

rungen^[52]. Aber auch bei Ionenkristallen erhält man gegebenenfalls über Entropiebetrachtungen weitere Einsicht in Strukturbesonderheiten^[53]. Wenn auch für die Aufstellung von Zustandsdiagrammen die Thermoanalyse als wenig aufwendiges Verfahren bevorzugt wird, kann doch in komplizierten Fällen die direkte Messung der spezifischen Wärme vorteilhafter sein. Die Absolutwerte und der Temperaturverlauf

[52] F. C. Nix u. W. Shockley, Rev. mod. Physics 10, 1 (1938).

[53] J. Nölting, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 944 (1964)

von c_p geben bei Mischkristallen oft eindeutige Auskunft über die Art des vorliegenden Phasenbereichs oder eines Phasenübergangs.

Ein weiterer Problemkreis umfaßt die Vorgänge bei verzögerten Umwandlungen. Gerade hier findet sich – besonders im Zusammenhang mit Phänomenen an kritischen Entmischungspunkten in fester Phase – ein zwar schwieriger, aber außerordentlich interessanter Anwendungsbereich der Hochtemperaturkalorimetrie.

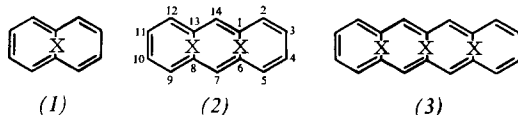
Eingegangen am 25. September 1969 [A 773]

ZUSCHRIFTEN

anti-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulen^[1]

Von Emanuel Vogel, Ulrich Haberland und Harald Günther^[*]

Synthese und Aromatizität des 1,6-Methano-[10]annulens [(1) mit $X = CH_2$]^[2] und dessen Analoga mit einer Heteroatom-Brücke [(1) mit $X = O, NH$] gaben den Anstoß zur Konzeption der homologen Reihe überbrückter Annulene (1), (2), (3) usw., deren Glieder sich formal von Naphthalin, Anthracen, Naphthacen usw. durch Einbau der Brücken X ableiten und wie diese Kohlenwasserstoffe $(4n + 2)$ π -Elektronen enthalten. Das „Prinzip der Überbrückung“ gestattet es somit grundsätzlich, die bekannte Reihe der Acene in eine Reihe von $[4n + 2]$ Annulenen zu überführen.

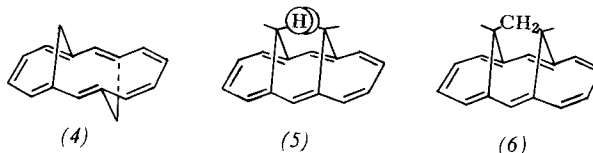


Das Vorhandensein von mehr als einer Brücke ermöglicht bei den [14]Annulenen (2) eine *syn*- und eine *anti*-Form und bei den [18]Annulenen (3) bereits drei Formen (*syn-syn*, *syn-anti* und *anti-anti*). Da die Hückel-Regel bis zum 22 π -Elektronensystem als gültig erachtet werden kann^[3], sollte es im wesentlichen eine Frage der Geometrie des Annulenringes sein, ob sich die bei (1) festgestellte Aromatizität auch auf dessen nächste Homologe erstreckt.

Die Inspektion von Dreiding- und Kalotten-Modellen der überbrückten [14]- und [18]Annulene (2) bzw. (3) führt zu folgenden Voraussagen: 1. Bei den *syn*-konfigurierten [14]Annulenen kann der Annulenring eine näherungsweise planare Konformation einnehmen, vorausgesetzt, daß sich die Brücken sterisch nicht behindern. 2. Bei den *anti*-konfigurierten [14]Annulenen sind die $2p_z$ -Orbitale in den C_3 -Segmenten, gebildet aus benachbarten Brückenkopf-Atomen und dem dazwischenliegenden C-Atom des Annulenringes, erheblich gegeneinander verdreht. 3. Die sterischen Verhältnisse bei den *syn-syn*-konfigurierten [18]Annulenen entsprechen denen der *syn*-konfigurierten [14]Annulene. 4. Die Vergrößerung des Annulenringes von 10 auf 14 oder 18 C-Atome ist mit einer Entspannung des Brückenbindungswinkels verbunden und gestattet bei den *syn*- und *syn-syn*-Konfigurationen der überbrückten [14]- bzw. [18]Annulene eine stärkere Abflachung des Ringes als bei (1).

