 2H, 5-H), 3.34 (t, 2H, 9-H), 2.00, m, 2H/1.75, m, 4H (6,7,8-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 179.1$  (C-3a), 153.5 (C-9a), 78.6 (C-5), 27.8/27.2/26.2/25.8 (C-6,7,8,9).

**12:**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.30$  (s, 2H, 4-H), 3.87 (t, 2H, 6-H), 3.48 (t, 2H, 9-H), 1.85 (m, 2H, 8-H), 1.63 (m, 2H, 7-H); Absicherung der Zuordnung durch homonucleare Doppelresonanzen. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 159.3/157.9$  (C-3a,9a), 72.5/68.2 (C-4,6), 27.4/25.4/24.0 (C-7,8,9).

Das Produkt-Verhältnis **11:12** ändert sich während der Umsetzung von **10** mit  $\text{SeO}_2$  (siehe oben). Unter den oben angegebenen Bedingungen beträgt es am Ende ungefähr 3:7.

Insbesondere in Abwesenheit des Trockenmittels  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  isoliert man mit **12** zusätzlich das Keton **9**, das durch Säure-katalysierte Hydrolyse von **10** entsteht. (**9** kann wegen seiner Flüchtigkeit im Hochvakuum abgetrennt werden.)

**1-Oxa-3-cyclooctin (3,4-Didehydro-5,6,7,8-tetrahydro-2H-oxocin) (14):** 217 mg (1.0 mmol) **12** werden aus einer Dichlormethanolösung auf 2 g Kupferpulver aufgezogen. Die Mischung wird unter Stickstoff bei 1 Torr in ein 190°C heißes Bad getaucht. Das in der Thermolyseapparatur in Freiheit gesetzte Alkin **14** wird in einer mit flüssigem Stickstoff beschickten Kühlfalle auszufrieren. Man isoliert 65 mg (59%) eines farblosen, analysenreinen Öls mit einem intensiven, für Cycloalkyne charakteristischen Geruch. — IR (rein):  $\tilde{\nu} = 2910$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 2840, 2235, 1690, 1440, 1200, 1125, 1050, 970. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 111 (36) [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^{+\cdot}$ , 81 (28), 79 (53), 68 (32), 55 (97), 52 (100), 42 (43).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$  (110.2) Ber. C 76.32 H 9.15 Gef. C 76.12 H 9.21

**9,10,11,12-Tetraphenyl-3-oxabicyclo[6.4.0]dodeca-8,10,12-trien (15):** Eine Lösung von 44 mg (0.20 mmol) **12** und 307 mg (0.8 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon in 10 ml Xylol wird unter Rückfluß erhitzt, bis laut DC (Kieselgel, Toluol/Essigester 7:3) kein Ausgangsprodukt **12** mehr nachzuweisen ist. Das Reaktionsgemisch wird vom Solvens befreit und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (50 × 2.5 cm) chromatographiert. Mit Dichlormethan/Essigester (19:1) eluiert man zunächst überschüssiges Tetracyclon und danach 70 mg (67%) **14**. — Bei der Umsetzung von **14** mit Tetracyclon in Benzol erhält man **15** in praktisch quantitativer Ausbeute. — Farblose Kristalle, Schmp. 202°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3020$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), 2910, 2840, 1700, 1590, 1490, 1440, 1300, 1120, 1100, 1070, 1030, 810, 730, 690. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.10$  (m, 10H, arom. H), 6.75 (m, 10H, arom. H), 4.55 (s, 2H, 2-H), 3.80 (t, 2H, 4-H), 2.95 (t, 2H, 7-H), 1.75, m, 2H/1.55, m, 2H (5,6-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.5/141.2/141.1/140.9/140.7/140.5/140.1/139.3/138.3/134.9$  (quart. arom. C), 131.3–125.0 (20 überlagerte arom. CH), 70.0/67.9 (C-2,4), 28.4/28.4/28.1 (C-5,6,7). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 466 (100) [ $\text{M}^{+\cdot}$ ], 407 (35) [ $\text{M} - \text{C}_7\text{H}_7\text{O}$ ] $^{+\cdot}$ , 329 (13), 105 (82), 91 (11).

$\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{O}$  (466.2) Ber. C 90.09 H 6.48 Gef. C 90.35 H 6.38

CAS-Registry-Nummern

**1:** 109-99-9 / **2:** 18162-48-6 / **3:** 92511-12-1 / **4:** 105-45-3 / **5:** 105262-90-6 / **6:** 105262-93-9 / **7:** 105262-97-3 / **8:** 105263-01-2 / **9:** 20888-52-2 / **(Z)-10:** 125520-18-5 / **(E)-10:** 125520-24-3 / **11:** 125520-19-6 / **12:** 125520-20-9 / **13:** 125520-21-0 / **14:** 125520-22-1 / **15:** 125520-23-2 / TPCP: 479-33-4

- <sup>1</sup> Übersichtsartikel: A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem* **109** (1983) 189.
- <sup>2</sup> Symposium-in-Print: H. Meier, N. Hanold, T. Molz, H.-J. Bissinger, H. Kolshorn, J. Zountsas, *Tetrahedron* **42** (1986) 1711.
- <sup>3</sup> H.-J. Bissinger, H. Detert, H. Meier, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 221, und dort zitierte Literatur.
- <sup>4</sup> E. Stavridou, H. Schuhmacher, H. Meier, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 435, und dort zitierte Literatur.
- <sup>5</sup> H. Meier, E. Stavridou, C. Storeck, *Angew. Chem.* **98** (1986) 838; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 809.
- <sup>6</sup> H. Kolshorn, W. Mayer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>7</sup> J. C. Heslin, C. J. Moody, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1988**, 1417.
- <sup>8</sup> J. C. Heslin, C. J. Moody, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1403.
- <sup>9</sup> L. A. Paquette, R. W. Begland, P. C. Storm, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6148.
- <sup>10</sup> O. Zimmer, H. Meier, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2938.
- <sup>11</sup> H. Meier, H. Petersen, H. Kolshorn, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2398.
- <sup>12</sup> M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899.
- <sup>13</sup> Vgl. dazu Lit.<sup>2,11)</sup>

[422/89]