

spielen. So fanden *Lüttringhaus* und *Ambros* [42] bei der alkalischen Chlorbenzolhydrolyse zu Phenol die Nebenprodukte wie o- und p-Hydroxy-biphenyl wieder, die auch bei Einwirkung von Phenylnatrium auf Diphenyläther entstehen [43]. Untersuchungen von *Bottini* und *Roberts* [44] am alkalisch hydrolysierten [$1-^{14}\text{C}$]-Chlorbenzol zeigen durch die Verteilung der Hydroxygruppen am Aromaten die kurzlebige Zwischenstufe des Dehydrobenzols auf.

In die gleiche Richtung weist u.a. die überwiegende Resorcin-Bildung in der Alkalischmelze der m- und p-Benzolhalogen-sulfonate [45]. *Kekulé*, der dieses Prinzip

[42] A. Lüttringhaus u. D. Ambros, Chem. Ber. 89, 463 (1956).

[43] A. Lüttringhaus u. K. Schubert, Naturwissenschaften 42, 17 (1955); A. Lüttringhaus u. H. Schuster, Angew. Chem. 70, 438 (1958).

[44] A. T. Bottini u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 79, 1458 (1957).

[45] H. Limprecht, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1349 (1874).

der Phenolerzeugung bereits 1864 entdeckt hatte [46], äußerte bereits Zweifel an der Strukturerhaltung bei dieser Operation.

Die reizvolle Frage, die in diesem Zusammenhang zu stellen wäre, ob man bei konsequenter Anwendung seiner Strukturlehre nicht schon früher auf Dehydrobenzol hätte stoßen können, ist wohl zu verneinen, da zwar das Vokabular vorgegeben, aber die Grammatik für die neue Sprache noch nicht genügend durchgebildet war. Hierzu zitiere ich abschließend *Kekulé*s Worte anlässlich des 25-jährigen Jubiläums der Benzoltheorie [47]:

„Wir alle stehen auf den Schultern unserer Vorgänger; ist es da auffallend, daß wir eine weitere Aussicht haben als sie?“

Eingegangen am 13. Mai 1965 [A 457]

[46] A. Kekulé, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 64, 753 (1864); Z. Chem. 1867, 300.

[47] R. Anschütz: August Kekulé. Verlag Chemie, Berlin 1929, Bd. I, S. 624.

Valenzisomere aromatischer Systeme

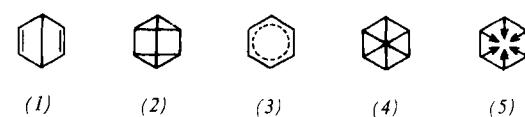
VON PROF. DR. E. E. VAN TAMELEN

DEPARTMENT OF CHEMISTRY, STANFORD UNIVERSITY, STANFORD, CALIFORNIA (USA)

Zur Klassifizierung von Valenzisomeren wird das Präfix κ^n vorgeschlagen, wobei n den Unterschied der Ringzahl oder der Anzahl π -Bindungen bedeutet. Zur κ^1 -Reihe gehören z.B. Dewar-Benzol und 9,10-Dihydronaphthalin, die auf Grund geometrischer und stereo-elektronischer Überlegungen synthetisiert werden konnten. Benzvalen und Prismen sind Vertreter der κ^2 - bzw. κ^3 -Reihe.

I. Einleitung

Vor etwa hundert Jahren, in der Anfangszeit der organischen Strukturchemie, beschäftigte die Gründer dieser Theorie vor allem das Benzol und seine Derivate. Noch während des 19. Jahrhunderts wurden mehrere Alternativen (1)–(5) zur Kekulé-Formel vorgeschlagen, von denen die meisten in der modernen Theorie aromatischer



Verbindungen kaum eine Bedeutung haben und nur noch aus Pietät erwähnt werden. Lediglich die Struktur des „Dewar-Benzols“ (1), nach Sir James Dewar benannt, der sie als weniger wahrscheinliche Alternative zur Kekulé-Struktur formulierte [1], spielte als Grenzform geringeren Gewichtes in der Beschreibung des Benzols nach der Valenztheorie eine Rolle [2]. Es ist

[1] (a) C. K. Ingold, J. chem. Soc. (London) 121, 1133 (1922); (b) W. Baker, Chem. Britain 1, 191 (1965).

[2] G. Wheland: Advanced Organic Chemistry. Wiley, New York 1960, S. 117–118.

aber seit langem bekannt, daß die Strukturen (1) und (2) in ihrer nicht-ebenen Form physikalische Bedeutung haben und als „Valenzisomere“ des Benzols existenzfähig sein sollten. Trotz dieser einfachen und theoretisch vernünftigen Überlegung hat man die Isolierung solcher Isomere jahrelang nicht ernsthaft in Erwägung gezogen, sondern vermutete, daß sie zu instabil wären, als daß sie sich mit gewöhnlichen Mitteln handhaben ließen. Erst kürzlich sind Valenzisomere der bekannten aromatischen Verbindungen synthetisiert und identifiziert worden, und man hat gelernt, daß es sich um Substanzen von brauchbarer Stabilität handelt.

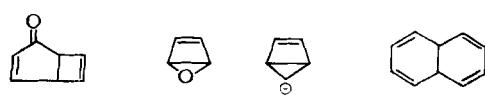
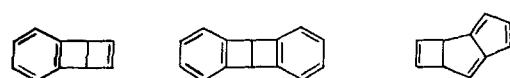
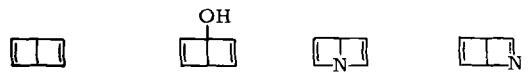
II. Klassifizierung und Nomenklatur

Es lassen sich viele Typen von Valenzisomeren aromatischer Systeme mit $4n + 2$ π -Elektronen denken, und die Zahl der möglichen Individuen ist nahezu unbegrenzt. Ein System der Klassifizierung ist daher vonnöten.

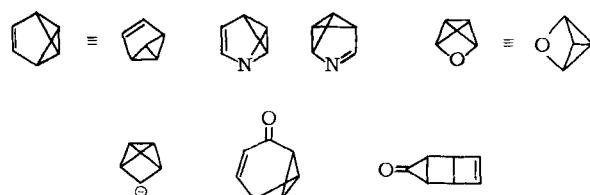
Da aromatische Systeme stets π -Elektronen enthalten, könnte man ihre Valenzisomere durch die Zahl der π -Elektronen beschreiben. „Dewar-Benzol“ wäre dann ein Isomer mit $4n$ π -Elektronen. Viele aromatische Verbindungen enthalten aber als integrierenden Bestandteil des aromatischen Bindungssystems Elektronenpaare an Heteroatomen, die im nichtaromatischen Valenzisomer nicht-bindend sind. Ein Beispiel ist das „Dewar-Furan“. In der gleichen „Reihe“ (d. h. hier in der Reihe der Valenzisomere mit Dewar-Struktur) kann die Zahl der π -Elektronen also variieren: Dewar-Benzol enthält 4 π -Elektronen, Dewar-Furan nur 2.

