

Abb. 1. NMR-Spektrum von 1,6;8,13-Propandiyliden-[14]annulen (2) (in  $\text{CDCl}_3$ ; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan).

(H-2 bis H-5 und H-9 bis H-12), während die Brücken-Protonen zu zwei Triplettts 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  $\pi$ -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<sup>[11]</sup>, was den Schluß erlaubt, daß die geometrischen und elektronischen Verhältnisse in den  $\text{C}_{14}$ -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  $\text{C}_{14}$ -Ringes und das Vorliegen aromatischer C—C-Bindungen<sup>[12]</sup>.

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<sup>[5b]</sup> 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, Zülpicher 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 14  $\pi$ -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.

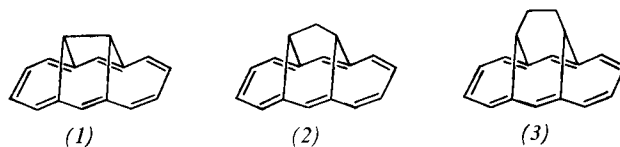
[11] E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel u. H. Günther, Angew. Chem. 78, 755 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 734 (1966).

[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<sup>[\*]</sup>

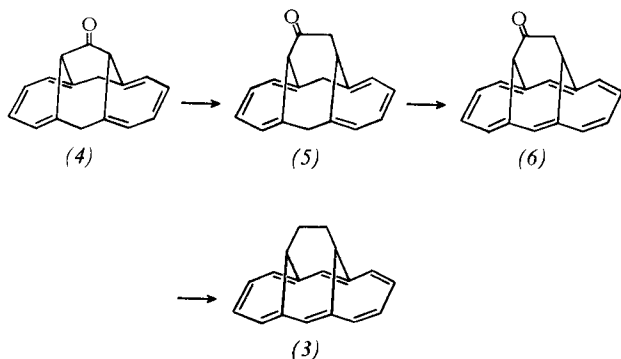
Der Austausch der beiden inneren Brückenwasserstoffatome in dem noch unbekannten *syn*-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulen durch eine oder mehrere  $\text{CH}_2$ -Gruppen (und die direkte Verknüpfung der beiden Brücken-C-Atome) führt zu der Reihe überbrückter [14]Annulene (1), (2), (3) usw., von der bereits ein Glied, das 1,6;8,13-Propandiyliden-[14]annulen (2)<sup>[1]</sup>, gewonnen werden konnte.



Betrachtungen an Molekülmodellen lassen voraussehen, daß (2) einen näherungsweise ebenen Annulene-Ring besitzt<sup>[2]</sup>, während bei den höheren Homologen von (2) die  $(\text{CH}_2)_n$ -Zwischenbrücke eine progressive Abbeugung und/oder Verzerrung des peripheren  $\text{C}_{14}$ -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  $\pi$ -Elektronen-Delokalisierung noch besser erfüllt sind als in (2). Die [14]Annulene-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)<sup>[1]</sup>. 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 ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 3.5$ –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.  $\text{CH}_2$ ), 6.87 (d mit  $J = 3.5$  Hz, Brücken- $\text{CH}_2$ ), 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 ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 2.05$  (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- $\text{CH}_2$ ), 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  $\text{cm}^{-1}$ ]. 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-



Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) (Abb. 1) zeigt für die Annulen-Protonen ein Singulett bei  $\tau = 2.14$  (H-7, H-14) und ein AA'BB'-System mit  $\tau_A = 2.43$  und  $\tau_B = 2.88$  (H-2 bis H-5 und H-9 bis H-12) und für die Brücken-Protonen zwei Signalgruppen bei  $\tau = 9.48$  (2 H-16, 2 H-17) und  $10.96$  (H-15, H-18), die in erster Näherung als Triplett bzw. Quintett ( $^3J = 2.4$  Hz und  $^4J = 1.9$  Hz) angesehen werden können (rel. Intensitäten 2:8:4:2). Die Kopplungskonstanten der Annulen-Protonen H-2 bis H-5 (sowie H-9 bis H-12) betragen:  $J_{AB} = 9.24$  Hz,  $J_{BB'} = 9.31$  Hz,  $J_{AB'} = 0.21$  Hz,  $J_{AA'} = 1.53$  Hz. Die Absorptionen der Annulen- und Brücken-Protonen bei relativ niedrigem bzw. relativ hohem Feld gestatten in Verbindung mit der Symmetrie des Spektrums den Schluß, daß das  $\pi$ -Elektronensystem des Kohlenwasserstoffs delokalisiert ist. Im gleichen Sinne läßt sich das UV-Spektrum von (3) interpretieren [ $\lambda_{\text{max}} = 302$  ( $\epsilon = 145000$ ), 320 (25800, Sch), 360 (7450), 373 (7220, Sch), 467 (270, Sch), 473 (295), 480 (285), 486 (275), 492 nm (215, Sch) (in Cyclohexan)].

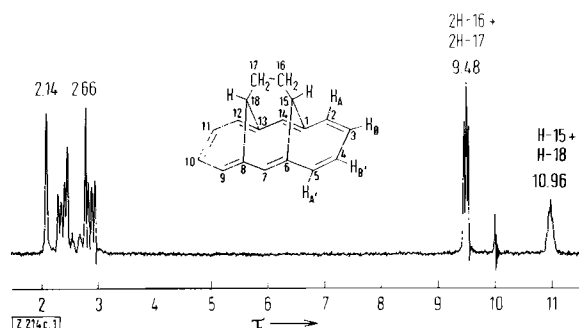


Abb. 1. NMR-Spektrum von 1,6,8,13-Butandiyliden-[14]annulen (3) (in  $\text{CCl}_4$ ; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan).

Die Röntgen-Strukturanalyse des 1,6,8,13-Butandiyliden-[14]annulens (3) steht noch aus<sup>[3]</sup>, doch geht die Geometrie des Moleküls bereits aus einem Vergleich seines NMR-Spektrums mit dem von (2)<sup>[1,4]</sup> deutlich hervor. Beide Verbindungen stimmen in den chemischen Verschiebungen der Annulen- und der CH-Brücken-Protonen praktisch überein; gleiches gilt für die Kopplungskonstanten der Annulen-Protonen. Dagegen liegen im Falle von (3) die Signale der  $\text{CH}_2$ -Brücken-Protonen um ca. 1.1 ppm bei niedrigerem Feld als die von (2). Daraus folgt, daß in (3) der Annulenring noch fast die gleiche, annähernd ebene Konformation besitzt wie in (2), und daß das Ausbleiben der durch die Molekülmodelle nahegelegten Abbeugung des Ringes durch mehr oder weniger starke Bindungswinkel-Deformationen in der Brücke erkauft werden muß. Die im Spektrum von (3) bei vergleichsweise tiefem Feld auftretende  $\text{CH}_2$ -Protonen-Absorption legt nahe, daß die  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -Zwischenbrücke aus dem Raum zwischen den C-Atomen 15 und 18 seitlich und nach oben herausgedrängt ist. Auf eine große Ähnlichkeit der Annulenring-Konformation in (3) und (2) deutet außerdem die auffallende Übereinstimmung der UV-Spektren der beiden Kohlenwasserstoffe hin. Soweit es die bisher verfügbaren geringen Mengen an (3) festzustellen gestatteten, verhält es sich auch chemisch seinem Homologen (2) sehr ähnlich.

Die Spektren von (3) lehren, daß die Geometrie des Moleküls in weit stärkerem Maße als aufgrund der Modellbetrachtungen angenommen durch das Streben des 14  $\pi$ -Elektronensystems nach maximaler p-Orbital-Überlappung bestimmt ist. Es wird daher wesentlich starrer und raumerfüllender Zwischenbrücken als einer  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -Gruppierung bedürfen, um in den überbrückten [14]Annulenen vorliegender Art die beabsichtigte Abbeugung des Annulenringes zu erzwingen.

