

OZONOLYSE VON DIBENZO [18] KRONE-6 :
EINFACHE SYNTHESE EINES 18-GLIEDRIGEN TETRALACTONS.

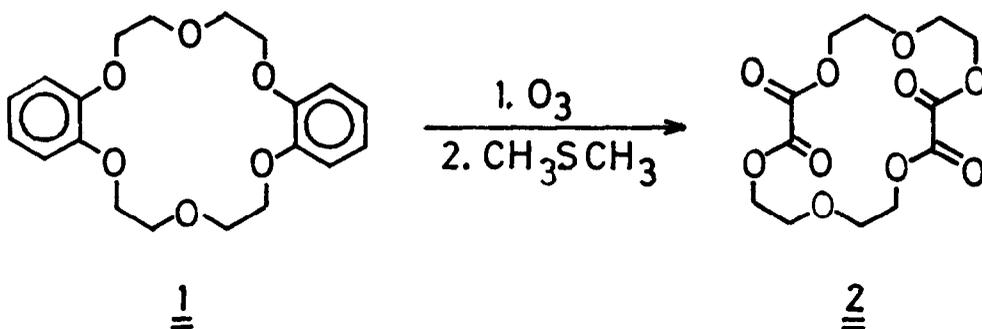
Willi Kögel ¹⁾ und Gerhard Schröder ⁺)

Institut für Organische Chemie der Universität, 7500 Karlsruhe

(Received in Germany 7 December 1977; received in UK for publication 23 December 1977)

Das wissenschaftliche Interesse an Kronenethern und Kryptaten ist ungebrochen, wie die zahlreichen Publikationen ²⁾ der jüngsten Vergangenheit beweisen. Immer wieder wird eindrucksvoll erläutert ³⁾, warum diese Verbindungen vielfältige Aufmerksamkeit finden.

Wir berichten kurz über eine einfache Synthese des 18-gliedrigen Tetralactons 2. 1.8 g Dibenzo [18]krone-6 (1) werden in 20 ml Methanol und 60 ml Methylenchlorid bei -20°C erschöpfend ozonisiert. Bei -75°C werden dann ca. 5 ml Dimethylsulfid zugesetzt und 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird bei 0°C abgezogen, das zurückbleibende Öl in ca. 6 ml Aceton in der Wärme gelöst und kristallisieren gelassen; 0.23 g 2, Schmp. 164-165°C (aus Aceton) ⁴⁾;



¹H-NMR-Spektrum (Aceton-d₆): τ 5.59 (AA' -Teil eines AA' XX' -Systems, 6.26 (XX' -Teil). IR-Spektrum (KBr): 2920 (CH), 1750 (C = O Doppelbande), 1310, 1280, 1250, 1180, 1130, 1070, 1030, 1005, 950, 880, 845 wie 1. UV-Spektrum (Acetonitril): $\lambda_{sh} (\epsilon) = 250$ nm (160). Eine Aussage über die stabilste Konformation von 2 können wir nicht machen. Aufgrund des Verhaltens anderer flexibler Oxalsäureester ⁵⁾ ist wahrscheinlich, daß in 2 - so wie angedeutet - die benachbarten Carbonylgruppen anti zueinander angeordnet sind.

In einer früheren Arbeit berichtete Wibaut⁶⁾, daß die π -Bindungen des o-Xylols bei der Ozonolyse einem statistischen Ozonangriff unterliegen. Diese Aussage folgte aus dem experimentell belegten statistischen Verhältnis von 1 : 2 : 3 für die drei möglichen Oxidationsprodukte Dimethylglyoxal, Methylglyoxal und Glyoxal. Für die Dibenzo [18]krone-6 können vier Kekulé-Strukturen mit paarweise lokalisierten π -Bindungselektronen geschrieben werden. Werden alle π -Bindungen von 1 von Ozon mit gleicher Wahrscheinlichkeit angegriffen, so kann 2 in einer maximalen Ausbeute (bezogen auf eingesetztes 1) von 25 % entstehen. A priori sprechen elektronische aber auch sterische Gründe gegen die Annahme eines statistischen O₃-Angriffs auf 1. 2 wird unter den angegebenen Reaktionsbedingungen nur in einer Ausbeute von 14 % isoliert. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß durch die Aufarbeitung und Abtrennung von 2 Verluste unvermeidbar werden.

Literatur

- 1) Teil der Diplomarbeit W. Kögel, Universität Karlsruhe 1975
- 2) z. B.: E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore und D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 2564 (1977);
R. M. Izatt, J. D. Lamb, G. E. Maas, R. E. Asay, J. S. Bradshaw und J. J. Christensen, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 2365 (1977)
- 3) s. z. B.: B. Tümmler, G. Maas, E. Weber, W. Wehner und F. Vögtle, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 4683 (1977)
- 4) Zufriedenstellende Werte für die C, H-Analyse und das massenspektroskopisch bestimmte Molekulargewicht liegen vor.
- 5) P. Stäglich, K. Thimm und J. Voss, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 671
- 6) P. W. Haayman und J. P. Wibaut, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **60**, 842 (1941)