Alle Typen von Valenzisomeren lassen sich aber auf einen Nenner bringen, wenn man die Unterschiede in der Zahl der Ringe, der π -Elektronen oder der formalen Einfachbindungen betrachtet. Wir schlagen daher vor, zur Klassifizierung von Valenzisomeren das Präfix x^n zu verwenden [3], wobei $n = \Delta \text{Ringzahl}$ oder $\Delta \pi\text{-Bindungen}$ ist. Beispiele sind im Schema 1 zusammengestellt [4]. Aromatische Verbindungen wären dann x^{-n} . Valenzisomere ihrer nicht-aromatischen Partner.

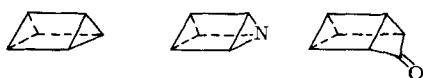
A. x^1 -Reihe



B. κ^2 -Reihe



C. κ^3 -Reihe



Schema 1. Valenzisomere von Systemen mit $4n + 2$ π -Elektronen.

Die folgende Übersicht beschränkt sich im wesentlichen auf die x^1 -Typen, da Verbindungen der x^2 - und x^3 -Reihen mit einer Ausnahme [5] noch nicht isoliert wurden.

[3] $\chi\nu\chi\lambda\sigma$ = Ring oder Kreis.

[4] Die Tatsache, daß eine Verbindung in diesem Schema enthalten ist, besagt nichts über ihre Lebensdauer oder ihre Isolierbarkeit.

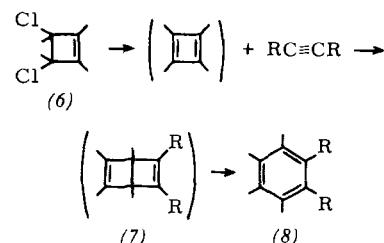
[5] H. G. Viehe, R. Merényi, J. F. M. Oth, J. R. Senders u. P. Vangelage, Angew. Chem. 76, 922 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 755 (1964); vgl. H. G. Viehe, Angew. Chem. 77, 768 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, Nr. 9 (1965).

III. α^1 -Valenzisomere aromatischer Systeme mit 6 π -Elektronen

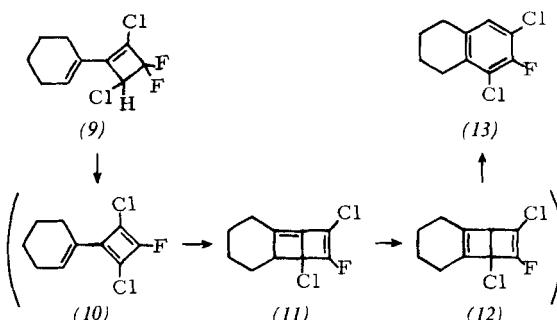
A. Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-diene (Dewar-Benzole)

1. Dewar-Benzole als Zwischenstufen

Anfang der sechziger Jahre wurden gelegentlich α^1 -Valenzisomere aromatischer Systeme als instabile Zwischenstufen bei ungewöhnlich verlaufenden Umwandlungen angenommen. So erhält man beispielsweise bei der Behandlung von 3,4-Dichlor-1,2,3,4-tetramethylcyclobuten (6) mit metallischem Zink in Gegenwart von 2-Butin oder Acetylendicarbonsäurediäthylester das Benzolderivat (8), vermutlich über das unbeständige Dewar-Benzol (7) [6].



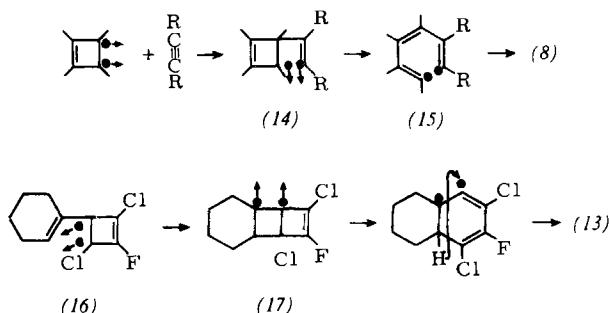
Ähnlich führt die durch Triäthylamin induzierte Eliminierung von Fluorwasserstoff aus dem Cyclohexenylcyclobuten (9) zur Bildung des Tetralinderivates (13). Hier wurden die Verbindungen (10)–(12) als Zwischenstufen angenommen [7].



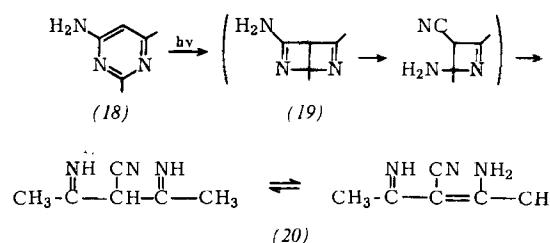
In beiden Fällen soll ein Dewar-Benzol aus einem Cyclobutadien hervorgehen. Letzteres würde im Grundzustand vermutlich als Triplet existieren und auch als solches reagieren. Der Grundzustand „Dewar-Benzol“ könnte sich dann nicht direkt bilden. Nachdem die Reaktion mit dem Cyclobutadien in Gang gekommen ist, bliebe also genügend Zeit für andere Prozesse, z. B. (14) \rightarrow (15) oder (16) \rightarrow (17), so daß ein Dewar-Benzol nicht notwendig Zwischenstufe sein müßte. Andererseits könnte ein Dewar-Benzol im Triplettzustand an der Reaktion beteiligt sein, das infolge seines höheren Energieinhaltes schließlich in das beobachtete aromatische Produkt übergehen würde, ohne den Grundzustand „Dewar-Benzol“ zu durchlaufen.

[6] C. E. Berkoff, R. C. Cookson, J. Hudec u. R. O. Williams
Proc. chem. Soc. (London) 1961, 312.

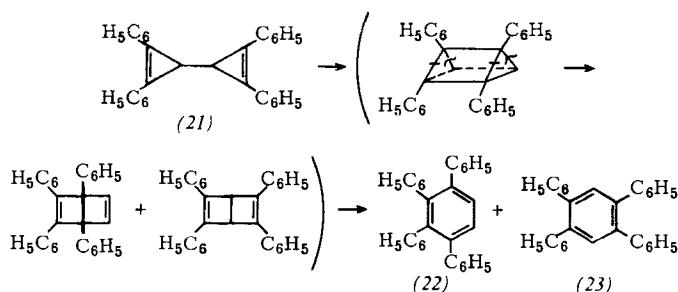
[7] C. M. Sharts u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 83, 871 (1961).



