

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

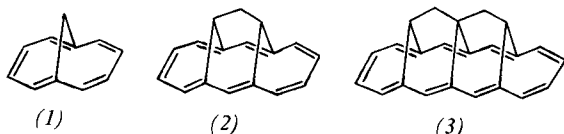
[6] E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel, U. Haberland u. J. Eimer, Angew. Chem. 78, 642 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 603 (1966).

[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^[*]

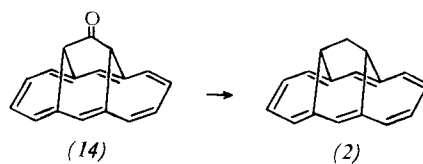
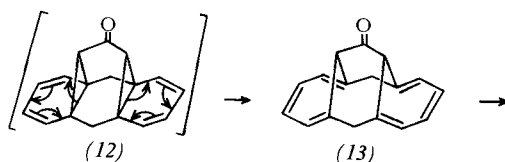
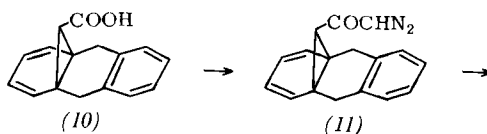
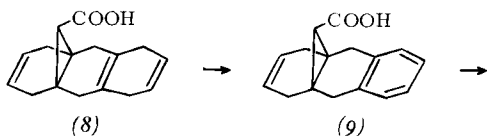
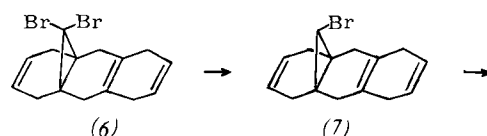
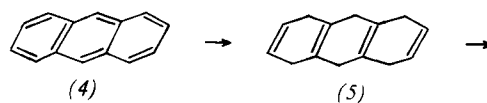
Für vergleichende Untersuchungen an $[4n+2]$ Annulenen wäre es wünschenswert, über eine Annulen-Reihe zu verfügen, deren Glieder in den für die π -Elektronen-Delokalisierung relevanten geometrischen Gegebenheiten des Moleküls — Konfiguration^[3], Konformation und Beweglichkeit des Ringskeletts — einander 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 \approx 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 \approx 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

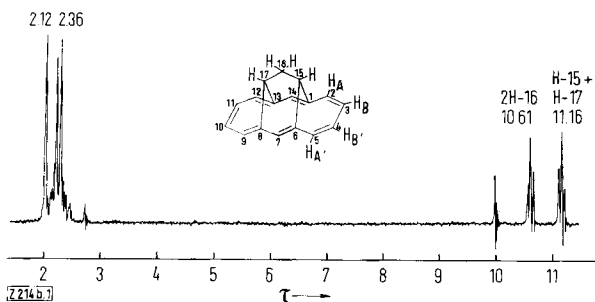


Abb. 1. NMR-Spektrum von 1,6;8,13-Propandiyliden-[14]annulen (2) (in CDCl_3 ; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan).

(H-2 bis H-5 und H-9 bis H-12), während die Brücken-Protonen zu zwei Triplets bei $\tau = 10.61$ (2 H-16) und 11.16 (H-15, H-17) mit $J = 2.8$ Hz Anlaß geben. Aus dem Spektrum der 16,16-dideutierten Verbindung [gewonnen aus (14) mit Tetradeuterio-hydrazin] folgt, daß das bei höherem Feld gelegene Triplett von den beiden äußeren Brücken-Protonen herrührt. Die Absorptionen der Annulen-Protonen bei relativ niedrigem Feld verbunden mit der starken Abschirmung der Brücken-Protonen sprechen für einen Ringstrom im π -Elektronensystem und damit für eine aromatische Struktur. Im gleichen Sinne lassen sich die Kopplungskonstanten der Protonen des AA'BB'-Systems interpretieren ($J_{AB} = 9.15$ Hz, $J_{BB'} = 9.50$ Hz, $J_{AB'} = 0.41$ Hz, $J_{AA'} = 1.37$ Hz). Die Annulen-Protonen von (2) weisen nahezu die gleichen chemischen Verschiebungen und Kopplungsparameter auf wie die des *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulens^[11], was den Schluß erlaubt, daß die geometrischen und elektronischen Verhältnisse in den C_{14} -Ringen der beiden Verbindungen einander weitgehend entsprechen.

Auch nach dem UV-Spektrum ist (2) als aromatisch anzusehen: $\lambda_{\text{max}} = 303$ ($\epsilon = 165000$), 322 (23100, Sch), 362 (6620), 374 (6560), 480 (410), 486 (435), 492 (440), 498 (385, Sch), 506 (300), 513 nm (230) (in Cyclohexan).

Die Röntgen-Strukturanalyse von (2) beweist die näherungsweise ebene Konformation des C_{14} -Ringes und das Vorliegen aromatischer C—C-Bindungen^[12].

In chemischer Hinsicht äußert sich der aromatische Charakter von (2) in der Bildung von Substitutionsprodukten bei der Einwirkung elektrophiler Agentien. Wie beim *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulen^[5b] tritt der Ersts substituent dabei bevorzugt in die 2-Position.

Eingegangen am 19. Februar 1970 [Z 214b]

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. A. Vogel, Dipl.-Chem. H.-K. Kübbeler und Dr. W. Sturm, Institut für Organische Chemie der Universität 5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

[1] Nach einem Vortrag von E. Vogel auf der GDCh-Hauptversammlung in Hamburg, Sept. 1969.

[2] Früher als 1,6;8,13-Propano-[14]annulen bezeichnet.

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

[4] F. Sondheimer, Pure appl. Chem. 7, 363 (1963).

