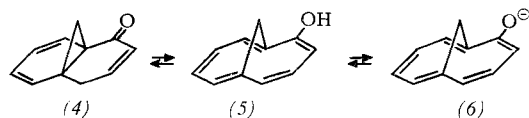


vorliegt. Versuche, das als Hydrochlorid und Acetylderivat ($F_p = 204^\circ\text{C}$) charakterisierte Amin zu diazotieren, führten noch zu keinen klaren Ergebnissen.

Beim Erhitzen einer wäßrigen Lösung des Hydrochlorids von (3) in Gegenwart von Toluol entsteht ein Enol-Keton-Gemisch, aus dem sich die Ketonverbindung kristallisieren läßt ($F_p = 26^\circ\text{C}$). Aus dem NMR-Spektrum des Ketons (Abb. 1) zu schließen, hat bei der Verseifung nicht nur eine Tautomerisierung, sondern außerdem eine Cycloheptatrien-Norcaradien-Valenzisomerisierung stattgefunden, denn das AX-System bei $\tau = 7,9$ und $\tau = 9,8$ mit einer Kopplung von 4,5 Hz



ist eindeutig CH_2 -Protonen in einem Cyclopropanring zuzuordnen^[5]. Berücksichtigt man ferner, daß das UV-Spektrum (in Cyclohexan) mit $\lambda_{\text{max}} = 215$ ($\epsilon = 11\,600$), 274 (2600) und 320 $\text{m}\mu$ (180) als Überlagerung der Absorptionen eines Norcaradiensystems^[6] und einer α,β -ungesättigten Carbonylgruppe (CO-IR-Bande bei 1660 cm^{-1}) aufgefaßt werden kann, so muß dem Keton die Struktur des Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,7,9-trien-2-ons (4) zukommen.

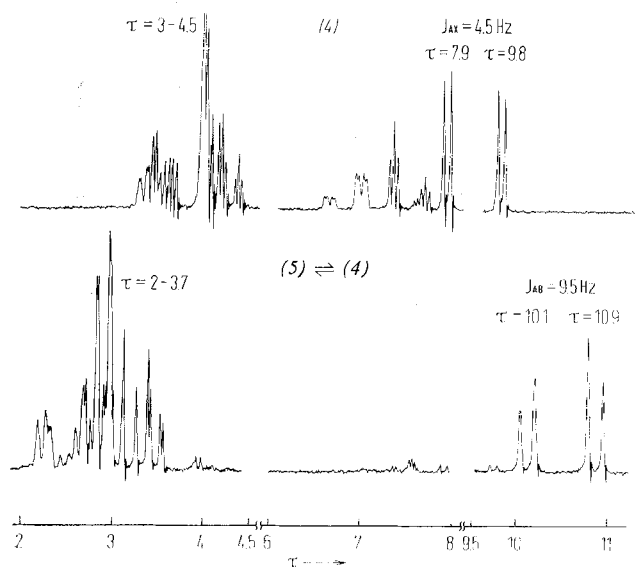


Abb. 1. NMR-Spektren (60 MHz; in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) der reinen Ketonverbindung (4) und des Enol-Keton-Gemisches (97:3) nach der Gleichgewichtseinstellung durch katalytische Mengen Trimethylamin (OH-Absorption bei $\tau = 0,1$).

(4) setzt sich mit katalytischen Mengen Säure oder Base mit dem Enol ins Gleichgewicht, das durch sein NMR-Spektrum (Abb. 1) als 2-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen (5) ausgewiesen wird. Das Gleichgewicht liegt in Benzol auf der Seite des Ketons (4) ($\approx 80\%$), in Dimethylsulfoxid auf der Seite des Enols (5) (97%). Methanol bewirkt in Gegenwart katalytischer Mengen HCl rasche Verätherung zum 2-Methoxy-1,6-methano-[10]annulen.

Keton und Enol werden durch Alkali in das intensiv gelbe, gegen Sauerstoff empfindliche Anion (6) (NMR-Spektrum in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: Multiplett bei $\tau = 2,3-4,5$ und AB-System bei $\tau = 9,35$ und $11,05$ mit $J_{\text{AB}} = 9\text{ Hz}$) umgewandelt, aus dem sich durch Ansäuern ein Gemisch der Tautomeren regenerieren läßt^[7].

Eingegangen am 15. Juni 1966 [Z 267a]

[1] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964); E. Vogel u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 784 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964); E. Vogel, W. A. Böll u. M. Biskup, Tetrahedron Letters 1966, 1569.