In der heterocyclischen Reihe beginnt möglicherweise die photochemische Umwandlung von 4-Amino-2,6-dimethylpyrimidin (18) in 2-Amino-3-cyanpent-2-en-4-imin (20) mit der licht-induzierten Bildung eines „Dewar-Pyrimidins“ (19) [8].



Schließlich hat *Breslow* [9] vermutet, daß bei der Isomerisierung von Tetraphenyldicyclopropenyl (21) zu den Tetraphenylbenzolen (22) und (23) intermediär Derivate des Dewar-Benzols und des Prismans auftreten.



In all diesen Fällen wurde eine Dewar-Struktur zur Deutung des Reaktionsverlaufes nur angenommen. Weder wurde ein Molekül dieser Struktur isoliert noch wurde versucht, sein intermediäres Auftreten zu beweisen.

2. Synthese und Eigenschaften von Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dienen (Dewar-Benzolen)

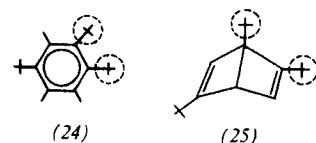
Als wir 1960 die Synthese eines Dewar-Benzols erwogen, ließ sich die für ein solches Molekül zu erwartende Stabilität kaum abschätzen. Wir versuchten daher zunächst, eines der vermutlich stabileren Derivate darzustellen, und begannen gleichzeitig mit Versuchen zur Synthese

[8] K. L. Wierzchowski, D. Shugar u. A. R. Katritzky, J. Amer. chem. Soc. 85, 827 (1963).

[9] R. Breslow in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Interscience, New York-London 1963, Teil I, S. 243–245.

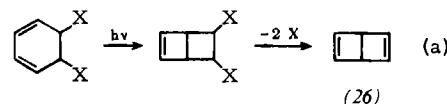
des Grundkohlenwasserstoffs Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien.

Ein stabiles Derivat des Dewar-Benzols erhielten wir erstmals bei der Bestrahlung des 1,2,4-Tri-tert.-butylbenzols (24). Wir wählten diese Verbindung, weil die starke sterische Wechselwirkung zwischen den voluminösen 1,2-ständigen tert.-Butylgruppen die nicht-ebene Dewar-Form (25), in der diese Gruppen räumlich weiter voneinander entfernt sind, gegenüber der aromatischen Form (24) stabilisieren sollte. Ultraviolette Strahlung erwies sich als geeignete Energiequelle für die beabsichtigte Umlagerung, deren Produkt, das 1,2,5-Tri-tert.-butylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (25), bei Raumtemperatur vollkommen beständig ist. Die Struktur dieser

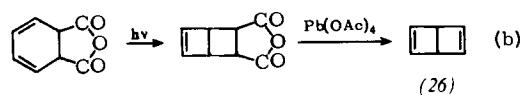


Verbindung wurde vor allem mit Hilfe spektroskopischer Methoden ermittelt. Erhitzt man die Substanz 15 Minuten auf 200 °C, so erhält man (allerdings unvollständig) das 1,2,4-Tri-tert.-butylbenzol zurück. Diese 1962 veröffentlichten Ergebnisse [10] zeigten zum ersten Male die Existenz eines nicht-ebenen Dewar-Benzols und eröffneten – zusammen mit der Synthese der Grundverbindung – ein neues und lebensfähiges Arbeitsgebiet.

1963 wurde uns in Gestalt des zweiten und zugleich einfachsten Dewar-Benzols, der Grundverbindung C₆H₆ (26), der Lohn für jahrelange Bemühungen um die Synthese und Identifizierung dieser Substanz zuteil [11]. Schematisch lässt sich der zur Synthese benutzte Weg durch Reaktion (a) beschreiben.



Dabei schienen uns vor allem zwei Gesichtspunkte wichtig: Auf Grund geometrischer und stereoelektronischer (siehe unten) Überlegungen galt in der letzten Zwischenstufe ein Cyclobuten-Ring als wünschenswert, da er einen gewissen Schutz gegen die Bildung gewöhnlichen Benzols im letzten Schritt bieten sollte. Sodann mußten für diesen Schritt die mildesten Bedingungen (Temperatur, pH-Wert, Reagens) gefunden werden. Auf diese Weise kamen wir schließlich zu Reaktion (b).



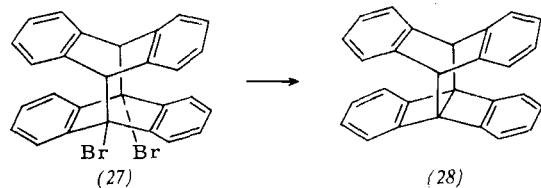
Unsubstituiertes Dewar-Benzol (26) kann in der Gasphase chromatographiert werden und läßt sich in Pyridin unterhalb 0 °C mehrere Monate aufbewahren. Bei Raum-

[10] E. E. van Tamelen u. S. P. Pappas, J. Amer. chem. Soc. 84, 3789 (1962).

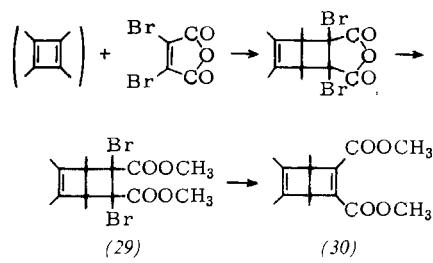
[11] E. E. van Tamelen u. S. P. Pappas, Abstracts, 18th National Organic Symposium, Columbus, Ohio, USA, Juni 1963; J. Amer. chem. Soc. 85, 3297 (1963).

temperatur hat es in Pyridin eine Halbwertszeit von etwa zwei Tagen, und bei 90 °C wandelt es sich rasch und vollständig in Benzol um. Sein NMR-Spektrum enthält zwei Signale, ein Triplet bei 3,45 τ und ein Quintuplett bei 6,16 τ (in Pyridin bei 60 MHz), deren Flächenverhältnis 2:1 beträgt. Bei der Reduktion mit Diimin [11a] erhält man Bicyclo[2.2.0]hexan.

Im folgenden Jahr berichteten andere Laboratorien über vier weitere Dewar-Benzole. Applequist und Searle [12] erhielten bei der Enthalogenierung des Anthracen-Dimeren (27) eine als (28) formulierte Verbindung. Diese Substanz ist nur formal als ein Dewar-Benzol zu betrachten, da die ungesättigten „Kanten“ zugleich Bestandteile zweier Benzolringe sind und da eine Umwandlung in ein echtes Benzol-Derivat aus geometrischen Gründen unmöglich ist.