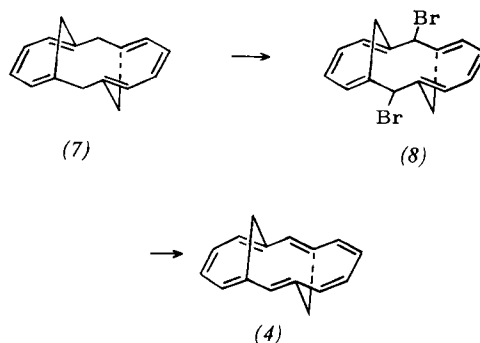
Dieses Konzept ließ sich für den Fall der *syn*-konfigurierten [14]Annulene (ohne nennenswerte gegenseitige Behinderung der Brücken) durch die Präparierung des karminroten aromatischen *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulens bestätigen^[4].

Inzwischen konnten wir das *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulen (4) synthetisieren, dessen Eigenschaften unsere Vorstellungen nunmehr auch bezüglich der *anti*-konfigurierten [14]Annulene verifizieren. Das *syn*-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulen (5) ließ sich dagegen bisher nicht gewinnen. Ob



(5) aromatischen Charakter besitzt, ist fraglich, da die inneren Brücken-Wasserstoffatome eine Abbeugung des Annulenringes erzwingen dürften. Ersetzt man in (5) diese Wasserstoffatome durch eine CH_2 -Gruppe, so gelangt man zum 1,6;8,13-Propandiyliden-[14]annulen (6)^[2d,5], in dem der Annulenring wie beim *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulen annähernd eben ist. (6) ist demnach als das eigentliche *syn*-Gegenstück zu (4) anzusehen.

Die Synthese von (4) erfolgte durch Umsetzung von 7,14-Dihydro-*anti*-1,6;8,13-bismethano-[14]annulen (7)^[6] mit zwei mol *N*-Bromsuccinimid und anschließende Behandlung des dabei entstandenen Dibromids (8) – vermutlich ein *cis-trans*-Isomeren-Gemisch – mit Natriumjodid in Aceton (Stickstoff). Der in zitronengelben Kristallen vom Fp = 41 bis 42 °C anfallende Kohlenwasserstoff (4) [Ausb. bez. auf (7) 58%] zeigt – in frappierendem Gegensatz zum *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulen und 1,6;8,13-Propandiyliden-[14]annulen – eine an Polyene wie Vitamin A erinnernde Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff, ist jedoch unter Stickstoff monatelang haltbar.



Die [14]Annulen-Struktur des Kohlenwasserstoffs sowie die Natur seines π -Elektronensystems folgen eindeutig aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

Im Raumtemperatur-NMR-Spektrum (Abb. 1) werden für die Annulen-Protonen zwei Singulets bei $\tau = 3.67$ (2 H) und 3.80 (8 H) beobachtet, während für die Brücken-Protonen ein AB-System bei $\tau = 7.52$ und 8.12 mit $J = 11.0$ Hz (4 H) gefunden wird. Die Lage der Protonenresonanzen schließt eine aromatische Struktur mit einem delokalisierten 14 π -Elektronensystem (9) aus. Eine Polyen-Struktur mit fixierten Doppelbindungen (4), die neun Protonensorten aufweist, ist hingegen mit der Linienarmut nicht zu vereinbaren. Tief-

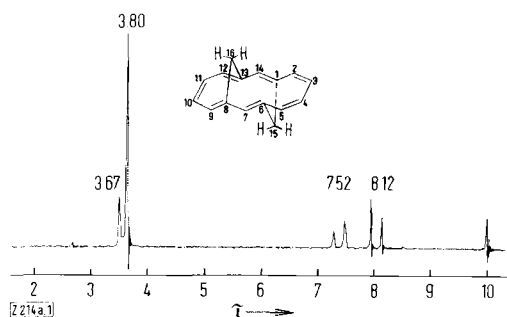
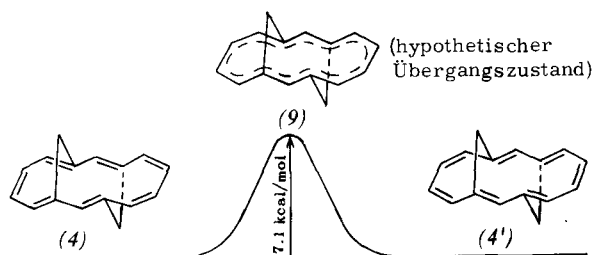