[2] F. Sondheimer u. A. Shani, J. Amer. chem. Soc. 86, 3168 (1964); E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964).
[3] Y. Goni u. F. Sondheimer, J. Amer. chem. Soc. 86, 521 (1964).
[4] V. Boekelheide u. J. B. Phillips, Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 550 (1964).
[5] D. J. Patel, M. E. H. Howden u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 85, 3218 (1963).
[6] E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673.
[7] (4) und (5) entstehen auch bei säurekatalysierter Ätherspaltung von 2-tert.-Butoxy-1,6-methano-[10]annulen. — W. A. Böll, Angew. Chem. 78, 755 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 8 (1966).

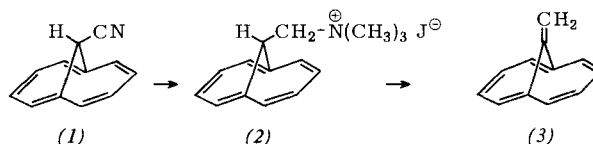
11-Methylen-1,6-methano-[10]annulen und 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen

Von Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. F. Weyres, Dipl.-Chem. H. Lepper und Dr. V. Rautenstrauch

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Die Möglichkeit, daß 1,6-überbrückte [10]Annulene mit einem trigonalen C-Atom in 11-Stellung einen im Vergleich zu 1,6-Methano-[10]annulen^[1] noch stärker eingeebneten C_{10} -Perimeter besitzen^[2], weckte unser Interesse an 11-Methylen-1,6-methano-[10]annulen (3) und 11-Oxo-1,6-methano-[10]annulen (5). Die Geometrie dieser Verbindungen läßt eine normale Konjugation der π -Elektronensysteme im peripheren Zehnring und in der Brücke nicht zu (orthogonal angeordnete p_z -Orbitale an C^{11} und C^1 bzw. C^6). Ob sich die beiden Chromophore andersartig beeinflussen, bleibt offen.

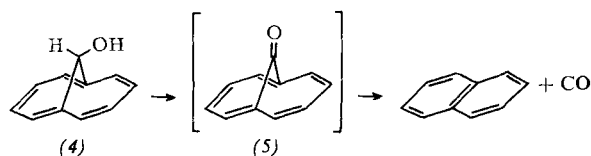
Zur Synthese von (3) ging man aus von 11-Cyan-1,6-methano-[10]annulen (1)^[3] ($F_p = 100-101^\circ\text{C}$; NMR-Spektrum in CCl_4 : Multiplett bei $\tau = 2,4-3,0$ und Singulett bei $\tau = 9,4$ (Protonenverh. 8:1)). (1) liefert mit LiAlH_4 11-Aminomethyl-1,6-methano-[10]annulen ($K_p = 87-90^\circ\text{C}/0,08\text{ Torr}$; Ausb. 82 %; Benzoylderivat: $F_p = 163-164^\circ\text{C}$), das mit CH_3J das Jodmethylat (2) ergibt ($F_p = 224-226^\circ\text{C}$; Ausb. 70 %; NMR-Spektrum in DCCl_3 : Multiplett bei $\tau = 2,3-3,1$, Singulett bei $\tau = 7,0$, Dublett bei $\tau = 7,8$ mit $J = 6\text{ Hz}$ und breites Triplett bei $\tau = 10,2$ mit $J = 6\text{ Hz}$ (8:9:2:1)).



Während (2) mit Kaliumamid^[4] Fragmentierung in Naphthalin, Acetylen und Trimethylamin erfährt, entsteht bei der Pyrolyse der (2) entsprechenden Ammoniumbase (100 bis 140°C ; 0,1–1 Torr) in etwa 75-proz. Ausbeute ein Gemisch (Gew.-Verh. 4:1) von Naphthalin und einem blaßgelben Kohlenwasserstoff $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ($F_p = 85-86^\circ\text{C}$), das durch Säulenchromatographie getrennt wird.

Die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ zeigt im NMR-Spektrum lediglich ein bei $\tau = 2,8$ zentriertes A_2B_2 -System (als zwei identische A_2B_2 -Systeme aufzufassen) sowie ein scharfes Singulett bei $\tau = 6,8$ (8:2); es liegt demnach 11-Methylen-1,6-methano-[10]annulen (3) vor. Die Absorption der olefinischen Brückenprotonen bei ungewöhnlich hohem Feld ist für (3) zu erwarten, denn diese Protonen sollten durch das 10π -Elektronensystem stark abgeschirmt sein. (3) besitzt ein mit dem des 1,6-Methano-[10]annulens fast deckungsgleiches UV-Spektrum (λ_{max} in Cyclohexan = 258 ($\epsilon = 67\,500$), 300 $\text{m}\mu$ (6700), Bande mit 7 Maxima von 360 bis 410 $\text{m}\mu$ (ϵ zwischen 130 und 190)), woraus hervorgeht, daß die C_{10} -Perimeter der beiden Verbindungen sich geometrisch nicht wesentlich unterscheiden und bei (3) keine nennenswerte Wechselwirkung zwischen den π -Elektronensystemen in Perimeter und Brücke existiert. (5) sollte durch Umwandlung von 11-Brom-1,6-methano-[10]annulen^[5] in den Alkohol (4) und dessen anschließende