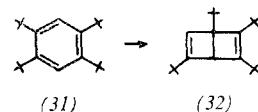


Criegee und Zanker [13] modifizierten das Reaktionsschema (a) und berichteten über die Bildung von Dewar-Phthalsäuredimethylester (30) bei der Enthalogenierung des Esters (29) mit Zink/Kupfer. Der Ester wurde aus einem Addukt von Dibrommaleinsäure-anhydrid an Tetramethylcyclobutadien gewonnen. Das Produkt (30) der Enthalogenierungsreaktion ist eine feste, bei 32 bis 33 °C schmelzende Substanz, die sich bei 130 °C quantitativ in Tetramethylphthalsäure-dimethylester umwandelt. Cookson et al. [6] versuchten, das Produkt (30) auf



einem anderen Weg zu synthetisieren, hatten aber keinen Erfolg. Da die Verbindung unter den von ihnen angewendeten Bedingungen offenbar stabil ist, scheint es, daß sie sich in ihrem System gar nicht gebildet hat.

Arnett und Bollinger [14] beschrieben Ende 1964 eine interessante Variante (siehe Abschnitt 3) der Bestrahlung von 1,2,4-Tri-tert.-butylbenzol, nämlich die licht-indu-



[11a] Übersicht: S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Angew. Chem. 77, 368 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 271 (1965).

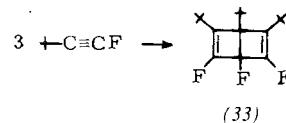
[12] D. E. Applequist u. R. Searle, J. Amer. chem. Soc. 86, 1389 (1964).

[13] R. Criegee u. F. Zanker, Angew. Chem. 76, 716 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 695 (1964).

[14] E. M. Arnett u. J. M. Bollinger, Tetrahedron Letters 1964, 3803.

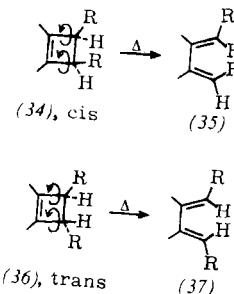
zierte Umwandlung von 1,2,4,5-Tetra-tert.-butylbenzol (31) in Dewar-1,2,3,5-Tetra-tert.-butylbenzol (32).

Schließlich berichteten Viehe und Mitarbeiter [5] kürzlich über die bemerkenswerte Trimerisierung des tert.-Butylfluoracetylens, bei der neben einem echten benzoischen Trimer ein Dewar-Benzol (33), und ein π^2 -Isomer („Benzvalen“) entstehen.



Eine bei der Photolyse des 2-Amino-5-chlorpyrimidins entstehende Verbindung, die zunächst als Dewar-Pyridin beschrieben worden war [15a], erwies sich später als normales Dimer [15b].

Da Synthese und Isolierung des Dewar-Benzols und seiner Derivate auf Überraschung [16] und sogar Zweifel [17] stießen, sei einiges über die Ursachen der Stabilität dieser Verbindungen gesagt. Thermodynamisch besteht infolge der Spannungen im Dewar-Benzol und der Resonanzstabilisierung des normalen Benzols zwischen beiden im Grundzustand ein erheblicher Energieunterschied. Morphologisch ist der Unterschied zwischen Benzol und Bicyclohexadien so gering, daß die Entropiedifferenz bei der Isomerisierung kaum ins Gewicht fallen sollte. Wären andere Faktoren nicht im Spiel, so müßte die Energiekurve vom Dewar-Benzol zum Benzol überwiegend bergab laufen. Was erklärt dann die Stabilität des Dewar-Benzols? Um diese Frage zu beantworten, betrachten wir die Bindungsrehybridisierung und die stereoelektronischen Faktoren bei der thermisch induzierten Ringöffnung eines Cyclobutens zum 1,3-Dien [20–22]. Falls keine ungewöhnliche Behinderung auftritt, verhalten sich cis- und trans-3,4-disubstituierte Cyclobutene beim Erhitzen stereochemisch einheitlich [18, 19], d.h. aus jedem entsteht nur ein geometrisches Isomer des Dien: (34) $\xrightarrow{\Delta}$ (35) bzw. (36) $\xrightarrow{\Delta}$ (37).



[15a] E. C. Taylor, W. W. Paudler u. I. Kuntz jr., J. Amer. chem. Soc. 83, 2967 (1961).

[15b] E. C. Taylor, R. O. Kan u. W. W. Paudler, J. Amer. chem. Soc. 83, 4484 (1961).

[16] D. Seebach, Angew. Chem. 77, 119 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 124 (1965).

[17] In persönlichen Mitteilungen an den Autor.

[18] E. Vogel, Liebigs Ann. Chem. 615, 14 (1958).

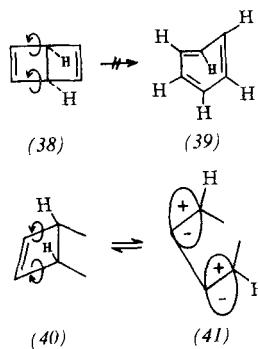
[19] R. Criegee u. K. Noll, Liebigs Ann. Chem. 627, 1 (1959).

[20] L. J. Oosterhoff, zitiert von E. Havinga u. J. L. M. A. Schlatmann, Tetrahedron 16, 151 (1961).

[21] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965).

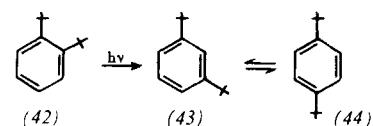
[22] H. C. Longuet-Higgins u. E. W. Abrahamson, J. Amer. chem. Soc. 87, 2045 (1965).

Beim cis-Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (38) ist diese bevorzugte (conrotierende) Ringöffnung nicht möglich, denn sie müßte zum außerordentlich gespannten cis,cis-trans-Cyclohexa-1,3,5-trien (39) führen. Bei der stereo-elektronisch weniger günstigen (disrotierenden) Art der Ringöffnung [(40) \rightarrow (41)] ist zwar das Produkt mit 6 π -Elektronen infolge der Symmetrie der Molekülorbitale stabil, aber die Energie des Übergangszustandes wächst und damit die Beständigkeit des Dewar-Benzols.