[5] Zusammenfassungen: a) E. Vogel in: Aromaticity. Special Publication No. 21, Chem. Soc., London 1967, S. 113; b) E. Vogel, Chimia 22, 21 (1968).

[6] E. Vogel, Proc. Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research, XII. Organic Synthesis, Houston, Texas, 1968, S. 215.

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

[8] Siehe hierzu H. Musso u. U. Biethan, Chem. Ber. 100, 119 (1967).

[9] Die C=O-Frequenz von (14) (zwischen der von gesättigten Fünfring- und Sechsring-Ketonen gelegen) läßt keine elektronische Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe und dem 14π -Elektronensystem erkennen. Wie R. B. Woodward in einer Diskussion (Welch Foundation Conferences on Chemical Research, XII.) bemerkte, ist eine derartige Wechselwirkung

symmetrie-erlaubt und sollte zu einer Polarisierung der Carbonylgruppe führen [vgl. auch die Übereinstimmung der UV-Spektren von (14) und (2)].

[10] Zur Analyse des NMR-Spektrums s. W. Bremser, J. D. Roberts u. E. Vogel, Tetrahedron Letters 1969, 4307.

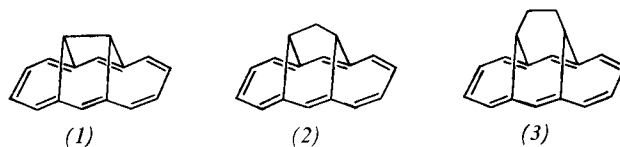
[11] E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 78, 755 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 734 (1966).

[12] G. Casalone, A. Gavezzotti, A. Mugnoli u. M. Simonetta, Angew. Chem. 82, 516 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Nr. 7 (1970); vgl. die Röntgen-Strukturanalyse des *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulens: P. Ganis u. J. D. Dunitz, Helv. chim. Acta 50, 2369 (1967).

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

Von Emanuel Vogel, Wolfgang Sturm und Hans-Dieter Cremer^[*]

Der Austausch der beiden inneren Brückenwasserstoffatome in dem noch unbekannten *syn*-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulen durch eine oder mehrere CH_2 -Gruppen (und die direkte Verknüpfung der beiden Brücken-C-Atome) führt zu der Reihe überbrückter [14]Annulene (1), (2), (3) usw., von der bereits ein Glied, das 1,6;8,13-Propandiyliden-[14]annulen (2)^[1], gewonnen werden konnte.



Betrachtungen an Molekülmodellen lassen voraussehen, daß (2) einen näherungsweise ebenen Annulerring besitzt^[2], während bei den höheren Homologen von (2) die $(\text{CH}_2)_n$ -Zwischenbrücke eine progressive Abbeugung und/oder Verzerrung des peripheren C_{14} -Gerüsts erzwingt. Beim niedrigeren Homologen von (2), dem 1,6;8,13-Äthandiyliden-[14]annulen (1), ist es den Modellen zufolge wahrscheinlich, daß die sterischen Voraussetzungen für die π -Elektronen-Delokalisierung noch besser erfüllt sind als in (2). Die [14]Annulen-Reihe (1), (2), (3) usw. eröffnet somit die Möglichkeit, die Eigenschaften eines cyclisch-konjugierten Systems in Abhängigkeit von der Geometrie des Ringgerüsts zu untersuchen.

Als Ausgangsverbindung zur Synthese des 1,6;8,13-Butandiyliden-[14]annulens (3) diente das Dihydro-[14]annulen-Keton (4)^[1]. Das in Methanol-Methylenchlorid (1 : 1) gelöste Keton (4) lieferte mit ätherischem Diazomethan neben anderen Produkten das gesuchte homologe Keton (5) [Fp = 131–132°C; NMR (CDCl_3): $\tau = 3.5$ –4.2 (Multiplett, bestehend aus zwei teilweise überlagerten AA'XX'-Systemen, 8 C=CH), 6.41 und 7.01 (AB-System mit $J = 13$ Hz, 2 allyl. CH_2), 6.87 (d mit $J = 3.5$ Hz, Brücken- CH_2), 7.22 (s, 1 Brücken-CH), 7.80 (t mit $J = 3.5$ Hz, 1 Brücken-CH)]; UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 224$ ($\epsilon = 30300$), 261 nm (7100)], das sich durch Chromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid-Hexan (2 : 1) isolieren ließ (Ausb. 7%). (5) konnte mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon in siedendem Anisol (24 Std.) unter Bildung von (6) dehydriert werden; Ausbeute 60% [Fp = 164–165°C; NMR (CCl_4): $\tau = 2.05$ (s, 2 arom. CH), 2.25–2.95 (Multiplett, bestehend aus zwei teilweise überlagerten AA'BB'-Systemen, 8 arom. CH), 8.78 (d mit $J = 4.0$ Hz, Brücken- CH_2), 9.87 (s, 1 Brücken-CH), 10.87 (t mit $J = 4.0$ Hz, 1 Brücken-CH)]; UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 272$ ($\epsilon = 8570$, Sch), 305 (121000), 333 (12900, Sch), 360 (7780), 478 (195), 484 (205), 490 (205), 498 nm (170, Sch); IR (KBr): C=O 1708 cm^{-1}]. Unterwarf man schließlich (6) der Wolff-Kishner-Reduktion (nach Huang-Minlon), so entstand der stabile gelbe Kohlenwasserstoff (3) vom Fp = 175 bis 176°C (Ausb. 66%).

Die Spektren von (3) weisen übereinstimmend auf das Vorliegen einer aromatischen Verbindung hin. Das NMR-