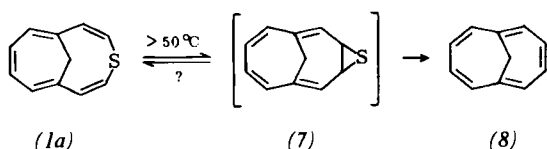


Abb. 1. NMR-Spektren von a) 4,9-Methano-thia[11]annulen (1a), b) 4,9-Methano-oxa[11]annulen (1b) und c) Bicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen (6) in CCl_4 (60 MHz; TMS als innerer Standard).

Rings mit dem Doppelbindungssystem in elektronischer Wechselwirkung steht.

Das 4,9-Methano-oxa[11]annulen (1b) nimmt bezüglich seines NMR-Spektrums (CCl_4) (Abb. 1b), namentlich in der Absorption der Brücken-Protonen, eine Mittelstellung ein zwischen dem von (1a) und dem von (6). Das Spektrum der Oxa-Verbindung enthält ein AA'XX'-System bei $\tau=3.33$ (H-6, H-7) und 3.85 (H-5, H-8) ($J_{5,6}=5.96$, $J_{6,7}=10.54$, $J_{5,7}=0.08$, $J_{5,8}=1.51$), ein AX-System bei $\tau=4.29$ (H-3, H-10) und 4.52 (H-2, H-11) mit $J=6.2$ Hz sowie ein weiteres AX-System bei $\tau=5.48$ (H-12b) und 9.37 (H-12a) mit $J=-10.4$ Hz. Bemerkenswerterweise nimmt beim Übergang von (1a) zu (1b) die Differenz in den chemischen Verschiebungen der Brücken-Protonen um 1.2 ppm ab. Die Größenordnung dieser Abnahme legt aufgrund von Analogien mit Vergleichsverbindungen^[11] nahe, daß sich (1a) und (1b) in ihrer Konformation entsprechen^[12].

Das UV-Spektrum von (1b), das Maxima bei 248 ($\epsilon=39200$) und 328 nm (2450) (in Cyclohexan) aufweist, ist nahezu deckungsgleich mit dem des Kohlenwasserstoffs (6). Daraus folgt, daß (1b) und (6) mit Sicherheit dem gleichen Konformations-Typ angehören, und daß weiterhin die Sauerstoff-Funktion in (1b) – analog den Verhältnissen beim Oxonin^[2a] – keine cyclische Konjugation zu vermitteln vermag.



Bei der oberhalb 50°C eintretenden Schwefel-Eliminierung aus (1a)^[14] wird sehr wahrscheinlich das bisher nicht nachgewiesene 1,6-Methano-[10]annulen-3,4-episulfid (7), dessen Bildung einen symmetrie-erlaubten electrocyclischen Prozeß darstellt, als Zwischenstufe durchlaufen. Versuche, (7) mit Dienophilen abzufangen, blieben ohne Erfolg^[13].

Eingegangen am 15. November 1971 [Z 552a]

[1] Nach einem Vortrag von E. Vogel auf dem XXIII. IUPAC-Kongreß in Boston, Juli 1971.

[2] a) Hetero[9]annulene: A. G. Anastassiou, S. W. Eachus, R. P. Cellura u. J. H. Gebrian, Chem. Commun. 1970, 1133, dort weitere Literatur über Untersuchungen aus diesem Arbeitskreis; S. Masamune, S. Takada u. R. T. Seidner, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7769 (1969); S. Masamune, K. Hojo u. S. Takada, Chem. Commun. 1969, 1204; b) Kondensierte oder alkylierte Thia[11]- und Thia[13]annulene: A. B. Holmes u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5284 (1970); Chem. Commun., im Druck; c) Hetero[17]annulene: G. Schröder, G. Heil, R. Neuberg, G. Plinke u. J. F. M. Oth; vorgetragen von G. Schröder auf dem XXIII. IUPAC-Kongreß in Boston, Juli 1971.

[3] E. Vogel, R. Feldmann u. H. Düwel, Tetrahedron Lett. 1970, 1941.

[4] Diese Reaktion entspricht der Eliminierung von Schwefel aus Thiepinen; J. M. Hoffmann jr. u. R. H. Schlessinger, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5263 (1970); dort weitere Lit.

