

Dieses Heft und seine Beiträge sind

KARL ZIEGLER

zum 65. Geburtstag am 26. November 1963 gewidmet

Struktur und aromatischer Charakter nichtbenzoider cyclisch konjugierter Systeme

VON PROF. DR. K. HAFNER
INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Herrn Professor Dr. Karl Ziegler zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Chemie aromatischer Verbindungen, ursprünglich allein auf benzoide Kohlenwasserstoffe und deren Derivate beschränkt, wurde in den letzten Jahrzehnten durch die Entdeckung zahlreicher, in ihren Eigenschaften dem Benzol mehr oder weniger ähnlicher nichtbenzoider, cyclisch konjugierter Systeme bereichert. Dies erforderte eine neue Definition des „aromatischen Charakters“. Theoretische und experimentelle Studien galten dieser Aufgabe. In diesem Zusammenhang werden einige ausgewählte, zumeist im Arbeitskreis des Autors untersuchte Vertreter dieser Verbindungsklasse beschrieben und Beziehungen zwischen Struktur und „aromatischem Charakter“ aufgezeigt.

Einleitung

Die charakteristischen Unterschiede im statischen und reaktiven Verhalten von benzoiden Kohlenwasserstoffen und ihren acyclischen Analoga veranlaßten bereits A. Kekulé [1] zu seinen grundlegenden Untersuchungen über die Struktur des Benzols. In der Folgezeit hat die Theorie des „aromatischen Charakters“ in immer stärkerem Maße das Interesse des organischen Chemikers gefunden. An die Seite der benzoiden Verbindungen traten zahlreiche, diesen in ihren Eigenschaften sehr ähnliche, nichtbenzoide hetero- und carbocyclisch konjugierte Systeme, die dem klassischen Aromaten, dem Benzol, seine Sonderstellung raubten und eine erweiterte und vertiefte Definition des Begriffs „aromatischer Charakter“ notwendig machten. Dazu trugen sowohl eingehende Studien über das chemische und physikali-

sche Verhalten neuartiger nichtbenzoider, cyclisch konjugierter Verbindungen als auch zahlreiche theoretische Untersuchungen sehr wesentlich bei [2].

Die Theorie des „aromatischen Charakters“ erfuhr dadurch mannigfaltige Wandlungen. Der empirischen Verallgemeinerung vom „aromatischen Sextett“ [3] folgte die auf quantenmechanischen Berechnungen basierende

[2] a) D. Ginsburg: Non-Benzenoid Aromatic Compounds. Interscience, New York 1959; b) M. E. Vol'pin, Fortschr. Chem. (russ.) 29, 298 (1960); engl. Übersetzung: Russian chem. Reviews 29, 129 (1960); c) W. Baker u. J. F. W. McOmie, in J. W. Cook: Progress in Organic Chemistry. Butterworths, London 1955, Bd. 3, S. 44; d) W. v. E. Doering: Theoretical Organic Chemistry. Butterworths, London 1959; e) A. Streitwieser: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. J. Wiley, New York 1961.

[3] J. W. Armit u. R. Robinson, J. chem. Soc. (London) 121, 827 (1922); 127, 1604 (1925); R. Robinson, Tetrahedron 3, 323 (1958).

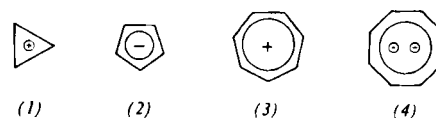
[1] A. Kekulé, Bull. Soc. chim. France (2) 3, 98 (1865); Liebigs Ann. Chem. 137, 129 (1866); 162, 77 (1872).

Regel *E. Hückels* [4], wonach nicht nur Verbindungen mit einem π -Elektronensextett, sondern ganz allgemein π -Elektronensysteme mit $4n + 2$ π -Elektronen ($n = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$) in vollkonjugierten, eben gebauten, monocyclischen Polyolefinen benzoide Eigenschaften bewirken sollen.

Oftmals wurde bevorzugt die chemische Reaktivität als Kriterium für den „aromatischen Charakter“ gewertet, d. h. „aromatisch“ wurde mit thermischer Stabilität und Resistenz gegenüber Additionsreaktionen verbunden, und damit wurden vornehmlich die Energieverhältnisse der Anregungszustände berücksichtigt. In neuerer Zeit gewannen jedoch besonders physikalische, vom Ausmaß der π -Elektronendelokalisierung eines cyclisch konjugierten Systems abhängige Größen, die über dessen Grundzustand Aussagen erlauben, an Gewicht. So zeichnen sich „aromatische“ Verbindungen nicht nur durch ihre, gegenüber olefinischen Systemen, charakteristisch nach längeren Wellen verschobene Lichtabsorption aus, sondern auch durch eine zumeist leichte Polarisierbarkeit, durch die Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität sowie durch eine mit der Delokalisierung der π -Bindungen verbundene Änderung der Bindungslängen und Ladungsverteilung und durch ihre Resonanzenergie. Besonders dieses letzte, weit verbreitete Kriterium für den „aromatischen Charakter“, d. h. empirische, aus thermochemischen Daten gewonnene Werte für die Resonanzenergie, erlaubt jedoch nur eine begrenzte Aussage. Sicher darf nämlich nicht die gesamte durch diese thermochemischen Daten wiedergegebene Stabilisierung allein auf das dynamische Verhalten der Elektronen, das die Eigenschaften eines Moleküls weitgehend bestimmt, zurückgeführt werden [5].

Zahlreiche Untersuchungen über cyclisch konjugierte, nichtbenzoide Verbindungen aus neuerer Zeit lassen die mit der Definition des „aromatischen Charakters“ verbundenen Schwierigkeiten erkennen und zeigen das oftmals sehr verschiedenartige Verhalten von benzoiden und nichtbenzoiden, cyclisch konjugierten Molekülen in Grund- und Anregungszuständen. Nicht immer bedingt eine hohe Elektronendelokalisierung, d. h. ein starker Ringstrom, ein benzolähnliches reaktives Verhalten sowie eine vergleichbare Stabilität. Es erscheint daher berechtigt, zwischen einem „aromatischen Charakter“ des Grundzustandes und einer „aromatischen“ Reaktivität und Stabilität zu unterscheiden. Dies lehren eindrucksvoll u. a. die Untersuchungen an Annulenen [6] sowie die mannigfaltigen Studien über cyclisch konjugierte Systeme mit $4n + 2$ und $4n$ π -Elektronen, von denen die geladenen Ringsysteme, das Cyclopropenyl-Kation (1) [7], Cyclopentadienyl-Anion (2) [2,7,8], Tro-

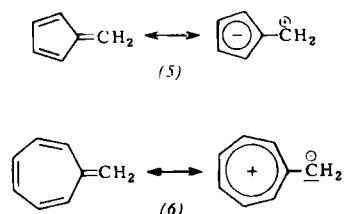
pylium-Kation (3) [9] und das jüngst entdeckte Cyclooctatetraen-Dianion (4) [10] ein besonderes Interesse fanden.



Untersuchungen über verschiedene, von diesen monocyclischen Systemen sich ableitende Verbindungen erweiterten unsere Kenntnis von den Beziehungen zwischen Struktur und „aromatischem Charakter“. Kürzlich wurde in diesem Zusammenhang zusammenfassend über die Beziehungen des gekreuzt konjugierten Fulvensystems zu den ihm isomeren benzoiden Verbindungen berichtet [11]. Im folgenden sollen Untersuchungen über einige mono- und polycyclisch konjugierte 5- und 7-Ringsysteme geschildert werden.

Gekreuzt konjugierte 7-Ringsysteme

Dem gekreuzt konjugierten Fulvensystem (5) [11] ist das des Heptafulvens (6) [12] an die Seite zu stellen.



Gleich dem unsubstituierten Fulven selbst zeichnet sich das von *W. v. E. Doering* und *D. W. Wiley* [13] synthetisierte 7-gliedrige Ringsystem durch eine sehr geringe thermische Beständigkeit aus, die seine Isolierung bislang nicht ermöglichte.