Oxidation erhältlich sein. Es gelang zwar, das Bromid mit Silberacetat in siedendem Eisessig in 11-Acetoxy-1,6-methano-[10]annulen (Fp = 92–93 °C; Ausb. 60%; NMR-Spektrum in CCl₄: Multipl. bei τ = 2,5–3,2, Singulett bei τ = 8,5 (8:1:3)) und dieses mit CH₃MgI in 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen (4) (Fp = 71–72 °C;



Ausb. 50%; NMR-Spektrum in CCl₄: Multipl. bei τ = 2,5–3,2, Singulett bei τ = 8,6, breites Singulett bei τ = 9,9 (8:1:1)) zu überführen. Bei der Oxidation von (4) mit Chromtrioxid oder Bleitetraacetat in Pyridin fiel jedoch als einziges isolierbares Produkt jeweils nur Naphthalin (Ausb. 80 bzw. 75 %) an; mit wäßriger Chromsäure oder mit Mangandioxid in Hexan entstand neben Naphthalin der mit (5) isomere α -Naphthaldehyd.

Eingegangen am 15. Juni 1966 [Z 267b]

[1] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964); E. Vogel u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 784 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964).

[2] Zur Geometrie des 1,6-Methano-[10]annulen-Gerüsts vgl. die Röntgenstrukturanalyse der 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure von M. Dobler u. J. D. Dunitz, Helv. chim. Acta 48, 1429 (1965).

[3] Aus 11-Brom-tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien (5) durch Umsetzung mit CuCN in DMF zum 11-Cyan-tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien (Fp = 73–74 °C), Überführung des Nitrils in das Tetrabrom-Addukt und dessen Dehydrohalogenierung mit 15-proz. methanol. KOH.

[4] G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 612, 102 (1958).

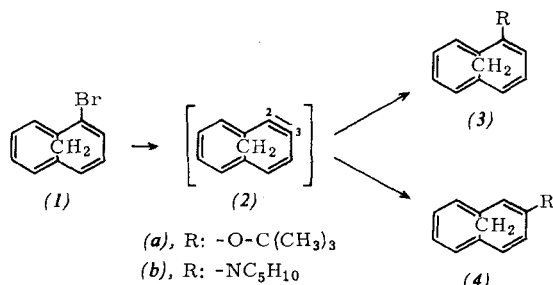
[5] E. Vogel, W. Grimme u. S. Korte, Tetrahedron Letters 1965, 3625.

Zur Existenz des 2,3-Didehydro-1,6-methano-[10]annulens

Von Dr. W. A. Böll

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

1,6-Methano-[10]annulen lieferte mit zahlreichen elektrophilen Substitutionsprodukten, wobei der Substituent nur in 2-Position eintrat^[1]. Als Möglichkeit, zu 3-substituierten Derivaten zu gelangen, bot sich, von 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen (1) ausgehend, die Reaktion über die 2,3-Didehydro-Verbindung (2) an, die mit Nucleophilen ein Gemisch der Stellungsisomeren (3) und (4) ergeben sollte.



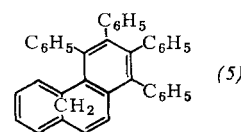
Metallierungen und basenkatalysierter Deuteriumaustausch an 1,6-Methano-[10]annulen zeigten eine beträchtlich höhere Acidität des Wasserstoffs an C² gegenüber dem an C³^[2]. Da folglich die im Übergangszustand der Addition eines Nucleophils an (2) auftretende negative Ladung besser an C² stabilisiert wird, war zu erwarten, daß die 3-Isomeren bevorzugt gebildet würden^[3].