[5] Untersuchungen zur eindeutigen Klärung der Konformations-Frage bei (1a), (1b) und (6) sind noch im Gange.

[6] Abweichend von den Verhältnissen bei α,β -unge-sättigten Thio-äthern absorbieren bei (1a) die zum Schwefelatom α,α' -ständigen Wasserstoffatome bei höherem Feld.

[7] NMR-Analyse von (6) siehe K. Müllen, Dissertation, Universität Basel 1971; vgl. W. Grimme, J. Reisdorff, W. Jünemann u. E. Vogel, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6335 (1970), Fußnote 13. Über die Kopplungskonstanten der vinylichen Protonen in 1,3-Cyclohexadienen und Cycloheptatrienen siehe H. Günther u. H. H. Hinrichs, Liebigs Ann. Chem. 706, 1 (1967).

[8] Für Beispiele siehe M. Tomoeda, M. Inuzuka, T. Furuta u. T. Takahashi, Tetrahedron Lett. 1964, 1233.

[9] A. D. Buckingham, Can. J. Chem. 38, 300 (1960).

[10] S. Winstein, P. Carter, F. A. L. Anet u. A. J. R. Bourn, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5247 (1965).

[11] C. R. Johnson u. D. C. Vegh, Chem. Commun. 1969, 557; P. T. Lansbury, Accounts Chem. Res. 2, 210 (1969).

[12] Der im NMR-Spektrum von (6) ebenfalls noch festzustellende große Unterschied in den Absorptionen der Brücken-Protonen erscheint ungewöhnlich. Eine Diskussion des Spektrums erfolgt an anderer Stelle.

[13] Nach Fertigstellung des Manuskripts gelang Herrn Dipl.-Chem. M. Mann die Synthese des zu (1a) und (1b) isoelektronischen 1,6-Methano-[12]annulens, einer orange-roten Verbindung vom $F_p=30$ bis 31°C. Das NMR-Spektrum (CCl_4) des Kohlenwasserstoffs zeigt für die Annulen-Protonen ein AA'XX'-System bei $\tau=3.85$ und 4.29 sowie ein enges Multiplett bei $\tau=4.52$ und für die Brücken-Protonen ein AX-System bei $\tau=3.00$ und 7.72 mit $J=-11.4$ Hz.

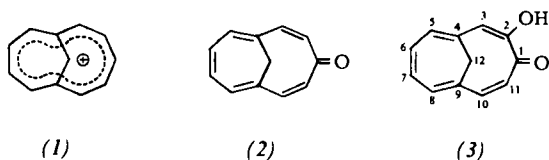
2-Hydroxy-4,9-methano-[11]annulenon, ein 10 π -Elektronen-Analogon des Tropolons^[1]

Von Josef Reisdorff und Emanuel Vogel^[*]

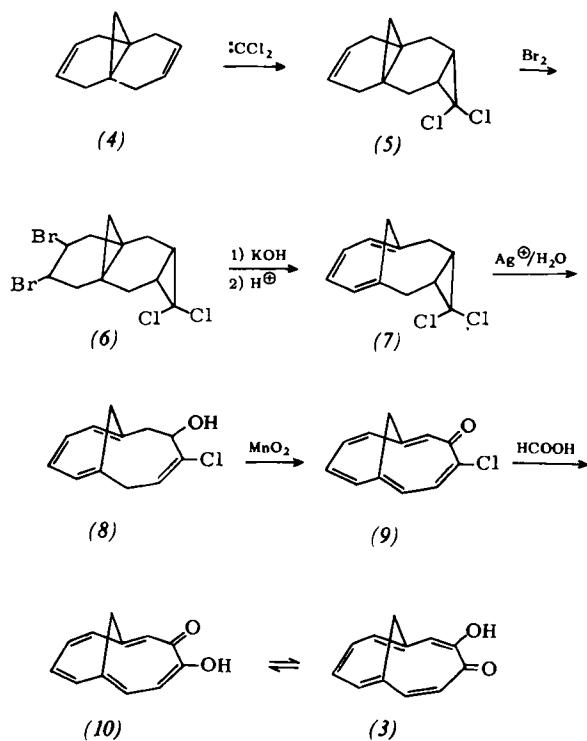
Die Identifizierung des 1,6-Methano-[11]annulenium-Ions (1)^[2] als ein aromatisches 10 π -Elektronen-Analogon des Tropylium-Ions eröffnete die interessante Perspektive, daß die Keto- und Ketohydroxy-Derivate von (1) in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten dem Tropon bzw. den Tropolonen entsprechen. Wie vor kurzem berichtet, konnte diese Erwartung für die Keto-Derivate von (1) (insgesamt fünf Strukturisomere) durch die Synthese des 4,9-Methano-[11]annulenons (2)^[3] sowie der isomeren 3,8- und 2,7-Methano-[11]annulenone^[1] eindrucksvoll