Ebenso jedoch wie das Fulven (5) dank seiner leichten Polarisierbarkeit eine bemerkenswerte Sextettstabilisierung im 5-Ring durch Elektronendonatoren am exocyclischen C-Atom erfährt [11], sollte die Einführung von Elektronenacceptoren am exocyclischen C-Atom des Heptafulvens (6) eine Zunahme der cyclischen Konjugation des 7-gliedrigen Ringsystems und damit verbunden zugleich eine erhebliche Steigerung der chemischen Stabilität bewirken.

[4] *E. Hückel*, *Z. Physik* **70**, 204 (1931); Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen. Verlag Chemie, Berlin 1938.

[5] *R. B. Turner*: Theoretical Organic Chemistry. Butterworths, London 1959; *C. A. Coulson*, *J. phys. Chem.* **56**, 311 (1952).

[6] *L. M. Jackman*, *F. Sondheimer*, *Y. Amiel*, *D. A. Ben-Efraim*, *Y. Gaoni*, *R. Wolovsky* u. *A. A. Bothner-By*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 4307 (1962); dort weitere Literaturangaben.

[7] *J. D. Roberts*, *A. Streitwieser* u. *C. M. Regan*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4579 (1952); *R. Breslow*, *H. Hover* u. *H. W. Change*, *ibid.* **84**, 3168 (1962) und frühere Arbeiten.

[8] *J. Thiele*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **34**, 69 (1901).

[9] *M. J. S. Dewar*, *Nature (London)* **155**, 50 (1945); *W. v. E. Doering* u. *L. H. Knox*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3203 (1954); *W. v. E. Doering* u. *H. Krauch*, *Angew. Chem.* **68**, 661 (1956).

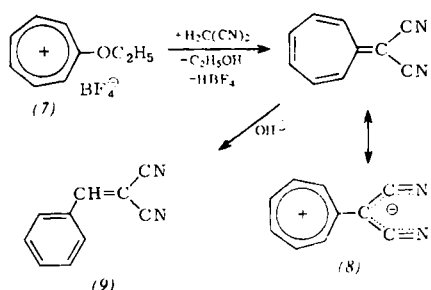
[10] *T. J. Katz*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 3784, 3785 (1960); *T. J. Katz* u. *H. L. Strauss*, *J. chem. Physics* **32**, 1873 (1960); *T. J. Katz*, *W. H. Reinmuth* u. *D. E. Smith*, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 802 (1962); *H. L. Strauss*, *T. J. Katz* u. *G. K. Fraenkel*, *ibid.* **85**, 2360 (1963).

[11] *K. Hafner*, *K. H. Häfner*, *C. König*, *M. Kreuder*, *G. Ploß*, *G. Schulz*, *E. Sturm* u. *K. H. Vöpel*, *Angew. Chem.* **75**, 35 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 123 (1963).

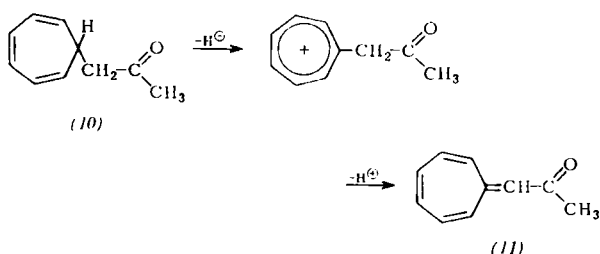
[12] *G. Berthier* u. *B. Pullman*, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 484 (1949); *E. D. Bergmann*, *E. Fischer*, *D. Ginsburg*, *Y. Hirshberg*, *D. Lavie*, *M. Mayot*, *A. Pullman* u. *B. Pullman*, *Bull. Soc. chim. France* **18**, 684 (1951); *G. E. Wheland* u. *D. E. Mann*, *J. chem. Physics* **17**, 264 (1949); *A. Julg*, *J. Chim. physique* **52**, 50 (1955); *A. Julg* u. *B. Pullman*, *ibid.* **52**, 481 (1955).

[13] *W. v. E. Doering* u. *D. W. Wiley*, *Tetrahedron* **11**, 183 (1960).

Dies ist tatsächlich der Fall, wie besonders deutlich das durch Kondensation von Alkoxy-tropylium-fluorborat (7) [14] und Malodinitril gewonnene 8,8-Dicyan-heptafulven (8) [14, 15] zeigt, das bis 300 °C beständig ist und weder mit dienophilen noch mit elektrophilen Agentien reagiert.

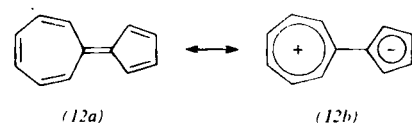


Unter dem Einfluß von Basen hingegen erleidet es eine Ringkontraktion zur benzoiden Dicyan-Verbindung (9). Eine ähnliche, jedoch geringere Sextettstabilisierung im 7-Ring kommt auch einigen weiteren am exocyclischen C-Atom ein- oder zweifach durch elektronenaufnehmende Gruppen substituierten Heptafulvenen [15] zu, von denen das aus Tropylaceton (10) gewonnene 8-Acetyl-Derivat (11) [16] als einfachster, beständiger Vertreter



dieser Verbindungsklasse sowie das⁵ von H. J. Dauben [16a] auf ähnlichem Weg bereitete 8,8-Diphenyl-heptafulven hervorgehoben seien.

Überraschenderweise gelang es dagegen bisher nicht, das nach theoretischen Voraussagen [12, 17] durch eine hohe Delokalisierungsenergie ausgezeichnete Sesquifulven (12), das in der dipolaren Struktur (12b) durch zwei



Sextettssysteme stabilisiert sein sollte, zu isolieren. Nur einige Benzo- und mehrfach phenylierte Derivate dieses Kohlenwasserstoffs zeigten die erwartete thermische Stabilität [18]. Das von H. Prinzbach und W. Rosswog

[14] K. Hafner, H. W. Riedel u. M. Danielisz, Angew. Chem. 75, 344 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 215 (1963).

[15] T. Nozoe, in J. W. Cook u. W. Carruthers: Progress in Organic Chemistry. Butterworths, London 1961, Bd. 5, S. 159; T. Mukai, T. Nozoe, K. Osaka u. N. Shishido, Bull. chem. Soc. Japan 34, 1384 (1961).

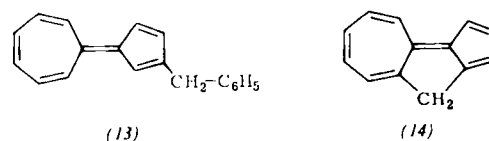
[16] K. Hafner u. W. aus der Fünften, unveröffentlichte Versuche.

[16a] H. J. Dauben, jr., persönliche Mitteilung.

[17] J. F. Tinker, J. chem. Physics 19, 981 (1951).

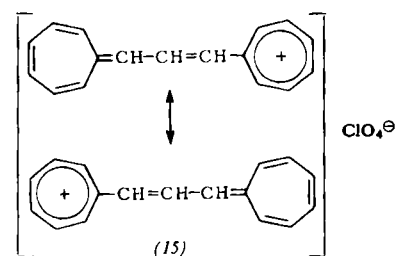
[18] B. Pullman, A. Pullman, E. D. Bergmann, H. Berthod, E. Fischer, Y. Hirshberg, D. Lavie u. M. Mayot, Bull. Soc. chim. France 19, 73 (1952); H. Prinzbach u. D. Seip, Angew. Chem. 73, 169 (1961).

[19] auf elegantem Weg dargestellte 8-Benzyl-sesquifulvalen (13), eine wenig beständige Verbindung mit Polyeigenschaften, läßt vermuten, daß auch dem Grundkörper (12) selbst die vermutete Resonanzstabilisierung



mangelt, möglicherweise bedingt durch eine nichtplanare Einstellung der 5- und 7-gliedrigen Ringe zueinander. Eine solche „Verdrillung“ der zentralen C-C-Bindung sollte in dem tricyclischen Derivat (14), einem nichtbenzoiden Isomeren des Fluorens, erschwert sein, so daß in diesem das Resonanzsystem des Sesquifulvalens eine gewisse Stabilität bewirken könnte.