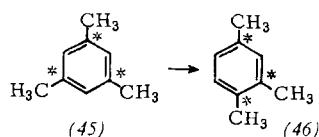


3. Valenzisomere des Benzols im angeregten Zustand

Nach der Isolierung des Tri-tert.-butyl-Dewar-Benzols untersuchten wir die UV-Bestrahlung des einfacheren o-Di-tert.-butylbenzols (42) [23]. Hier ließ sich kein Derivat des Dewar-Benzols isolieren. Vielmehr entstanden m- und p-Di-tert.-butylbenzol, (42) und (44), die sich im Verhältnis m:p = 42:58 im photochemischen Gleichgewicht befanden [24]. 1964 hatten Wilzbach und Kaplan [25] die lichtinduzierte Isomerisierung von noch



einfacheren o-, m- und p-Dialkylbenzolen beschrieben. Weder sie noch wir konnten bei der Isomerisierung eine „kreuzweise“ Alkylierung entdecken, d.h. die Wanderung der Alkylsubstituenten als freie Radikale war weniger wahrscheinlich als irgendeine Isomerisierung des ganzen Ringes [23]. Kürzlich ließ sich nun zeigen [26], daß bei der Isomerisierung von $[1,3,5-^{14}\text{C}_3]\text{-Mesitylen}$ (45) zum 1,2,4-Trimethylbenzol (46) die Methylgrup-



[23] K. Kirk, Ph.D.Thesis, University of Wisconsin, 1963. Erstmals vorgetragen in einer American-Swiss Foundation Lecture in Zürich am 8. Mai 1964.

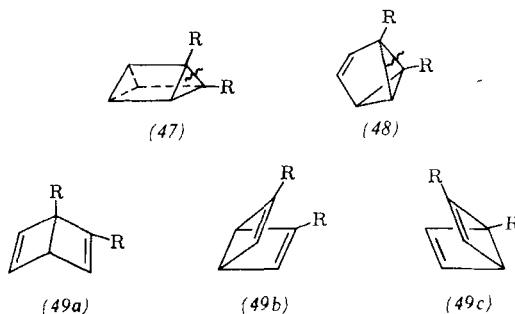
[24] Nachdem A. W. Burgstahler u. P.-L. Chien durch eine persönliche Mitteilung von unseren Ergebnissen erfahren hatten, veröffentlichten sie ihre unabhängig gemachten Beobachtungen in J. Amer. chem. Soc. 86, 2940 (1964).

[25] K. E. Wilzbach u. L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc. 86, 2307 (1964).

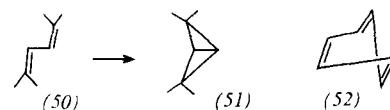
[26] L. Kaplan, K. E. Wilzbach, W. G. Brown u. S. S. Yang, J. Amer. chem. Soc. 87, 675 (1965).

pen tatsächlich mit den markierten C-Atomen des Ringes verknüpft bleiben.

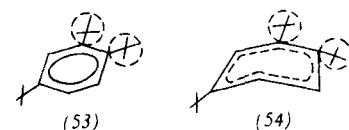
Daraus kann man schließen, daß bei der Isomerisierung ein Prismen (47), ein Benzvalen (48) oder eine Serie äquivalenter, miteinander im Gleichgewicht stehender Dewar-Benzole (49a)–(49c) auftreten. Jedes dieser Valenzisomere würde eine Aufeinanderfolge bindungslösender und bindungsschließender Schritte ermöglichen, deren Ergebnis die beobachtete Isomerisierung in der Verteilung der Alkylsubstituenten wäre.



Da die lichtinduzierte Isomerisierung eines 1,3-Diens zum Bicyclobutan (51) von der Konformation des Ausgangsmaterials im Grundzustand (50) abhängt [27, 28], ist die Bildung eines Benzvalens (48) weniger wahrscheinlich, denn das Ausgangsmaterial müßte dann im Grundzustand die Konformation eines stark verdrehten „Benzol“-Ringes (52) haben.



o-Di-tert.-butylbenzole sind wahrscheinlich nicht völlig eben (53), sondern etwas gewellt (54) [29], was zu einer verminderten Überlappung der π -Orbitale führen muß. Damit ist die Voraussetzung zur leichten Bildung eines



angeregten Zustandes mit gleicher Geometrie wie (54) gegeben, der dann mit geringen geometrischen Veränderungen zum Dewar-Benzol rehybridisieren kann. Dieses entsteht entweder in einem angeregten Zustand oder lediglich in einem Zustand erhöhter Schwingungsenergie, und schließlich bildet sich daraus Dewar-Benzol im Grundzustand. Diesem bleibt -- wie oben dargelegt -- die stereoelektronisch bevorzugte conrotierende Isomerisierung [21] zum aromatischen System verwehrt. Die UV-Strahlung, die zu seiner Bildung führte, kann es nicht in größerem Maße absorbieren -- also überlebt es. Der Ringschluß eines angeregten Dewar-Benzols zum Prisman bleibt zu erwägen.

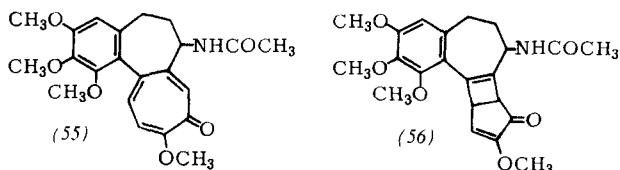
[27] R. Srinivasan, J. Amer. chem. Soc. 85, 4045 (1963).

[28] W. G. Dauben u. F. G. Willey, Tetrahedron Letters 1962, 893.

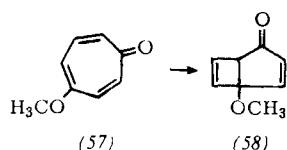
[29] C. Hoogzand u. W. Hübel, Tetrahedron Letters 1961, 637.

B. Andere χ^1 -Valenzisomere von Systemen mit 6 π -Elektronen

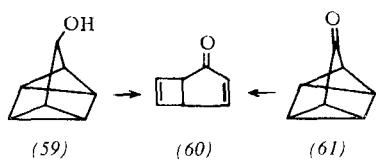
Auf Grund eingehender chemischer Untersuchungen konnte *Forbes* 1955 für die monomeren Lumicolchicine, die schon vor Jahren nach der Bestrahlung des Naturstoffes (55) erhalten worden waren, die Struktur (56) vorschlagen [30].



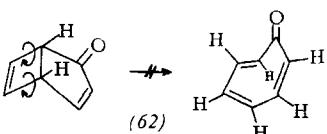
Spätere Arbeiten [31, 32], in denen auch die Stereochemie dieser Verbindungen studiert wurde, bestätigten diese Struktur. In Analogie zur Umlagerung (55) → (56) steht die Bildung des bicyclischen Ketons (58) bei der photo-chemischen Isomerisierung des γ -Tropolon-methyl-äthers (57) [33].



1965 wurde berichtet, daß das einfache Bicycloheptadienon (60) entweder aus (59) unter den Bedingungen einer Oppenauer-Oxydation oder aus (61) unter der Einwirkung von Aluminiumoxyd entsteht [34].