Abb. 1. NMR-Spektrum von *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulen (4) bei Raumtemperatur (in CDCl_3 ; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan).

temperatur-NMR-Messungen klärten die Strukturfrage: Die Einfachheit des Spektrums ist durch einen dynamischen Prozeß bedingt, der dem Molekül in der NMR-Zeitskala oberhalb -60°C C_{2h} -Symmetrie verleiht, und außerdem die Folge einer zufälligen Äquivalenz der Mittelwerte $(\tau_{2,5} + \tau_{9,12})/2$ und $(\tau_{3,4} + \tau_{10,11})/2$ (siehe unten). Alle Signale außer dem Singulett bei $\tau = 3.67$ zeigen zwischen -70 und -120°C eine starke Austauschverbreiterung. Die Gestaltsänderungen der Signale kommen bei ca. -130°C zum Stillstand, und man beobachtet nun ein Spektrum, das der Polyen-Struktur (4) entspricht. Es besteht aus zwei $\text{AA}'\text{BB}'$ -Systemen bei $\tau = 3.43$ (H-10, H-11) und 3.93 (H-9, H-12) sowie 3.66 (H-2, H-5) und 4.26 (H-3, H-4), dem unveränderten Singulett bei $\tau = 3.67$ (H-7, H-14) und zwei AB-Systemen bei $\tau = 7.33$ und 7.71 sowie 7.61 und 8.53 mit einer Kopplung von jeweils 11.0 Hz.

Die Art der Gestaltsänderungen des NMR-Spektrums von (4) mit der Temperatur (Abb. 2) gestattet den Schluß, daß es sich bei dem dynamischen Prozeß um eine Doppelbindungswanderung, also um eine Valenztautomerie $[(4) \rightleftharpoons (4')]$ handelt.



Zur Ermittlung der kinetischen Parameter der Doppelbindungswanderung wurde die Linienform der Brücken-Protonen-Resonanzen zwischen -70 und -138°C nach bekannten Verfahren simuliert [7]. Wie aus Abbildung 2 hervorgeht, konnte eine vorzügliche Angleichung der berechneten an die experimentelle Linienform erzielt werden. Die Auswertung der zwischen -84 und -131°C gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach der Arrhenius-Gleichung lieferte eine Aktivierungsenergie von 7.1 kcal/mol und einen Frequenzfaktor von $10^{12.2}$.

Die Doppelbindungswanderung läßt sich am plausibelsten durch die Annahme erklären, daß das Resonanzhybrid (9) den Übergangszustand darstellt. Eine Alternative hierzu wäre eine Folge elektrocyclischer Reaktionen mit dem bisher nicht nachgewiesenen Norcaradien-Valenzisomeren von (4) als Zwischenstufe.

anti-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulen (4) genügt zwar nach der Zahl der π -Elektronen der Hückel-Regel, doch weicht sein Kohlenstoffgerüst offensichtlich so stark von der Planarität ab, daß die Delokalisierungsenergie zu gering für einen C-C-Bindungsausgleich ist. Bei (4) sind somit die Strukturen mit lokalisierten Bindungen energieärmer als das Resonanzhybrid.

Das UV-Spektrum von (4) läßt sich als ein Polyen-Spektrum deuten [Maxima bei 217 ($\epsilon = 33600$), 272 (7800), 350 nm (4350) (in Cyclohexan)].