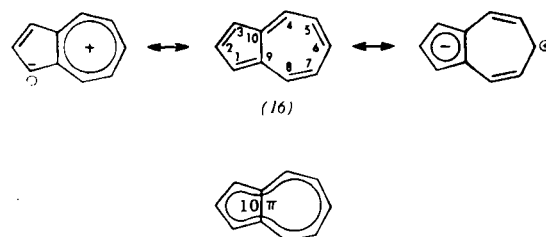
Im Gegensatz zu (12) zeichnen sich die resonanzstabilisierten Sextettssysteme mit Heptafulvenstruktur vom Typ der tiefenfarbigen Polymethin-Farbsalze (15) [14] durch eine bemerkenswerte Beständigkeit aus. Nur mit



nucleophilen Agentien reagieren sie unter Verlust der Konjugation [20].

Azulen

Einer formalen Kombination der beiden geladenen monocyclischen Sextettssysteme, des Cyclopentadien-Anions und Tropylium-Kations, begegnet man in dem Decettssystem des Azulens (16) [2a-c, 2e, 21], dessen Eigenschaften weitgehend durch diese bestimmt werden. Das UV-Spektrum [22] des Azulens sowie seine Elektronen-delokalisierungsenergie [22] von ca. 35 kcal/Mol sprechen für einen, den benzoiden Systemen recht ähnlichen



Bindungszustand und lassen die Verwandtschaft dieses nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffs zum isomeren Naphthalin deutlich werden.

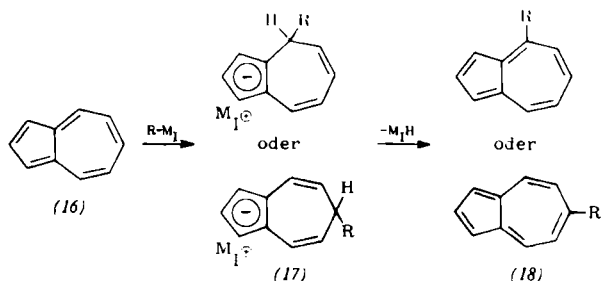
[19] H. Prinzbach u. W. Rosswog, Angew. Chem. 73, 543 (1961).

[20] Vgl. auch Ch. Jutz, Angew. Chem. 74, 502 (1962).

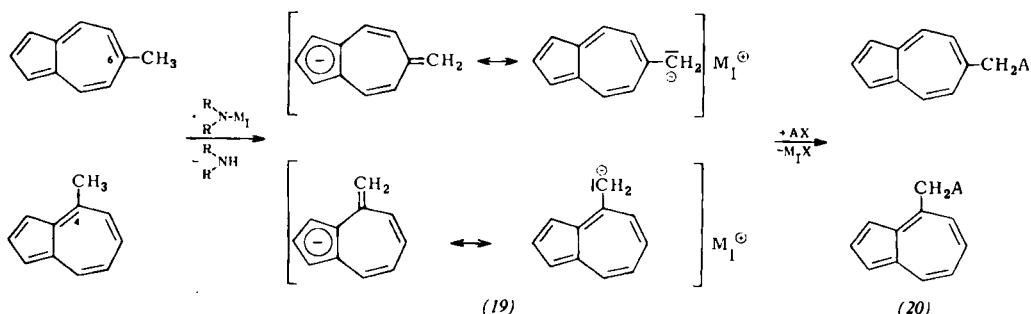
[21] W. Treibs, W. Kirchhof u. W. Ziegenbein, Fortschr. chem. Forsch. 3, 334 (1955); K. Hafner, Angew. Chem. 70, 419 (1958); T. Nozoe u. S. Itô, in L. Zechmeister, Fortschr. chem. org. Naturstoffe 19, 32 (1961).

[22] E. Heilbronner in [2a].

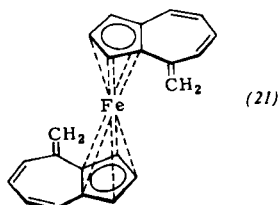
Die nahe Beziehung des Azulens zum Cyclopentadien-Anion wird besonders durch zwei charakteristische Reaktionen des bicyclischen Kohlenwasserstoffs deutlich. Mit alkalimetallorganischen Verbindungen bildet es leicht, durch Addition an das 5-7-Ringsystem, isolier-



bare Cyclopentadien-Metallverbindungen vom Typ (17) [23] als Zwischenprodukte der nucleophilen Substitution in 4-, 6- oder 8-Stellung des 7-Rings. Diese liefern unter Abspaltung eines Mols Alkalimetallhydrid das bicyclische Decettsystem (18) zurück. Die zweite Reaktion beruht auf der Acidität der durch den positiv polarisierten 7-Ring des Azulens aktivierten prim. oder sek. Alkylgruppen in 4-, 6- und 8-Stellung, den Positionen geringster Elektronendichte des Azulens. Starke Basen vermögen hier ein Proton abzulösen unter Bildung resonanzstabilisierter Alkyliden-azuleniat-Salze (19) [24], in denen das Heptafulvensystem dem cyclisch konjugierten 5-Ring angegliedert ist. Mit elektrophilen Agentien



reagieren diese unter Rückbildung des azulenoiden Systems (20), mit Eisen(II)-chlorid hingegen wird die Heptafulvenstruktur in dem sich bildenden blaugrünen Ferrocen-Derivat (21) [25] fixiert.

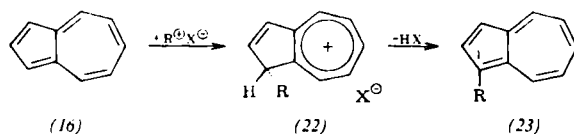


Umgekehrt vermag das Azulen auch das Tropylium-Kation auszubilden. Durch Addition von Protonen oder Oniumionen in 1- oder 3-Stellung des 5-Rings, den

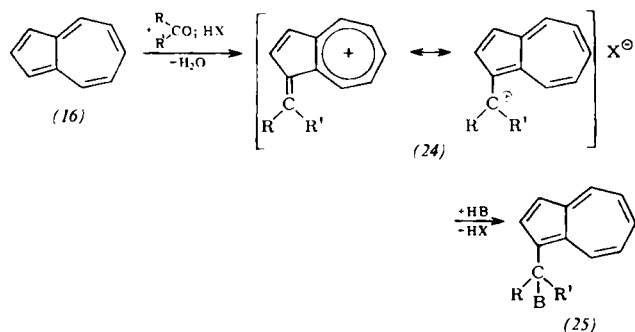
[23] K. Hafner u. H. Weldes, *Liebigs Ann. Chem.* 606, 90 (1957); K. Hafner, C. Bernhard u. R. Müller, *ibid.* 650, 35 (1961).
[24] K. Hafner, H. Pelster u. H. Patzelt, *Liebigs Ann. Chem.* 650, 80 (1961).

[25] K. Hafner, H. Pelster u. W. aus der Fünften, unveröffentlichte Versuche.

[26] K. Hafner, A. Stephan u. C. Bernhard, *Liebigs Ann. Chem.* 650, 42 (1961).



Positionen höchster Elektronendichte, bilden sich die gleichfalls isolierbaren Azulenium-Salze [26] vom Typ (22), die als Zwischenprodukte der elektrophilen Substitution leicht ein Proton unter Rückbildung des bicyclischen Konjugationssystems (23) abgeben. Auch durch Kondensation mit Carbonylverbindungen in Gegenwart



von Säuren läßt sich das Decettsystem auf dem Wege einer Hydroxyalkylierung in das Sextettsystem des Tropylium-Kations überführen. In den dabei entstehenden Alkyliden-azulenium-Salzen (24) [27] ist das gekreuzt konjugierte Fulvensystem dem cyclisch konjugierten

7-Ring angegliedert. Mit nucleophilen Agentien vermögen diese Verbindungen das bicyclische Azulensystem (25) zurückzubilden.

Diese energetisch offensichtlich begünstigten Übergänge der 5- und 7-gliedrigen fulvenoiden Konjugationssysteme in das azulenoide, zugleich aber auch die energetische Unterlegenheit des bicyclischen Systems mit 10 π -Elektronen gegenüber dem benzoiden Sextett bestimmen die Reaktivität dieser Systeme und sollen an drei weiteren Beispielen erläutert werden.