[*] Dr. J. Reisdorff und Prof. Dr. E. Vogel
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

voll bestätigt werden. Wir beschreiben nunmehr die Darstellung des 2-Hydroxy-4,9-methano-[11]annulenons (3), eines von 36 möglichen Isomeren, dessen Eigenschaften es rechtfertigen, die Verbindung als ein 10 π -Elektronen-Analogon des Tropolons aufzufassen.



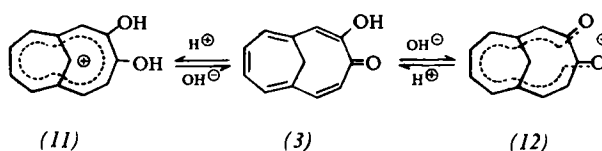
Den Ausgangspunkt des Weges zu (3) bildete das gut zugängliche Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien (4), ein Zwischenprodukt der Synthese des 1,6-Methano-[10]annulens^[4]. Der Kohlenwasserstoff lieferte bei der Umsetzung mit einem geringen Überschuß an Chloroform und Kalium-tert.-butanolat ein einheitliches Monoaddukt vom Fp=45–46°C (Ausb. 37%; 78% bez. auf umgesetztes Dien), dem sehr wahrscheinlich die *anti*-Konfiguration (5) zukommt. (5) ließ sich durch Reaktion mit Brom in der Kälte leicht in das Dibromid (6) überführen (Ausb. 93%; Fp=140°C nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthylacetat). Wurde (6) mit Kaliumhydroxid in Methanol-Dioxan erhitzt und das hierbei angefallene rohe Dehydrobromierungsprodukt mit verdünnter Perchlorsäure in Dioxan-Wasser behandelt, so erhielt man in 88% Ausbeute eine Verbindung vom Fp=98°C, die durch ihr NMR-Spektrum eindeutig als das Cycloheptatrien-Derivat (7) ausgewiesen wird. Die anschließende Hydrolyse von (7), die am vorteilhaftesten mit Silbernitrat in einer siedenden Mischung von Wasser und 1,2-Dimethoxyäthan in Gegenwart einer geringen Menge Pyridin erfolgte, bewirkte die erstrebte disrotatorische Öffnung des Cyclopropanrings, wobei unter Ausbildung des peripheren elfgliedrigen Rings der nicht sehr beständige Alkohol (8) (Ausb. 76%; Fp=92–93°C nach wiederholtem Umlösen aus Hexan-Äthylacetat) entstand. Nach dem NMR-Spek-



trum scheint das Alkohol-Isomere vorzuliegen, bei dem die OH-Gruppe die *syn*-Stellung zur CH₂-Brücke einnimmt. Bei der Behandlung von (8) mit aktiviertem Mangandioxid in siedendem 1,2-Dimethoxyäthan fand nicht nur die erwartete Umwandlung der allylischen Hydroxy- in die Carbonylgruppe statt, sondern es trat überdies Dehydrierung ein, so daß 11-Chlor-3,8-methano-[11]annulenon (9) gewonnen wurde (orange-rote Prismen vom Fp=133–134°C; Ausb. 25–30%). Die Substitution des Chloratoms in (9) durch die Hydroxygruppe gelang am besten, wenn man (9) in wasserfreier Ameisensäure in Anwesenheit von Natriumformiat auf 145–150°C erhitze. Es entstand hierbei eine dünnstschichtchromatographisch einheitliche, in orange-farbenen Prismen (aus Diisopropyläther) kristallisierende stabile Ketohydroxy-Verbindung vom Fp=99°C (Ausb. 60%), bei der es sich um (10) oder das tautomere (3) oder (in Lösung) um ein Gleichgewichtsgemisch der beiden Formen handeln mußte.