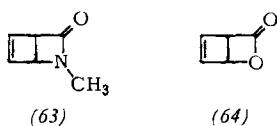


Alle diese Verbindungen sind Valenzisomere des Tropions, das zu den Aromaten mit $4n+2 \pi$ -Elektronen gehört. Sie sind bemerkenswert beständig, die Umwandlung in die monocyclische Grundverbindung gelingt erst in der Nähe von 350°C . Wie beim Dewar-Benzol lässt sich diese Stabilität durch eine Behinderung der stereo-elektronisch günstigen conrotierenden Isomerisierung (62) zum trans,cis-1,3-Dien erklären.



- [30] E. J. Forbes, *J. chem. Soc. (London)* 1955, 3864.
- [31] P. D. Gardner, R. L. Brandon u. G. R. Haynes, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 6334 (1957).
- [32] O. L. Chapman, H. G. Smith u. R. W. King, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 803 (1963).
- [33] O. L. Chapman u. D. J. Pasto, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 6685 (1958); 82, 3642 (1960).
- [34] P. R. Story u. S. R. Fahrenholz, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 1623 (1965).

Ähnlich bilden N-Methylpyridon und α -Pyron bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in Lösung die relativ beständigen Valenzisomere (63) und (64) [35].



IV. α^1 -Valenzisomere von aromatischen Systemen mit 10 π -Elektronen

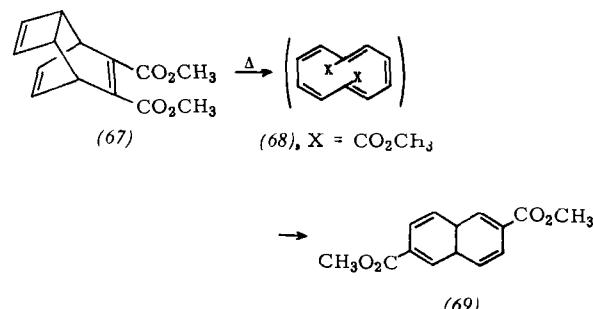
A. 9,10-Dihydronaphthaline

1. Frühere Beobachtungen

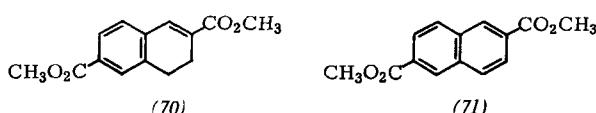
1956 wies Prelog auf die strukturelle Beziehung zwischen dem Cyclodecapentaen (65) und dem 9,10-Dihydro-naphthalin (66) hin [36, 37]. Beide Verbindungen waren damals noch unbekannt.



Etwas später beschrieben Nenitzescu et al. [38] die angebliche Isolierung des Dimethoxycarbonyl-9,10-dihydronaphthalins (69), das sich bei der Pyrolyse des Adduktes (67) aus Cyclooctatetraen und Acetylendicarbonsäure-dimethylester über das isomere Cyclodecapentaen (68) gebildet haben sollte.

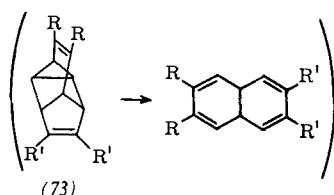
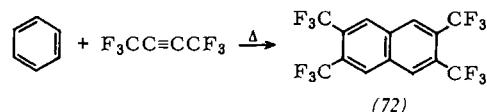


Untersuchungen in anderen Laboratorien [39,40] ergaben indessen, daß die von Nenitzescu isolierte Verbindung in Wirklichkeit 3,4-Dihydronaphthalin-2,6-dicarbonsäure-dimethylester (70) war. Ob diese Substanz oder der gleichzeitig gebildete Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-dimethylester (71) auf dem Weg über ein 9,10-Dihydronaphthalin oder ein Cyclodecapentaen entsteht, blieb ungeklärt.

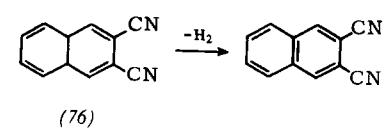
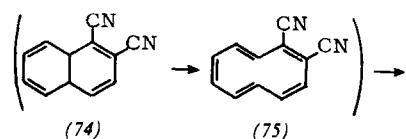


- [35] E. J. Corey u. J. Streith, J. Amer. chem. Soc., 86, 950 (1964).
 - [36] V. Prelog in A. Todd: Perspectives in Organic Chemistry. Interscience, New York 1956, S. 127.
 - [37] Auch die hypothetischen all-cis- und cis,cis,trans,cis,trans-Cyclodecapentaene sollten berücksichtigt werden.
 - [38] C. D. Nenitzescu, M. Avram u. E. Marica, Chem. Ber. 90, 1857 (1957).
 - [39] R. Cookson, J. Hudec u. M. Marsden, Chem. and Ind. 1961, 21.
 - [40] B. C. T. Pappas, Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, 1963.

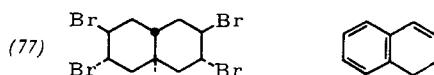
Um die Bildung von 2,3,6,7-Tetrakis-(trifluormethyl)-naphthalin (72) aus Hexafluor-2-buten und Benzol zu erklären, formulierten *Krespan*, *McKusick* und *Cairns* [41] als Zwischenstufe ein Hexafluorbutin/Bis-trifluormethyl-barrelen-Addukt (73), $R = R' = CF_3$, das unter Ringöffnung in ein 9,10-Dihydronaphthalin übergehen könnte (beide Verbindungen wurden nicht isoliert). Anschließende Dehydrierung würde dann das beobachtete Produkt ergeben.



Kürzlich berichteten *Zimmermann* und *Grunewald* [42], daß Barrelen und Acetyldicarbonsäure-dimethylester oder Dicyanacetylen bei niedrigen Temperaturen zu einem Addukt (73), $R = H$, $R' = -CO_2CH_3$ oder $-CN$, reagieren, dessen Pyrolyse dann 1,2-Dimethoxy-carbonyl- bzw. 1,2-Dicyannaphthalin ergibt. Dabei soll sich aus dem Addukt durch eine umgekehrte Diels-Alder-Reaktion ein 9,10-Dihydronaphthalin als (nicht isolierte) Vorstufe der genannten Produkte bilden. Die Tatsache, daß man neben dem 1,2-Dicyannaphthalin in kleiner Menge auch die 2,3-Dicyan-Verbindung findet, ließe sich mit der Umwandlung des intermediären 9,10-Dihydronaphthalins (74) in das Cyclodecapentaen (75) und der Valenzisomerisierung von (75) zum 2,3-Dicyan-9,10-dihydronaphthalin (76) erklären.



Erwähnt seien in diesem Zusammenhang Versuche im eigenen Laboratorium, durch Dehydrohalogenierung des Tetrabrom-trans-dekalins (77) zum trans-9,10-Dihydronaphthalin zu kommen. Erhalten wurde jedoch nur das schon bekannte 1,2-Dihydronaphthalin [43].