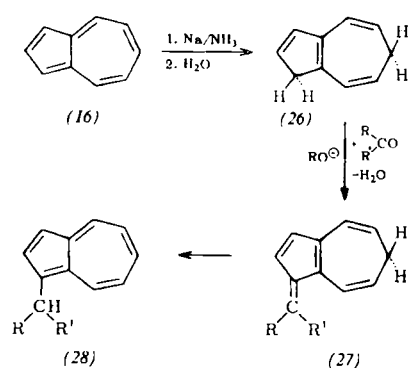
Das durch *Birch*-Reduktion [28] des Azulens mit Natrium in flüssigem Ammoniak leicht zugängliche Dihydroderivat (26) [29] liefert mit Carbonylverbindungen in Gegenwart von Basen beständige Fulvene der Struktur (27). Diese lagern sich leicht in Gegenwart geeigneter Hydridionen-Acceptoren und -Donatoren (formal unter Wanderung eines Hydridions) in das

[27] K. Hafner, H. Pelster u. J. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 650, 62 (1961).

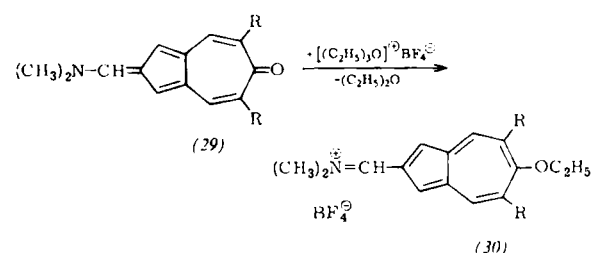
[28] A. J. Birch, *Quart. Reviews (chem. Soc., London)* 4, 69 (1950).

[29] K. Hafner u. W. Klinner, unveröffentlichte Versuche.

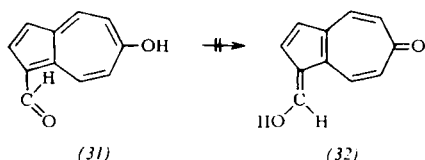
azulenoide System (28) um [29]. Diesem einfachen Übergang des gekreuzt konjugierten Fulvensystems in das cyclisch konjugierte Decettsystem begegnet man



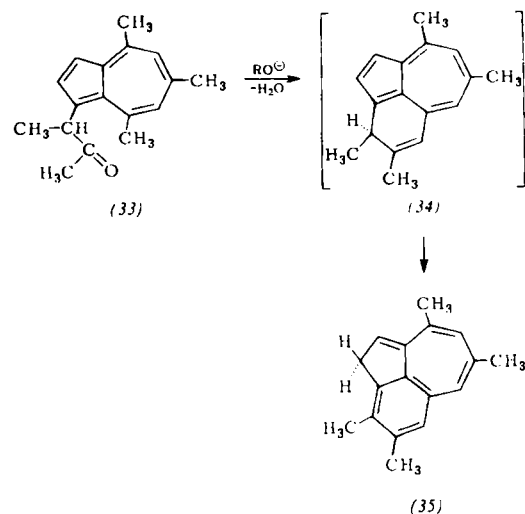
gleichfalls bei der Alkylierung von Fulveno-tropen der Konstitution (29), die dabei rasch in das Konjugationssystem des Azulens (30) übergehen [30].



Erwartungsgemäß vermag umgekehrt das Azulen-Derivat (31) sich nicht unter Protonenwanderung in das Fulveno-tropensystem (32) umzuwandeln [31].



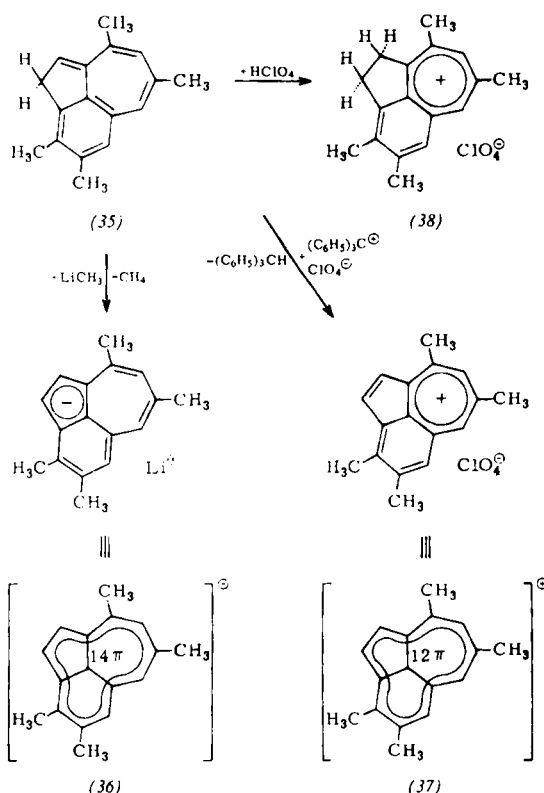
Die cyclische Konjugation des azulenoiden Systems mit 10 π -Elektronen wird jedoch leicht aufgehoben, wenn eine Möglichkeit zur Ausbildung des benzoiden Sextetts gegeben ist. Dies lehrt nicht nur die thermisch be-



[30] K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploß u. C. König. Liebigs Ann. Chem. 661, 52 (1963).

[31] H. Kaiser, Dissertation, Universität Marburg/Lahn, 1959.

wirkte Isomerisierung [32] zum Naphthalin, sondern auch die Synthese des tricyclischen Kohlenwasserstoffs (35). Das durch intramolekularen Ringschluß des Ketons (33) zu erwartende Reaktionsprodukt (34), in dem dem Azulen ein Cyclohexadiensystem angegliedert ist, entzieht sich seiner Isolierung durch Isomerisierung zu dem Benzo-heptafulven-Derivat (35) [33] unter Verlust der bicyclischen Konjugation des Azulens. Als nicht-benzoides Isomeres des Perinaphthylens [34] vermag (35) wie dieses mit starken Basen unter Verlust eines Protons in das anionische System (36) mit 14 π -Elektronen überzugehen und unter dem Einfluß von Hydrid-



ionen-Acceptoren das 12 π -Elektronen enthaltende Kation (37) [35] zu bilden. Das in (35) vorliegende Heptafulvensystem stabilisiert sich in charakteristischer Weise unter Addition eines Protons zum Benzo-tropylium-Ion (38) [33].

Pentalen und Heptalen

Die beiden nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffe Pentalen (39) und Heptalen (40), cyclisch konjugierte Systeme mit 8 und 12 π -Elektronen, gehören zu den Systemen mit 4n π -Elektronen, denen nach der Hückel-Regel kein „aromatischer Charakter“, d. h. nur eine ge-

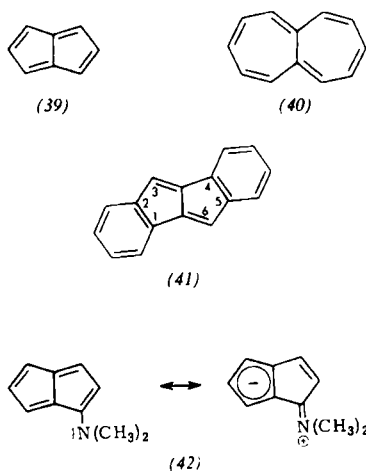
[32] E. Heilbronner, P. A. Plattner u. K. Wieland, Experientia 3, 70 (1947); E. Heilbronner u. K. Wieland, Helv. chim. Acta 30, 947 (1947).

[33] K. Hafner u. H. Schaum, Angew. Chem. 75, 90 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 95 (1963).

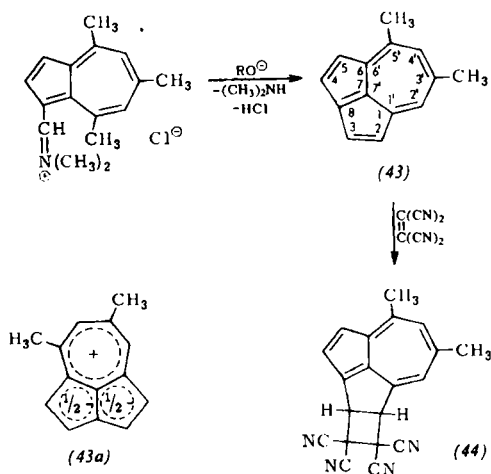
[34] R. Petit, Chem. and Ind. 1956, 1306; J. Amer. chem. Soc. 82, 1972 (1960); V. Boekelheide u. C. E. Larrabee, J. Amer. chem. Soc. 72, 1245 (1950).