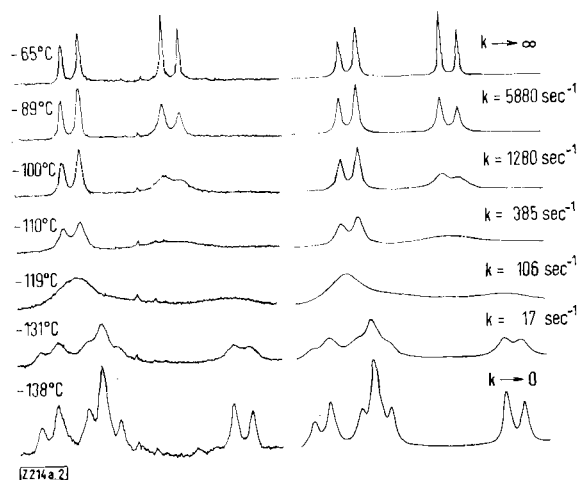
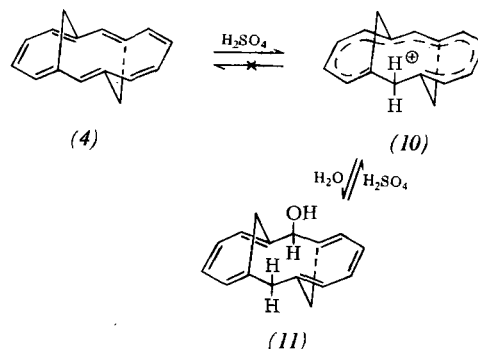


Abb. 2. Absorption der Brücken-Protonen von (4) in Abhängigkeit von der Temperatur [in COS/CS_2 (80 : 20); 100 MHz]; links experimentelle, rechts berechnete Spektren mit den zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.

Die olefinische Natur des *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulens (4) manifestiert sich auch in seinen chemischen Eigenschaften. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es selektiv an C-7 unter Bildung des bemerkenswert stabilen Carboniumions (10) protoniert. Trägt man die dunkelrote H_2SO_4 -Lösung von (4) in Eiswasser ein, so entsteht der Alkohol (11) (Fp = 146 – 147°C). Analog ergibt (4) mit



Brom in Methylenchlorid bei -70°C das Dibromid (8) (sterische Einheitlichkeit nicht gesichert), das keine Neigung zeigt, unter Abspaltung von Bromwasserstoff in das 7-Brom-Substitutionsprodukt von (4) überzugehen.

Eingegangen am 19. Februar 1970 [Z 214a]

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. U. Haberland und
Doz. Dr. H. Günther
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

[1] Nach einem Vortrag von E. Vogel auf der GDCh-Hauptversammlung in Hamburg, Sept. 1969. — Über die Analyse des NMR-Spektrums von *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulen berichtete H. Günther auf dem International Symposium on Electron and Nuclear Magnetic Resonance, Monash University, Australien, Aug. 1969.

[2] Zusammenfassungen: a) Chem. Engng. News 42, Nr. 40, S. 40 (1964); b) E. Vogel in: Aromaticity. Special Publication No. 21, Chem. Soc. London 1967, S. 113; c) Chimia 22, 21 (1968); d) Proc. Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research, XII. Organic Synthesis, Houston, Texas, 1968, S. 215.

[3] M. J. S. Dewar u. G. J. Gleicher, J. Amer. chem. Soc. 87, 685 (1965).

[4] E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 78, 755 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 734 (1966); zur Röntgen-Strukturanalyse des *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulens s. P. Ganis u. J. D. Dunitz, Helv. chim. Acta 50, 2369 (1967).

[5] E. Vogel, A. Vogel, H.-K. Kübbeler u. W. Sturm, Angew. Chem. 82, 512 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Nr. 7 (1970).

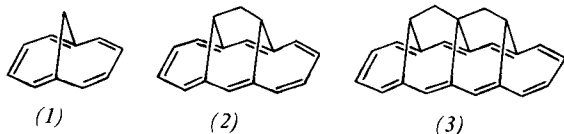
[6] E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel, U. Haberland u. J. Eimer, Angew. Chem. 78, 642 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 603 (1966).

[7] a) H. S. Gutowsky, D. W. McCall u. C. P. Slichter, J. chem. Physics 21, 279 (1953); b) H. S. Gutowsky u. C. H. Holm, ibid. 25, 1228 (1956); c) M. Görlitz u. H. Günther, Tetrahedron 25, 4467 (1969).