Eingegangen am 19. Februar 1970 [Z 214c]

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. W. Sturm und  
cand. chem. H.-D. Cremer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

[1] E. Vogel, Proc. Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research, XII. Organic Synthesis, Houston, Texas, 1968, S. 215; E. Vogel, A. Vogel, H.-K. Kübbeler u. W. Sturm, Angew. Chem. 82, 512 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Nr 7 (1970).

[2] Diese Voraussage wurde inzwischen durch die Röntgen-Strukturanalyse von (2) bestätigt; G. Casalone, A. Gavezzotti, A. Mugnoli u. M. Simonetta, Angew. Chem. 82, 516 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Nr. 7 (1970).

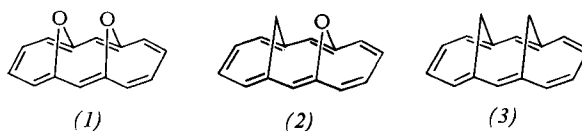
[3] Die Röntgen-Strukturanalyse von (3) wird z. Zt. von Prof. M. Simonetta, Universität Mailand, durchgeführt.

[4] Zur NMR-Analyse von (2) s. W. Bremser, J. D. Roberts u. E. Vogel, Tetrahedron Letters 1969, 4307.

### syn-1,6-Methano-8,13-oxido-[14]annulen<sup>[1]</sup>

Von Emanuel Vogel, Ulrich Haberland und Jürgen Ick<sup>[\*]</sup>

Beim aromatischen syn-1,6,8,13-Bisoxido-[14]annulen (1)<sup>[2]</sup> konnte durch Röntgen-Strukturanalyse<sup>[3]</sup> gezeigt werden, daß der Annulenring annähernd eben ist, daß die C—C-Bindungen innerhalb der experimentellen Fehler gleich lang sind, und daß die Bindungslängen (Mittelwert: 1.392 Å) fast mit dem C—C-Abstand des Benzols übereinstimmen. Ersetzt man in (1) die beiden Sauerstoffatome nacheinander durch die raumerfüllenderen  $\text{CH}_2$ -Gruppen, so nimmt die sterische Wechselwirkung zwischen den Brücken merklich zu. Der Annulenring in syn-1,6-Methano-8,13-oxido-[14]annulen (2) und syn-1,6,8,13-Bismethano-[14]annulen (3) sollte demnach schrittweise abgebeugt werden. Es schien uns reizvoll zu untersuchen, wie sich die geometrischen Änderungen beim Übergang von (1) nach (3) auf das physikalische und chemische Verhalten auswirken.



Wir berichten hier über die stereoisomeren 1,6-Methano-8,13-oxido-[14]annulene [(2) und anti-Isomeres], die in Anlehnung an die Darstellung von (1) und anti-1,6,8,13-Bismethano-[14]annulen<sup>[2b,4]</sup> ausgehend von 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen<sup>[5]</sup> synthetisiert werden sollten. Zur Einführung der Brücken erwies es sich als zweckmäßig, zunächst nach Simmons-Smith zu cyclopropanieren und dann mit Peressigsäure zu epoxidieren. Bei der Umsetzung von Hexahydroanthracen mit Methyljodid und Zink-Kupfer (dreifacher Überschuß des Agens) fand ein nur mäßig selektiver Angriff an den zentralen Doppelbindungen statt, was es erforderlich machte, den gebildeten Cyclopropan-Kohlenwasserstoff (4) chromatographisch zu isolieren [Fp = 56°C; Ausb. 23%; NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 4.3$ –4.6 (2 verbreiterte Singulets, 4 C=CH), 7.5–7.8 (m, 6  $\text{CH}_2$ ), 9.47 und 9.58 (AB-System mit  $J = 3.5$  Hz, Cyclopropyl- $\text{CH}_2$ )]. Behandelte man (4) anschließend mit einem mol Peressigsäure, so erfolgte mit hoher Selektivität Epoxidation an der verbliebenen zentralen Doppelbindung. Es entstand ein Gemisch von syn-Epoxid (5) [Fp = 79–80°C; Ausb. 8%; NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 4.5$  (s, 4 C=CH), 7.5–8.3 (Multiplett, in dem ein AB-System bei