[35] K. Hafner u. H. Schaum, unveröffentlichte Versuche. MO-LCAO-Kalkulationen für das Kation, Anion und Radikal von (35) wurden kürzlich von R. Zahradnik, C. Párkányi u. J. Michl, Prag, ausgeführt (persönliche Mitteilung von Herrn Dipl.-Ing. R. Zahradnik).

ringe Delokalisierungsenergie und keine benzolähnliche Reaktivität zukommen sollte. Während die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen verschiedener Arbeitskreise dies bestätigten, führten theoretische Berechnungen zu unterschiedlichen Ergebnissen [36]. Die



ausgeprägten Olefin-Eigenschaften des 1.2.4.5-Dibenzopentalens (41) [37], eines ringgeschlossenen trans-1.4-Diphenyl-butadiens, ließen vermuten, daß die dem Pentalen (im Gegensatz zum Azulen) mangelnde Resonanzstabilisierung durch elektronenspendende Substituenten, wie z. B. in (42), auszugleichen sei. Pentalen-Derivate vom Typ (42) wurden jedoch bisher nicht bekannt. Doch konnte durch Angliederung eines 5-Rings in 1.8-Stellung des Azulens das tricyclische Pentalen-Derivat (43) synthetisiert werden [38]. In diesem kann formal



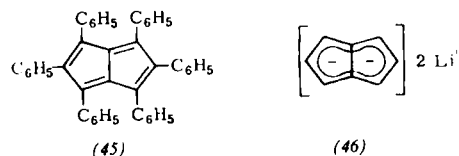
der 7-gliedrige Ring eine positive Teilladung übernehmen, während die beiden 5-Ringe negativ polarisiert sind gemäß der Sammelstruktur (43a). Wohl bedingt durch die am C-Atom 6 oder 7 durch die Äthylenbrücken in 2.3- oder 4.5-Stellung bewirkte Winkelspannung zeigt der Kohlenwasserstoff nicht die Eigenschaften des ihm zugrundeliegenden Azulensystems, sondern verhält sich wie ein Polyolefin, das spontan zur Addition

[36] E. D. Bergmann in [2a].

[37] C. T. Blood u. R. P. Linstead, J. chem. Soc. (London) 1952, 2255, 2263; C. C. Chuen u. S. W. Fenton, J. org. Chemistry 23, 1538 (1958).

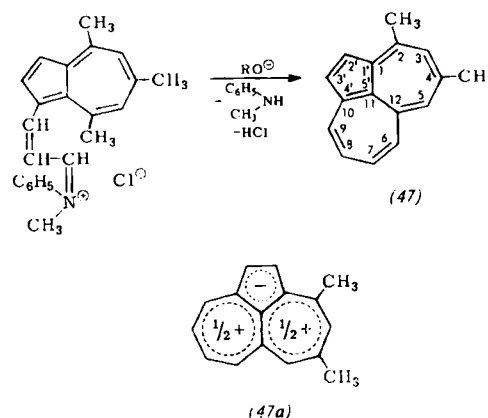
[38] K. Hafner u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 624, 37 (1959).

von Dienen oder Dienophilen an einer der Doppelbindungen der beiden 5-Ringe bereit ist, unter Rückbildung der cyclischen Konjugation des Azulens (44) [38]. Dieses Verhalten des „stabilisierten“ Pentalen-Derivates (43) sowie auch das des Kohlenwasserstoffs (41) bestätigen diejenigen theoretischen Voraussagen, nach denen von dem Grundkörper (39), dessen Synthese trotz zahlreicher Bemühungen bisher nicht verwirklicht werden konnte, kein „aromatischer Charakter“ zu erwarten ist. Sowohl das von E. LeGoff [39] jüngst bereitete Hexaphenyl-pentalen (45) als auch das von T. J. Katz [40] dargestellte 10 π -Elektronen enthaltende Pentalen-Dianion (46) erlauben keine Aussagen über das unsubstituierte, neutrale bicyclische System (39) selbst.



Auch im Falle des Heptalens (40) [36] konnten die auf Grund der Kenntnisse von den Zusammenhängen zwischen Konstitution und „aromatischem Charakter“ gestellten Prognosen bestätigt werden. Bereits das tricyclische Heptalen-Derivat (47) [38, 41, 42], in dem der 5-gliedrige Ring als Träger einer negativen Teilladung dem bicyclischen Heptalen eine gewisse Stabilisierung durch eine zusätzliche Resonanzmöglichkeit im Sinne der Sammelstruktur (47a) geben sollte, erlaubte wertvolle Aussagen über den Grundkörper, die durch dessen elegante Synthese [43] kürzlich bestätigt wurden.

Der durch Angliederung eines weiteren 7-Rings an das Azulen in 1.8-Stellung leicht zugängliche thermisch beständige Kohlenwasserstoff (47) verhält sich chemisch und spektroskopisch nicht wie ein dem Acenaphthylen homologes „Aceheptylen“ [44], in dem die den 5-Ring bildende Äthylenbrücke durch Olefincharakter ausgezeichnet ist. Vielmehr gleicht (47) – im Einklang mit



[39] E. LeGoff, J. Amer. chem. Soc. 84, 3975 (1962); vgl. auch ibid. 84, 1505 (1962).

[40] T. J. Katz u. M. Rosenberger, J. Amer. chem. Soc. 84, 865 [1962].

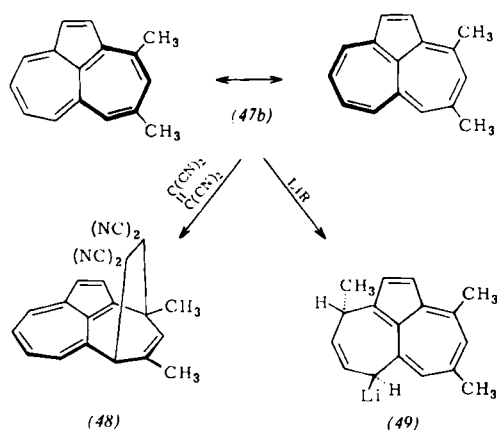
[41] K. Hafner u. G. Schneider, Liebigs Ann. Chem. (1963), im Druck.

[42] K. Hafner u. K. F. Bangert, Liebigs Ann. Chem. 650, 98 (1961).

[43] H. J. Dauben, jr. u. D. J. Bertelli, J. Amer. chem. Soc. 83, 4659 (1961).

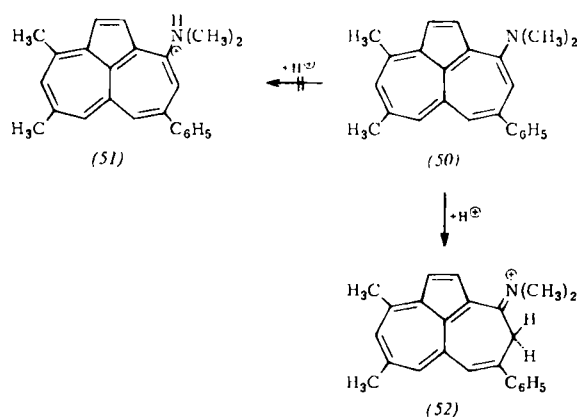
[44] Nomenklaturvorschlag von Herrn Prof. H. J. Dauben.

MO-LCAO-Berechnungen [45] – einem Azulen mit einer Dienbrücke in 1.8-Stellung, bei dem die π -Elektronen des konjugierten Diens mehr oder weniger an der Resonanz des bicyclischen Decettsystems des Azulens teilnehmen (47b).



Die am C-Atom 3' des 5-Rings erfolgende elektrophile Substitution, die Diels-Alder-Reaktion mit Tetracyanäthylen (oder auch Maleinsäureanhydrid) am Diensystem des zweifach methylierten 7-Rings zum Addukt (48) sowie die 1,4-Addition von Lithiumalkylen am elektrophilen unsubstituierten 7-Ring unter Bildung blauer Azulen-Derivate vom Typ (49) zeigen dies ebenso wie das bathochrom verschobene, für das Azulen-System jedoch charakteristische Absorptionsspektrum des Kohlenwasserstoffs (47) [38,41].