Beim 12-stündigen Erhitzen von (1) mit Kalium-tert.-butylat in Dioxan, 1 N an tert.-Butanol, auf 90 °C entstand in 40-proz. Ausbeute ein Gemisch (5:95) von 2- und 3-tert.-Butoxy-1,6-methano-[10]annulen, (3a) und (4a). Die Struktur von (4a)

(Fp = 27 °C) geht aus dem UV-Spektrum (in Cyclohexan, λ_{\max} = 262 (ϵ = 70000), 304 (6900) u. 383 m μ (330)) und aus dem NMR-Spektrum hervor (in CCl₄: Multipl. bei τ = 2,5–3,5, Singulett bei τ = 8,65 und AB-System bei τ = 10,43 u. 10,57; J_{AB} = 8,8 Hz; Intensitätsverh. 7:9:2). Die Feinaufspaltung der AB-Dubletts der CH₂-Protonen in Triplets (J \approx 0,8 Hz), die Folge einer stereospezifischen Weitbereichskopplung mit den Protonen in 2- und 5-, bzw. 7- und 10-Stellung, bestätigt den Sitz der tert.-Butoxygruppe an C³. Das Isomere (3a) (Kp = 76–78 °C/0,01 Torr) ließ sich unabhängig durch Umsetzung der Grignard-Verbindung von (1) mit Perbenzoesäure-tert.-butylester^[4] synthetisieren (Ausb. 85 %). (3a) unterscheidet sich von (4a) durch die längerwellige UV-Absorption (λ_{\max} = 260 (ϵ = 49000), 316 (6000) u. 403 m μ (470)) und im NMR-Spektrum durch die größere Verschiebungsdifferenz der ein AB-System bildenden CH₂-Protonen (τ = 10,28 u. 10,72; J_{AB} = 9,4 Hz); die Feinaufspaltung des A-Teils in Triplets und des B-Teils in Dubletts (J \approx 0,9 Hz) ist bei Substitutionen in 2-Stellung zu erwarten.

Wurde die Reaktion von (1) mit Kalium-tert.-butylat bei 90 °C in Gegenwart von Piperidin (1 N in Dioxan) an Stelle von tert.-Butanol durchgeführt, so fielen in 93-proz. Ausbeute (3b) und (4b) (Verh. 6:94) an. Mit der stärkeren Base Lithium-piperidid an Stelle von KOC(CH₃)₃ änderte sich das Verhältnis auf 60:40. Diese Umkehr und eine ausgeprägte Abhängigkeit des Isomeren-Verhältnisses von Temperatur, Piperidinkonzentration und Lösungsmittel lassen vermuten, daß mit der Reaktion über (2) ein direkter Substituentenaustausch zu (3b) konkurriert, der noch näher untersucht wird. Die Trennung des zähflüssigen gelbroten Gemisches (Kp = 114–116 °C/0,04 Torr) von (3b) und (4b) gelang säulenchromatographisch. Das UV-Spektrum von (3b) [λ_{\max} = 255 (ϵ = 31000), 275 (19500, Sch.), 353 (8200) u. 410 m μ (1400, Sch.)] gleicht weitgehend dem des 2-Amino-1,6-methano-[10]annulens^[5], während das von (4b) kurzweilig verschoben ist. Hieraus und aus der Feinaufspaltung der AB-Dubletts der Brücken-Methylenprotonen im NMR-Spektrum folgen eindeutig die angegebenen Strukturen.

Versuche, das als Zwischenprodukt postulierte 2,3-Didehydro-1,6-methano-[10]annulen (2) durch Diels-Alder-Reaktionen abzufangen^[6], hatten mit Tetracyclon (Tetraphenylcyclopentadienon) Erfolg. Wir erhielten – wieder durch Dehydrohalogenierung von (1) mit KOC(CH₃)₃ – in ca. 30-proz. Ausbeute 7,12-Methano-1,2,3,4-tetraphenylbenzo-[10]annulen (5) (Fp = 258 °C).



Eingegangen am 15. Juni 1966 [Z 267c]

[1] E. Vogel u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 784 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964); E. Vogel, W. A. Böll u. M. Biskup, Tetrahedron Letters 1966, 1569. – Eine Ausnahme macht die Nitrierung.

[2] W. A. Böll, unveröffentlicht.

[3] Vgl. die ähnlichen Verhältnisse beim Naphthalin. – R. Huisgen u. J. Sauer, Angew. Chem. 72, 91 (1960).

[4] S. D. Lawesson u. N. C. Yang, J. Amer. chem. Soc. 81, 4230 (1959).

[5] E. Vogel, W. Schröck u. W. A. Böll, Angew. Chem. 78, 753 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 8 (1966).

[6] Für Dehydrobenzol siehe G. Wittig, Angew. Chem. 77, 752 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 731 (1965).

1,6; 8,13-Bisoxido-[14]annulen

Von Prof. Dr. E. Vogel, Dr. M. Biskup, cand. chem. A. Vogel und Dr. H. Günther

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Vor kurzem berichteten wir über Versuche zur Synthese von überbrückten [14]Annulenen^[1] mit einem „Anthracen-Perimeter“. Während anti-1,6; 8,13-Bismethano-[14]annulen bisher nur als 7,14-Dihydro-Derivat erhalten werden konnte,