1,6;8,13-Propandiylden-[14]annulen^[1,2]

Von Emanuel Vogel, Axel Vogel, Hans-Klaus Kübbeler und Wolfgang Sturm^[*]

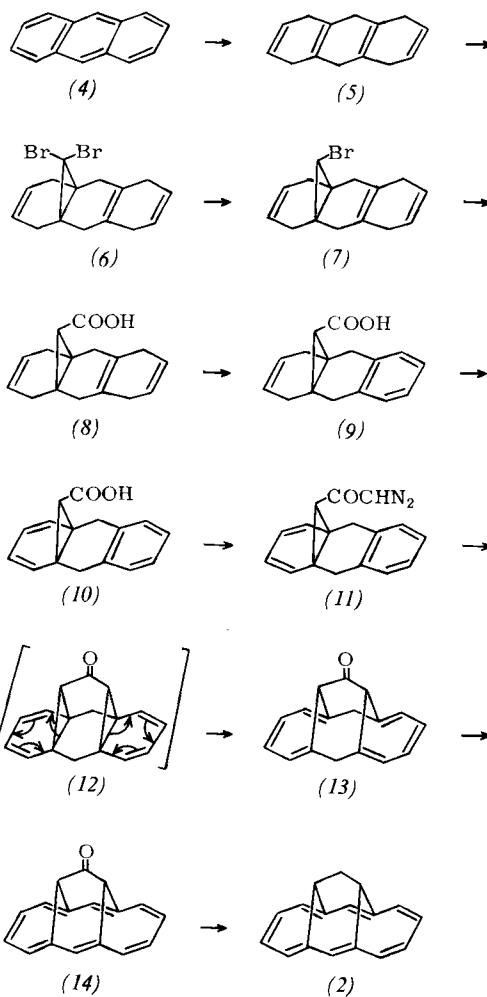
Für vergleichende Untersuchungen an $[4n+2]$ Annulenen wäre es wünschenswert, über eine Annulen-Reihe zu verfügen, deren Glieder in den für die π -Elektronen-Delokalisierung relevanten geometrischen Gegebenheiten des Moleküls — Konfiguration^[3], Konformation und Beweglichkeit des Ringskeletts — einander weitgehend entsprechen. In der Reihe der monocyclischen $[4n+2]$ Annulene bestehen in dieser Hinsicht erhebliche Unterschiede^[4], so daß Korrelationen nur in beschränktem Umfang möglich sind.



Bei Modellbetrachtungen wurden wir auf die Reihe 1,6-Methano-[10]annulen (1)^[5], 1,6;8,13-Propandiylden-[14]annulen (2) und 1,6;8,17;10,15-Pentan-1',3',5'-triylden-[18]annulen (3) aufmerksam. Die Glieder dieser Reihe weisen ein Maximum an Gemeinsamkeiten auf — gleiche Symmetrie (Acen-Konfiguration), annähernd ebenen Annulerring, Starrheit — und sollten daher für Vergleiche besonders geeignet sein. Synthese und Eigenschaften des 1,6;8,13-Propandiylden-[14]annulens (2) rechtfertigen die in die $[4n+2]$ -Annulen-Reihe (1), (2) und (3) gesetzten Erwartungen.

Ausgangspunkt der 1,6;8,13-Propandiylden-[14]annulen-Synthese^[6] war das aus Anthracen (4) über 9,10-Dihydroanthracen leicht erhältliche 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen (5)^[7]. Das Tetraen (5) wurde in THF mit der dreifach molaren Menge Bromoform und Kalium-tert.-butanolat umgesetzt, wobei in 20% Ausbeute das 1:1-Dibromcarben-Addukt (6) vom Fp = 121–122°C entstand. Unterwarf man (6) der Reduktion mit Tri-n-butyl-zinnhydrid, so fiel ein Produkt an, in dem laut NMR-Spektrum das benötigte *endo*-Bromid (7) (*endo* bezogen auf den mittleren sechsgliedrigen Ring) und dessen *exo*-Isomeres im Verhältnis 1:1 vorlagen. Das Monobromid-Gemisch wurde bei –80°C mit Butyllithium behandelt und die dabei gebildeten Organolithium-Verbindungen anschließend bei der gleichen Temperatur mit festem Kohlendioxid versetzt. Es resultierte ein 2:1-Gemisch von *endo*-Säure (8) [22% bez. auf (6), Fp = 186–188°C] und *exo*-Säure [Fp ≈ 200°C (Zers.)], das sich durch Chromatographie an Kieselgel trennen ließ. Die Konfigurationen dieser Säuren gingen aus den Spektren nicht eindeutig hervor, konnten jedoch rückwirkend über die mit Palladium-Kohle gewonnenen Dehydrierungsprodukte [(9) und *exo*-Isomeres] chemisch zugeordnet werden. Die aus der Säure vom Fp = 186–188°C erhaltene dehydrierte Säure [(9); Ausb. 47%; Fp = 180–182°C] bildete mit Brom ein normales Dibrom-Addukt [Fp = 213–214°C (Zers.)], während die isomere dehydrierte Säure ein Bromlacton lieferte.