Weiterhin wird dieser Befund durch den Verlauf der Protonierung des Dimethylamino-Derivats (50) bestätigt. Dabei entsteht nicht unter Erhaltung der tricyclischen



schen Konjugation das Ammoniumsalz (51), sondern (50) reagiert als Enamin unter Addition eines Protons in β -Stellung zur Aminogruppe, wobei das konjugierte System mit 14 π -Elektronen in das bevorzugte Decettsystem des Azulens (52) übergeht [42].

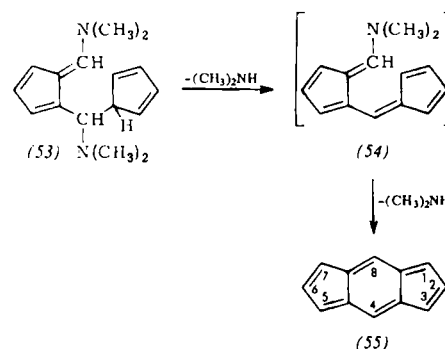
Diese energetische Überlegenheit des π -Elektronendecetts des Azulens gegenüber dem Heptalen mit 12 π -Elektronen findet besonders deutlich durch den typischen Olefincharakter des thermisch sehr instabilen Grundkörpers sowie durch dessen, auf mangelnde π -

Elektronendelokalisierung hinweisendes NMR-Spektrum – die Signale der Ringprotonen liegen im charakteristischen Frequenzbereich olefinischer Protonen zwischen 4 und 5 τ – ihre Bestätigung [43].

s-Indacen

Als weiteres, dem noch unbekannten Pentalen nahestehendes System mit 4n π -Elektronen, das eindrucksvoll den Zusammenhang zwischen Struktur und „aromatischem Charakter“ erkennen läßt, war das s-Indacen (55) [46] oftmals Gegenstand theoretischer und experimenteller Studien. Nach LCAO-Berechnungen R. D. Browns [47] sollte dieser Kohlenwasserstoff eine dem Tropylium-Kation ähnliche Elektronendelokalisierungsenergie besitzen, doch läßt die nur geringe Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand eine hohe Reaktivität des Systems erwarten. Eine jüngst verwirklichte einfache Synthese [11] des s-Indacens erlaubte die Überprüfung der Voraussagen von theoretischer Seite.

Der überraschend großen Bildungstendenz der tricyclischen Verbindung (55) aus dem Fulven (53) über die nicht isolierbare Zwischenstufe (54) bereits unterhalb -30°C – ein schönes Beispiel für die Wirksamkeit des



„Prinzips der starren Gruppen“ [48] – steht die bemerkenswert geringe thermische Stabilität dieses Systems gegenüber. Das NMR-Spektrum des s-Indacens, das die den 8-Ringprotonen entsprechenden Signale im Verhältnis 1:2:1 im Frequenzbereich zwischen 2,4 und 3,7 τ aufweist, deutet auf eine begrenzte π -Elektronendelokalisierung hin. Unter Gewinn an Resonanzenergie geht der Kohlenwasserstoff bei der katalytischen Hydrierung unterhalb 0°C rasch in das benzoide 1.5-Dihydro-s-indacen (56), bei 20°C in das s-Hydrindacen (57) [49], über.

Im Einklang mit den Voraussagen R. D. Browns [47] erfolgt der nucleophile Angriff in 4- und 8-Stellung des tricyclischen Systems. Dabei profitiert die Reaktion von dem mit der Ausbildung der beiden isolierten Sextettsysteme der Cyclopentadien-Anionen verbundenen Energiegewinn. Mit Lithiummethyl reagiert (55) bereits bei -30°C zu dem stabilen isolierbaren Dilithiumsalz (58) [50].

[46] A. Streitwieser [2e]; D. P. Craig in [2a].

[47] R. D. Brown, J. chem. Soc. (London) 1951, 2391.

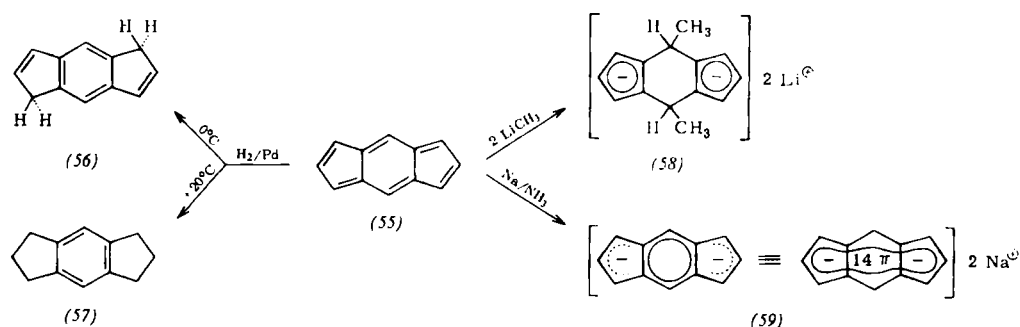
[48] W. Baker, Ind. chim. Belge 17, 633 (1952).

[49] R. T. Arnold u. E. Rondestvedt, J. Amer. chem. Soc. 67, 1265 (1945).

[45] M. Asgar Ali u. C. A. Coulson, Molecular Physics 4, 65 (1961); A. Rosowsky, H. Fleischer, S. T. Young, R. Partch, W. H. Saunders, jr. und V. Boekelheide, Tetrahedron 11, 121 (1960); A. Streitwieser [2e].

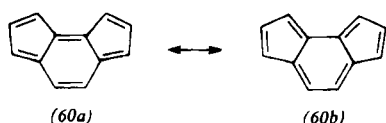
Die *Birch-Reduktion* [28] des s-Indacens (55) mit Natrium in flüssigem Ammoniak führt zu dem Dinatriumsalz (59) des tricyclischen Systems, das als der Hückel-

gestellt. Das Cycloheptatrien-Anion (64) hingegen konnte jüngst von H. J. Dauben [52], sein Heptaphenyl-Derivat von R. Breslow und H. W. Chang [53] nachge-



Regel gehorchendes System mit 14 π -Elektronen, ähnlich dem auf gleichem Weg von T. J. Katz et al. [10] aus dem Cyclooctatetraen bereiteten Dianion (4) mit 10 π -Elektronen, als thermisch beständige, jedoch luftempfindliche, farblose Verbindung isoliert werden kann [50]. Seine Hydrolyse liefert das strukturell gesicherte 1,5-Dihydro-s-indacen (56). Als Cyclopolyolefin bildet (55) mit Silbernitrat einen roten, kristallisierten, jedoch thermisch wenig beständigen Metall- π -Komplex [50].

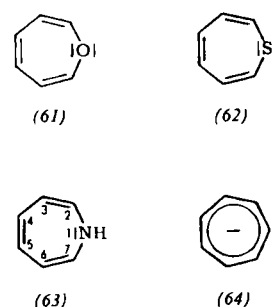
Die Eigenschaften des s-Indacens lassen vermuten, daß dem noch unbekannten asymmetrischen Isomeren (60) [47,51], das im Gegensatz zu den beiden äquivalenten *Kekulé*-Strukturen des symmetrischen Isomeren nur als Resonanzhybrid der zwei durch ihre p- und o-chinoide Struktur sich unterscheidenden Grenzformeln (60a) und (60b) beschrieben werden kann, eine noch geringere Resonanzstabilisierung zukommt als dem s-Indacen (55).