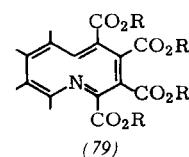
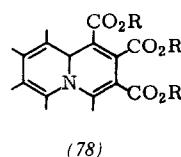
[41] C. G. Krespan, B. C. McKusick u. T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. 82, 1515 (1960); 83, 3428 (1961).

[42] H. E. Zimmermann u. G. L. Grunewald, J. Amer. chem. Soc. 86, 1434 (1964).

Weder hier noch bei den anderen in diesem Abschnitt beschriebenen Umsetzungen wurde ein 9,10-Dihydronaphthalin isoliert, und auch Beweise für seine intermediente Bildung fehlen.

2. Synthese und Eigenschaften des 9,10-Dihydronaphthalins

Außer *Nenitzescus* Dihydronaphthalin wurde in den letzten Jahren noch eine andere Substanz erneut untersucht, der ursprünglich eine Struktur vom Typ des 9,10-Dihydronaphthalins zugeschrieben worden war. In den dreißiger Jahren veröffentlichten *Diels* und *Alder* mehrere Arbeiten [44] über die 1:2-Addukte aus Pyridin und Acetyldicarbonsäureester. Gewöhnlich erhielten sie nebeneinander ein „labiles“ und ein „stabiles“ Isomer. Die für das „labile“ Produkt vorgeschlagene zwitterionische Struktur ist sicher unzutreffend, aber die Formel (78) für das „stabile“ Isomer erschien sinnvoll.



Wir untersuchten die Möglichkeit, daß eines von beiden Isomeren das ebene Azacyclodecapentaen (79), d. h. ein Valenzisomer von (78), sein könnte, und fanden vor allem durch die NMR-spektroskopische Analyse mehrerer Verbindungen der „labilen“ Art, daß diesen Isomeren die Struktur (78) zuzuordnen ist. Dagegen gehen die „stabilen“ Verbindungen aus (78) durch eine Protonenverschiebung hervor [45]. Soweit wir sehen, sind also die „labilen“ Addukte aus Pyridin und Acetyldicarbonsäureester die ersten authentischen Derivate des 9,10-Dihydro-(aza)-naphthalins. Die Beobachtung, daß das Chinolin-Molekül (78) energetisch offenbar gegenüber seinem Valenzisomer (79) mit 10 π -Elektronen begünstigt ist, war von Bedeutung, besonders da sie das Ergebnis entsprechender Versuche in der 9,10-Dihydronaphthalin-Reihe ahnen ließ.

1963 gelang uns die Synthese und Identifizierung des einfachen 9,10-Dihydronaphthalins [46]. Ausgangsmaterial war das Butadien-Chinon-Addukt (80), seine Umsetzung zeigt Gleichung (c). Die Enthalogenierung des Tetrabromids (81) führte zu einem Kohlenwasserstoff, der sich chemisch und spektroskopisch wie cis-9,10-Dihydronaphthalin verhielt.

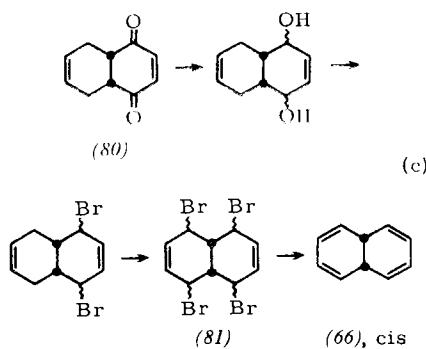
Weder beim Erhitzen noch beim Belichten entstand daraus das monocyclische Valenzisomer (65). Bei 150 bis 200 °C erhielten wir lediglich Naphthalin. und die UV-Bestrahlung lieferte nicht identifiziertes Material, das im ultravioletten Spektralbereich nur Endabsorption zeigte.

[43] H. Winicov, Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, 1960.

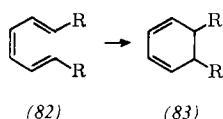
[44] O. Diels u. K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 489, 16 (1932); 505, 103 (1933); 510, 87 (1934).

[45] E. E. van Tamelen, P. E. Aldrich, P. Bender u. G. Miller, Proc. chem. Soc. (London) 1959, 309. Siehe auch R. M. Acheson u. G. A. Taylor, ibid. 1959, 186.

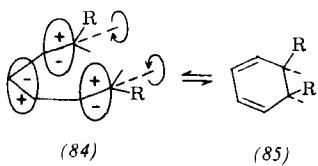
[46] E. E. van Tamelen u. B. Pappas, J. Amer. chem. Soc. 85, 3296 (1963).



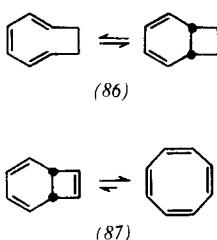
Die Tendenz 1,6-disubstituierter 1,3,5-Hexatriene (82), beim Erhitzen unter stereospezifisch verlaufendem Ring-schluß zu 1,2-disubstituierten 3,5-Cyclohexadienen (83) zu reagieren, ist bekannt [47].



Dieses Verhalten ist auf die günstige Symmetrie der höchsten besetzten Molekülorbitale im Trien (84) zurückzuführen, die zugleich eine Erklärung für die Stereospezifität der rückläufigen Ringöffnung von (85) gibt [21, 22].



Diese Interpretation ist mit dem Verlauf der leicht ein-tretenden klassischen Cope-Umlagerung (86) [48] ebenso in Übereinstimmung wie mit der neuerdings beobach-teten raschen Isomerisierung des Triens (87) zum Cyclo-octatetraen [49].



Für uns sind hier zwei Dinge von Wichtigkeit: 1. die Umwandlung eines Triens der Geometrie (84) in ein cis-1,2-disubstituiertes 3,5-Cyclohexadien (85) ist gegen-über der Bildung des trans-Derivates stereoelektronisch bevorzugt, und 2. verläuft die umgekehrte Reaktion geometrisch entsprechend. Ein all-cis- oder ein di-trans-Cyclodecapentaen sollte sich also aus einem cis-9,10-Dihydronaphthalin und nicht aus der trans-Verbindung

[47] Eine Übersicht und Zusammenfassung findet man in der Arbeit [20].

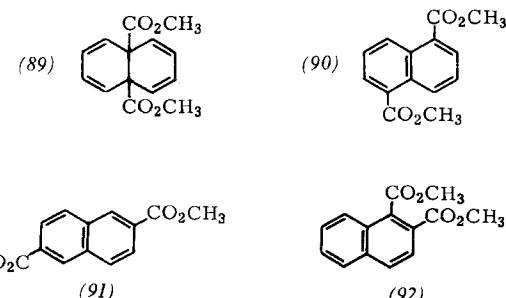
[48] A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp u. E. R. Trumball, J. Amer. chem. Soc. 74, 4867 (1952).

