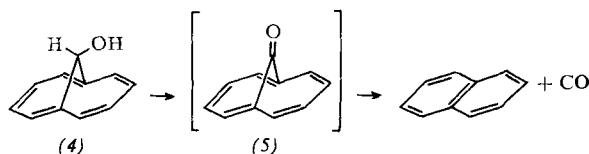


Oxidation erhältlich sein. Es gelang zwar, das Bromid mit Silberacetat in siedendem Eisessig in 11-Acetoxy-1,6-methano-[10]annulen ($F_p = 92\text{--}93^\circ\text{C}$; Ausb. 60 %; NMR-Spektrum in CCl_4 : Multiplett bei $\tau = 2,5\text{--}3,2$, Singulett bei $\tau = 7,9$, Singulett bei $\tau = 8,5$ (8:1:3)) und dieses mit CH_3MgJ in 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen (4) ($F_p = 71\text{--}72^\circ\text{C}$;



Ausb. 50 %; NMR-Spektrum in CCl_4 : Multiplett bei $\tau = 2,5\text{--}3,2$, Singulett bei $\tau = 8,6$, breites Singulett bei $\tau = 9,9$ (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 ($F_p = 73\text{--}74^\circ\text{C}$), Überführung des Nitrils in das Tetrabrom-Addukt und dessen Dehydrohalogenierung mit 15-proz. methanol. KOH.

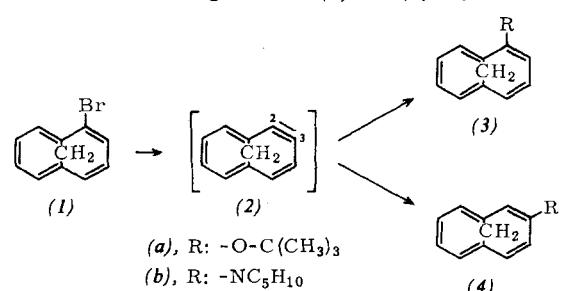
[4] G. Wittig u. R. Palster, Liebigs Ann. Chem. 612, 102 (1958).
[5] E. Vogel, W. Grimme u. S. Korte, Tetrahedron Letters 1965, 3625.

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 Agentien Substitutionsprodukte, 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.

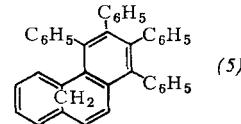


Metallierungen und basenkatalysierter Deuteriumaustausch an 1,6-Methano-[10]annulen zeigten eine beträchtlich höhere Acidität des Wasserstoffs an C² gegenüber dem an C³^[2]. Da folglich die im Übergangszustand der Addition eines Nucleophils an (2) auftretende negative Ladung besser an C² stabilisiert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

($F_p = 27^\circ\text{C}$) geht aus dem UV-Spektrum (in Cyclohexan, $\lambda_{\max} = 262$ ($\epsilon = 70\,000$), 304 (6900) u. 383 μm (330)) und aus dem NMR-Spektrum hervor (in CCl_4 : Multiplett bei $\tau = 2,5\text{--}3,5$, Singulett bei $\tau = 8,65$ und AB-System bei $\tau = 10,43$ 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) ($K_p = 76\text{--}78^\circ\text{C}/0,01$ Torr) ließ sich unabhängig durch Umsetzung der Grignard-Verbindung von (1) mit Perbenzoësäure-tert.-butylester^[4] synthetisieren (Ausb. 85 %). (3a) unterscheidet sich von (4a) durch die längewellige UV-Absorption ($\lambda_{\max} = 260$ ($\epsilon = 49\,000$), 316 (6000) u. 403 μm (470)) und im NMR-Spektrum durch die größere Verschiebungsdifferenz der ein AB-System bildenden CH₂-Protonen ($\tau = 10,28$ u. 10,72; $J_{AB} = 9,4$ Hz); die Feinaufspaltung des A-Teils in Triplets und des B-Teils in Doublets ($J \approx 0,9$ 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 $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ 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 ($K_p = 114\text{--}116^\circ\text{C}/0,04$ Torr) von (3b) und (4b) gelang säulenchromatographisch. Das UV-Spektrum von (3b) [$\lambda_{\max} = 255$ ($\epsilon = 31\,000$), 275 (19 500, Sch.), 353 (8 200) u. 410 μm (1400, Sch.)] gleicht weitgehend dem des 2-Amino-1,6-methano-[10]annulens^[5], während das von (4b) kurzwellig 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 $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ – in ca. 30-proz. Ausbeute 7,12-Methano-1,2,3,4-tetraphenyl-benzo-[10]-annulen (5) ($F_p = 258^\circ\text{C}$).



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]Annulen^[1] mit einem „Anthracen-Perimeter“. Während anti-1,6; 8,13-Bismethano-[14]annulen bisher nur als 7,14-Dihydro-Derivat erhalten werden konnte,