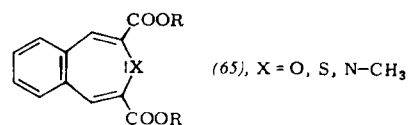
Heterotropilidene

Während bi- und polycyclische nichtbenzoide Systeme mit $4n$ π -Elektronen, wie z. B. Pentalen-Derivate, Heptalen und s-Indacen, synthetisiert und auf Grund ihrer UV- und NMR-spektroskopischen, thermochemischen und reaktiven Eigenschaften als Vertreter einer von den Systemen mit $4n + 2$ π -Elektronen deutlich verschiedenen Verbindungsklasse erkannt wurden, liegen über monocyclisch konjugierte Systeme mit $4n$ π -Elektronen nur wenige Beobachtungen vor. Zu diesen gehören einige Studien mehrerer Arbeitskreise über Verbindungen, die mit dem Cycloheptatrien-Anion (64) isoelektronisch sind und sich von diesem cyclischen Ladungsträger durch Ersatz einer der Methingruppen durch ein Heteroatom oder eine Stickstoff-Funktion unterscheiden. Es sind dies das Oxepin (61), Thiopin (62) und Azepin (63). Keines dieser drei Heterotropilidene wurde bisher dar-

wiesen werden. Beide Systeme mit 8 π -Elektronen erwiesen sich als thermisch sehr unbeständig. Weitere Untersuchungen über Feinstruktur und Reaktivität dieser Octettsysteme sind notwendig, um Gemeinsames und Gegensätzliches im Vergleich zu den entsprechenden Tropylium-Kationen zu erkennen.



Von den drei Heterotropilidenen (61) bis (63) wurden bisher nur einige Mono-, Di- und Tribenzoderivate, einige mehrfach substituierte und durch zusätzliche Resonanzmöglichkeiten stabilisierte Abkömmlinge sowie verschiedene Dihydroderivate dargestellt [54,55]. Die vermutlich gegenüber der des heterocyclischen 7-Rings weit überlegene Sextettstabilisierung des benzoiden



Teilstücks in den von K. Dimroth und H. Freyschlag [54] untersuchten Monobenzo-heterotropilidenen (65) erlaubt nur bedingt eine Aussage über die Eigenschaften der hypothetischen monocyclischen Verbindungen (61)

[52] H. J. Dauben, jr., persönliche Mitteilung.

[53] R. Breslow u. H. W. Chang, J. Amer. chem. Soc. 84, 1484 (1962).

[54] K. Dimroth u. H. Freyschlag, Chem. Ber. 89, 2602 (1956); 90, 1623, 1628 (1957); K. Dimroth u. G. Lenke, ibid. 89, 2608 (1956); K. Dimroth u. G. Pohl, Angew. Chem. 73, 436 (1961); R. H. F. Manske u. A. E. Ledingham, J. Amer. chem. Soc. 72, 4797 (1950); F. A. L. Anet u. P. M. G. Bavin, Canad. J. Chem. 35, 1084 (1957); R. Huisgen, E. Laschuvka u. F. Bayerlein, Chem. Ber. 93, 392 (1960); R. Huisgen, E. Laschuvka, J. Ugi u. A. Kammermeier, Liebigs Ann. Chem. 630, 128 (1960); E. D. Bergmann u. M. Rabinovitz, J. org. Chemistry 25, 827 (1960); G. Westö, Acta chem. scand. 13, 604 (1959).

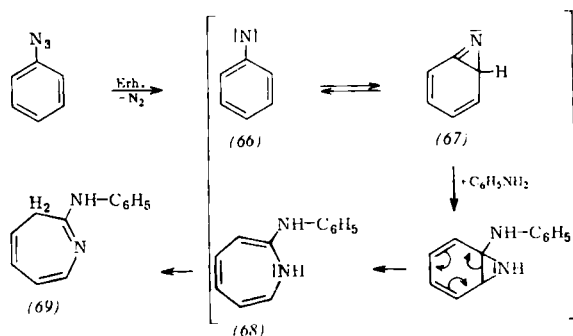
[55] R. Huisgen, D. Vossius u. M. Appl, Chem. Ber. 91, 1 (1958); R. Huisgen u. M. Appl, ibid. 91, 12 (1958); M. Appl u. R. Huisgen, ibid. 92, 2961 (1959).

[50] E. Sturm, unveröffentlichte Versuche.

[51] A. Etienne u. A. LeBerre, C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 242, 1453 (1956); O. Chalvet u. J. Peltier, Bull. Soc. chim. France 1956, 1667.

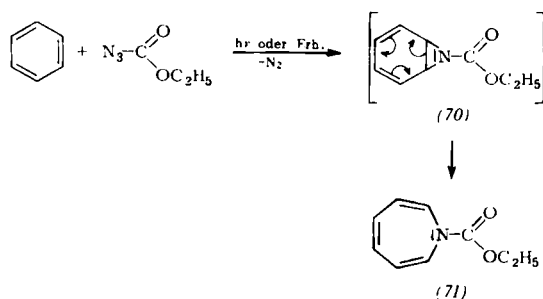
bis (63) auf Grund des chemischen und physikalischen Verhaltens der bicyclischen Derivate (65).

Größeres Gewicht hingegen kommt in diesem Zusammenhang Untersuchungen von *R. Huisgen* et al. [55] zu. Bei der Thermolyse von Phenylazid in Anilin erhielten diese ein monocyclisches Isomeres des Azepins, das cyclische Amidin oder Azatropiliden-Derivat (69) [*]. Nach Befunden dieser Autoren geht dabei vermutlich das aus dem Arylazid durch Stickstoff-Eliminierung als



reaktive Zwischenstufe resultierende Arylnitren (66) in einer Gleichgewichtsreaktion in ein ebenfalls hochreaktives bicyclisches Azirin (67) über, das dann durch Addition eines Moleküls Anilin und nachfolgenden Übergang in den valenzisomeren 7-Ring eine erste, jedoch noch unvollkommene Stabilisierung zum NH-Azepin (68) erfährt. Dieses lagert sich rasch in seine durch Amidinresonanz energetisch begünstigte tautomere Form (69) um.

Eine kürzlich in unserem Laboratorium gefundene Synthese [56] eines einfachen Azepin-Derivates und ein Studium dessen Eigenschaften geben eine Antwort auf die Frage nach dem „aromatischen Charakter“ dieses Octettsystems. Durch eine der Buchner-Reaktion [57] analoge Ringerweiterung des Benzols mit Azidoameisensäureester – sowohl photochemisch als auch thermisch – läßt sich der Azepin-N-carbonsäureäthylester (71), vermutlich über die Zwischenstufe seines Valenzisomeren, des Aziridins (70), leicht bereiten.



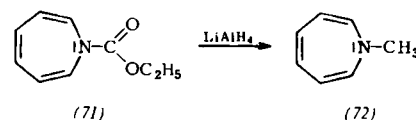
Das NMR-Spektrum dieses Heterocyclus mit dem Multiplett der 6-Ringprotonen im Frequenzbereich von 4 bis 4,7 τ erlaubt es, verglichen mit dem seines Homologen, des Pyrrol-N-carbonsäureäthylesters (Signale der

[*] Nach neueren Untersuchungen kommt (69) entgegen früheren Angaben die Konstitution eines 2-Anilino-3-H-azepins zu (persönliche Mitteilung von Herrn Prof. *R. Huisgen*).

[56] *K. Hafner* u. *C. König*, *Angew. Chem.* 75, 89 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 96 (1963).

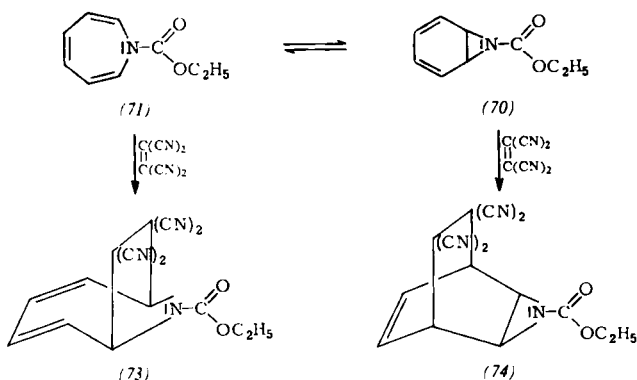
[57] *E. Buchner* u. *Th. Curtius*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 18, 2377 (1885); vgl. auch *G. O. Schenck* u. *H. Ziegler*, *Liebigs Ann. Chem.* 584, 221 (1953).