[49] E. Vogel, H. Kiefer u. W. R. Roth, Angew. Chem. 76, 432 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 442 (1964).

bilden, und die Aktivierungsenergie für die Umwand-lung des weniger stabilen Valenzisomers in das stabiliere sollte in der cis-Reihe verhältnismäßig gering sein. Man darf demnach aus der Beständigkeit des cis-9,10-Dihy-dronaphthalins schließen, daß das Cyclodecapentaen thermodynamisch weniger stabil ist. Offenbar ist das unsubstituierte System (88) mit 10 π -Elektronen durch starke Wechselwirkungen zwischen den beiden 1,6-ständigen Wasserstoffatomen energetisch benachteiligt [50] und daher bis heute unbekannt geblieben.

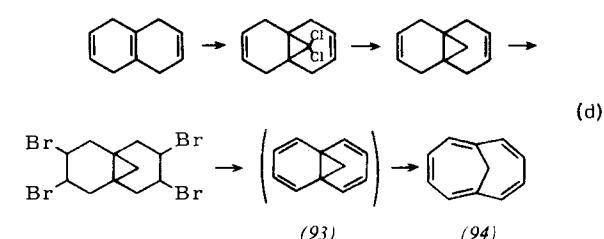


Vogel [51] hat kürzlich den Diester (89) synthetisiert und sein Verhalten beim Erhitzen untersucht. Bei 90 °C entsteht ein Gemisch isomerer 9,10-Dihydronaphthalin-dicarbonsäureester, während man bei 150 °C unter De-hydrierung die Naphthalin-dicarbonsäureester (90) bis (92) erhält. Möglicherweise bilden sich die 1,5- und 2,6-Diester durch Isomerisierung des Ausgangsmaterials über ein Cyclodecapentaen zu den 1,5- und 2,6-Dihydro-naphthalin-diesteren, die dann aromatisieren [52].



Einfache monocyclische Cyclodecapentaene scheinen also als vorübergehende Zwischenstufen bei einigen Reaktionen möglich zu sein. Sie sind aber offenbar un-beständiger als die valenzisomeren 9,10-Dihydronaph-thaline.

Diese Situation ändert sich, wenn man den zehngliedri-gen Ring sterisch fixiert. Vogel und Roth [53] konnten 1964 zeigen, daß der Cyclodecapentaen-Ring beständig wird, wenn die Kohlenstoffatome 1 und 6 durch eine



[50] K. Mislow, J. chem. Physics 20, 1489 (1952).

[51] E. Vogel, W. Meckel u. W. Grimme, Angew. Chem. 76, 786 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 643 (1964).

[52] An der Bildung des 1,2-Diesters (92) ist möglicherweise eine Isomerisierung von (89) zum Diester (73) beteiligt, für die es mehrere Wege gibt. Bei der angewandten Temperatur ist (73) dann eine Vorstufe des Naphthalin-1,2-dicarbonsäureesters [42].

[53] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964).

Methylenbrücke verbunden und die „überlappenden“ Wasserstoffatome an diesen Positionen auf diese Weise entfernt werden. Die Synthese des 1,6-Methano-cyclo-decapentaens (94) [Gleichung (d)] läuft über ein intermediäres 9,10-Dihydronaphthalin (93).

Ähnlich wurden später Systeme mit einer Sauerstoffbrücke (95) und einer Stickstoffbrücke (96) synthetisiert [54, 55].



Chemisch und spektroskopisch verhält sich die Methano-Verbindung (94) wie ein aromatisches Molekül [56].

B. Das Bicyclo[6.1.0]nonatrienyl- und das Cyclononatrienyl-Anion

Katz und Garrat [57] sowie LaLancette und Benson [58] stellten das aromatische Cyclononatetraenyl-Anion (99) aus dem Chlorbicyclo[6.1.0]nonatrien (97) mit metallischem Lithium dar. Nimmt man an, daß diese Reaktion mit dem Austausch von zwei Elektronen [59] und ohne gleichzeitige Valenzisomerisierung verläuft, so

[54] E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzler u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964).

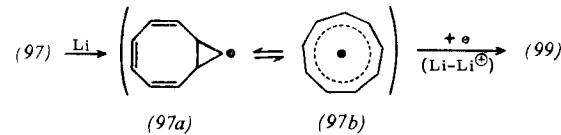
[55] F. Sondheimer u. A. Shani, J. Amer. chem. Soc. 86, 3168 (1964).

[56] E. Vogel u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 784 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964).

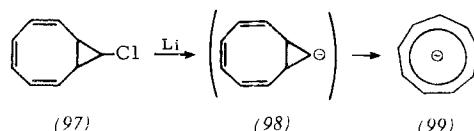
[57] T. J. Katz u. P. J. Garratt, J. Amer. chem. Soc. 85, 2852 (1963).

[58] E. A. LaLancette u. R. E. Benson, J. Amer. chem. Soc. 85, 2853 (1963).

[59] Auch die Valenzisomerisierung eines Radikals (97a) \rightarrow (97b) wäre denkbar:

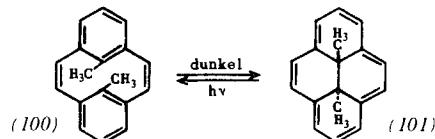


müßte intermediär das Bicyclo[6.1.0]nonatrienyl-Anion (98), ein Valenzisomer des stabileren Systems (99) mit 10 π -Elektronen, entstehen.

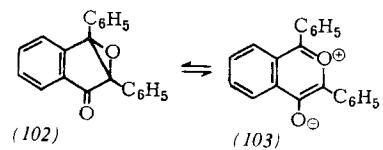


V. Verschiedenes

In der neueren Literatur finden sich einige weitere Angaben über bemerkenswerte Valenzisomerisierungen aromatischer Ringe. Heilbronner, Boekelheide und Mitarbeiter [60] haben die gegenseitige Umwandlung von Metacyclophan (100) und Dimethyldihdropyren (101) beschrieben.



Ullman und Milks [61] konnten zeigen, daß Benzpyryliumoxyd (103) und das Indenonoxyd (102) miteinander im Gleichgewicht stehen, und daß das Benzpyryliumoxyd für die Thermochromie dieses Systems verantwortlich ist.



Eingegangen am 15. Juni 1965 [A 465]
Übersetzt von Dr. H. Grünwald, Heidelberg

[60] H.-R. Blattmann, D. Meuche, E. Heilbronner, R. J. Molynex u. V. Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. 87, 130 (1965).

[61] E. F. Ullmann u. J. E. Milks, J. Amer. chem. Soc. 84, 1315 (1962).