Das Vorhaben, auf der Stufe der *endo*-Säure (8) die Brücke zu schlagen^[8], stieß auf Schwierigkeiten, denn (8) ergab mit Thionyl- oder Oxalylchlorid nicht das erwartete Säurechlorid, sondern ein β -Chlorketon. Als Ausweg bot sich an, den Brückenschlag ausgehend von der Säure (9) oder (10) zu vollziehen. Da das Dibrom-Addukt der Säure (9) mit metha-



nolischem Kaliumhydroxid leicht zu der das Norcaradien-Skelett enthaltenden Säure (10) [51% bez. auf (9); Fp = 215 bis 217°C (Zers.); NMR (CDCl_3): τ = 2.92 (s, 4 arom. CH), 3.7–4.2 (AA'BB'-System mit einem N-Wert von 10.5 Hz, 4 C=CH), 6.45 und 7.09 (AB-System mit J = 16 Hz, 2 CH₂), 8.92 (s, 1 Cyclopropyl-CH); UV (Methanol): λ_{max} = 267 (ϵ = 2700), 272 nm (2770)] dehydrohalogeniert werden konnte, lag es nahe, die Säure (10) einzusetzen. (10) reagierte mit Thionylchlorid normal zum Säurechlorid, das dann mit Diazomethan in das Diazoketon (11) [86% bez. auf (10); Fp ≈ 100°C (Zers.); IR (CCl_4): CN_2 2120 cm^{-1}] umgewandelt wurde. Die Cu-katalysierte Thermolyse des Diazoketons bewirkte nicht nur den angestrebten Brückenschlag zum Keton (12), sondern führte durch die spontane beiderseitige Norcaradien-Cycloheptatrien-Valenzisomerisierung unmittelbar zu (13) [80%; Fp = 182–183°C; NMR (CDCl_3): τ = 3.5–4.2 (AA'XX'-System, 8 C=CH), 6.52 und 6.92 (AB-System mit J = 15 Hz, 2 CH₂), 7.60 (s, 2 Brücken-CH); UV (Cyclohexan): λ_{max} = 220 (ϵ = 39700), 262 nm (7310); IR (KBr): C=O 1730 cm^{-1}]. Die Dihydro-Verbindung (13) wurde von 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon bereits bei Raumtemperatur zum leuchtend orangefarbenen Keton (14) dehydriert [90%; Fp = 220–221°C; NMR (CDCl_3): τ = 2.09 (s, 2 arom. CH), 1.9–2.6 (AA'BB'-System, 8 arom. CH), 10.87 (s, 2 Brücken-CH); UV (Cyclohexan): λ_{max} = 275 (ϵ = 21400), 308 (106400), 333 (18200, Sch), 365 (8880), 486 (480, Sch), 492 (530), 498 (560), 505 (515 Sch), 513 (450), 520 nm (360); IR (KBr): C=O 1730 cm^{-1}], und dieses ergab schließlich bei der Wolff-Kishner-Reduktion (nach Huang-Minlon) das gewünschte 1,6;8,13-Propandiylden-[14]annulen (2) als stabile gelborange Verbindung vom Fp = 180–181°C (75%).

Die Natur des 14 π -Elektronensystems von (2) geht vor allem aus dem NMR-Spektrum (CDCl_3) hervor (Abb. 1)^[10]. Die Annulen-Protonen erscheinen als Singulett bei τ = 2.12 (H-7, H-14) und als AA'BB'-System mit τ_A = 2.26 und τ_B = 2.45