Ringprotonen bei 3,0 und 4,0 τ), auf eine gewisse, in ihrem Ausmaß noch nicht näher bestimmte, π -Elektronen-delokalisierung (Ringstrom) zu schließen und läßt erneut den nur graduellen, nicht aber prinzipiellen Unterschied zwischen Systemen mit $4n+2$ und $4n$ π -Elektronen erkennen. Gleichzeitig verleiht aber auch die Urethan-Resonanz diesem System eine Stabilität. Dies lehrt die thermische Unbeständigkeit des durch Reduktion mit Lithiumalanat aus dem Azepin-Derivat (71) zugänglichen N-Methyl-azepins (72), in dem das cyclische System mit 8 π -Elektronen keine Stabilisierung durch funktionelle Gruppen erfährt.

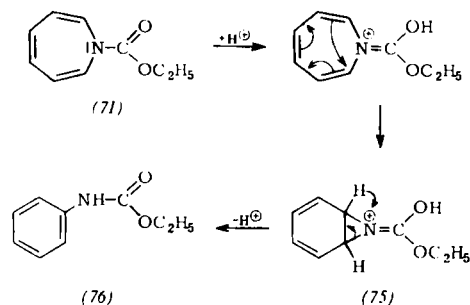


Das strukturlose UV-Spektrum dieses Vinylogens des N-Methyl-pyrrols gleicht dem des 5-gliedrigen, durch ein π -Elektronensextett stabilisierten Homologen und ist, entsprechend der Verlängerung des konjugierten Systems, um ca. 30 m μ bathochrom verschoben [58].

Im Gegensatz zu den 7-gliedrigen carbocyclischen Sextettsystemen reagiert der Azepin-N-carbonsäureäthylester (71) mit Dienophilen rasch unter Adduktbildung. Dem mit Tetracyanäthylen gewonnenen Produkt [58] kommt nach bisherigen Befunden die Konstitution eines 1,6-Additionsproduktes (73) zu und nicht die des gleichfalls



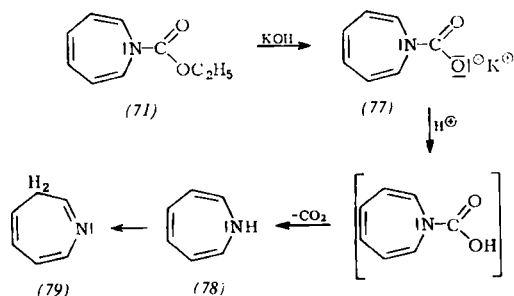
denkbaren, aus einem mobilen Gleichgewicht der beiden valenzisomeren Formen (70) und (71) hervorgehenden tricyclischen Diels-Alder-Adduktes (74), dessen Bildung in der gleichartigen Reaktion des Tropilidens [59] seine Parallele finden würde. Die energetische Unterlegenheit des π -Elektronenoctetts gegenüber dem benzoiden π -



[58] *K. Hafner* u. *G. Schneider*, unveröffentlichte Versuche.

[59] *K. Alder* u. *G. Jacobs*, *Chem. Ber.* 86, 1528 (1953); *K. Alder*, *K. Kaiser* u. *M. Schumacher*, *Liebigs Ann. Chem.* 602, 80 (1957); vgl. auch *E. Vogel*, *Angew. Chem.* 74, 829 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 1 (1963).

Elektronensextett findet in der Reaktion des Azepin-N-carbonsäureäthylesters (71) mit Protonensäuren eine Bestätigung. Diese führt rasch zum N-Phenyl-urethan (76), wobei vermutlich nach primärer Sauerstoffprotonierung die Aziridin-Zwischenstufe (75) durchlaufen wird, aus der dann unter bedeutendem Gewinn an Resonanzenergie das benzoide System irreversibel gebildet wird [60].



Die alkalische Verseifung des Azepin-Derivats (71) eröffnet einen Weg zum NH-Azepin (78) selbst. Das primär entstehende Alkalisalz der Carbaminsäure (77) decarboxyliert leicht unter dem Einfluß verdünnter Säuren. Das sich hierbei bildende, thermisch sehr unbeständige, bisher nur in Lösung erhaltene Azepin (78)

[60] K. Hafner u. D. Zinser, unveröffentlichte Versuche.

gleich, wie auch sein N-Methyl-Derivat, spektroskopisch dem Pyrrol. Seiner Bildung folgt rasch eine Umlagerung, vermutlich in das tautomere 2-Azatropiliden (79) [61], eine Stabilisierung wie im Falle der Darstellung des Wolff-Huisgenschen Azepin-Derivates (69) [55], die dort allerdings von dem mit der Ausbildung des Amidinsystems verbundenen Gewinn an Resonanz profitiert. Hier dagegen dürfte möglicherweise die treibende Kraft für den Übergang des 8 π -Elektronen enthaltenden doppelten Enamins in das Azatriensystem in der Umhybridisierung des Stickstoffs und dessen Einbeziehung in die Konjugation zu suchen sein.

Mein aufrichtiger Dank gilt meinen an diesen Arbeiten beteiligten Mitarbeitern, den Herren und Damen Dr. K. F. Bangert, Dr. M. Danielisz, W. aus der Fünten, W. Klinner, Dr. C. König, Dr. H. Patzelt, Dr. H. Pelster, Dr. H. Riedel, H. Schaum, Dr. G. Schneider, Dr. J. Schneider, Dr. A. Stephan, E. Sturm, Dr. H. Weldes, M. Woschée und D. Zinser. Herrn Prof. Ziegler, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Badischen Anilin- und Sodafabrik und der Degussa danke ich für die großzügige Unterstützung unserer Untersuchungen.

Eingegangen am 17. September 1963 [A 339]

[61] K. Hafner u. W. aus der Fünten, unveröffentlichte Versuche.

Zum Verlauf der Willgerodt-Kindler-Reaktion bei Aryl-alkylketonen [*]

VON PROF. DR. F. ASINGER, DR. WOLFGANG SCHÄFER, DR. K. HALCOUR,
DIPL.-CHEM. A. SAUS UND DIPL.-CHEM. H. TRIEM

INSTITUT FÜR TECHNISCHE CHEMIE
DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE AACHEN

Herrn Prof. Dr. Karl Ziegler zum 65. Geburtstag in Verehrung gewidmet

Bei Raumtemperatur lassen sich Ketone mit Schwefel und NH₃ oder Aminen umsetzen, wobei je nach Wahl der Reaktionspartner und -bedingungen Δ^3 -Thiazoline, 5-Alkyliden- Δ^3 -thiazoline, Δ^3 -Imidazolin-5-thione, Hexathiacycloheptan-Derivate, α,α' -Dioxodisulfide, Bis-[1-phenylalk-1-yl]-disulfide oder Thioncarbonsäureamide entstehen. Es wurde erkannt, daß die Bildung dieser vielen Verbindungstypen letztlich auf primär ablaufende Thiolierungen und geminale Dithiolierungen zurückgeführt werden kann, die in Kombination mit ihrer Umkehrung (Entschwefelung) und der Annahme eines Thioerduktion-Gleichgewichts eine neue Interpretation des Verlaufs der Willgerodt-Kindler-Reaktion bei Aryl-alkylketonen gestatten.

Einleitung

Die Willgerodt-Reaktion [3–9] im engeren Sinne besteht in der Umsetzung von Aryl-alkylketonen mit wäßriger Ammoniumpolysulfid-Lösung bei ca. 200 °C im Einschlußrohr. Sie führt ohne Skelettumlagerung zu ω -

[*] In Vorbereitung ist eine Übersicht (Fortsetzung von [1]), in der u. a. die in dieser Arbeit besprochenen neuen Verbindungen ausführlicher behandelt werden. Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung [2] veranlaßt uns zur Bekanntgabe unserer Vorstellungen vom Verlauf der Willgerodt-Kindler-Reaktion.

Carbonsäureamiden und ω -Carbonsäuren gleicher Kettenlänge, d. h. sie ist gekennzeichnet durch Reduktion der Oxo- zur Methylengruppe, verbunden mit einer oxydativen Veränderung am Ende der Alkylkette (Redox-Amidierung [10]):

[1] F. Asinger u. M. Thiel, Angew. Chem. 70, 667 (1958).

[2] K. F. Funk u. R. Mayer, J. prakt. Chem., 4. Reihe, 21 (293), 65 (1963).

[3] C. Willgerodt, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 2467 (1887).

[4] C. Willgerodt, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 534 (1888).

[5] C. Willgerodt, J. prakt. Chem. 80 (2), 183 (1909).