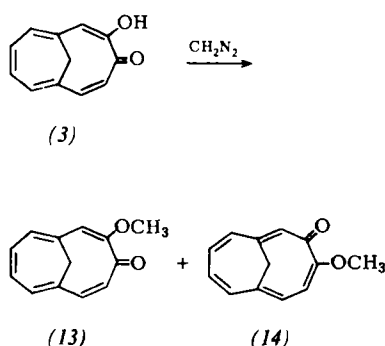
Das 60-MHz-NMR-Spektrum (in CCl₄) der Verbindung, das keine Temperaturabhängigkeit erkennen läßt, zeigt für die olefinischen Protonen ein AB-System bei τ =2.59 (H-10) und 3.21 (H-11) mit J=11.5 Hz, ein schwach aufgespaltenes Triplet bei 2.65 (H-3) und ein Multiplett bei 2.5–3.2 (H-5 bis H-8), für die Brücken-Protonen ein AB-System bei τ =9.13 (*anti*-H-12)^[5] und 9.83 (*syn*-H-12) mit J=–10.9 Hz und für das Hydroxy-Proton ein breites Singulett bei τ =1.44. Dieses Spektrum entspricht in seinem Habitus, insbesondere in der Lage der Absorption der Brücken-Protonen, weitgehend den Spektren des 4,9-Methano-[11]annulenons (2) und des von (3) abgeleiteten Methyläthers (13), unterscheidet sich jedoch deutlich von denen des 3,8-Methano-[11]annulenons und des Methyläthers (14)^[6]. In Parallele hierzu ist das UV-Spektrum der Verbindung mit Maxima (in Cyclohexan) bei 247 (ϵ =11 700, Schulter), 270 (14 900, Sch.), 304 (40 500), 330 (10 100, Sch.), 381 (5 980) und 430 nm (3 500, Sch.) vom gleichen Typ wie die Spektren von (2) und (13); zu den Spektren des 3,8-Methano-[11]annulenons und des Methyläthers (14) besteht dagegen keine ausgeprägte Verwandtschaft^[6]. Das IR-Spektrum [charakteristische Absorptionen (in KBr): 3290 (OH), 1577, 1558, 1536, 1518 cm^{–1} (C=O und C=C)] der Verbindung scheint weniger geeignet, zwischen (3) und (10) zu differenzieren.

Die für die NMR- und UV-Spektren angestellten Vergleiche erlauben den Schluß, daß die Ketohydroxy-Verbindung überwiegend, wenn nicht ausschließlich, als das Tautomere (3) vorliegt. Diese Folgerung deckt sich mit der Voraussage, zu der man aufgrund der für (2) und 3,8-Methano-[11]annulenon ermittelten pK_a-Werte^[7] von –0.6 \pm 0.1 bzw. +0.5 \pm 0.1 gelangt. Da 3,8-Methano-[11]annulenon das Isomere (2) in seiner Basizität um 1.1 pK_a-Einheiten übertrifft, sollte (3) im Gleichgewicht zwischen den beiden Ketohydroxy-Tautomeren klar bevorzugt sein.



Das wesentliche chemische Merkmal von (3) ist sein dem Tropolon analoges Verhalten, sowohl mit Säuren als auch mit Basen Salze zu bilden. Wie sich spektroskopisch leicht nachweisen läßt, wird (3) durch Säuren zum 8,9-Dihydroxy-1,6-methano-[11]annulenium-Ion (11) protoniert. Im

NMR-Spektrum (in CF_3COOH) offenbart sich der Übergang von (3) in (11) dadurch, daß sich die Resonanzen der olefinischen Protonen erheblich nach tieferem Feld (Multipl. bei $\tau=1.2-2.0$) verschieben, während das AB-System der Brücken-Protonen entsprechend nach höherem Feld ($\tau=9.87$ und 11.05 mit $J=-10.7$ Hz) wandert. Das in äthanolischer Perchlorsäure aufgenommene UV-Spektrum von (3) weist wie das von protoniertem (2) vorzügliche Übereinstimmung mit dem des Ions (1)^[8] auf. Als Säure liefert (3) mit Alkalimetallhydroxiden Salze (12), die sich in Wasser mit dunkelroter Farbe lösen. Der für (3) durch potentiometrische Titration in Wasser gemessene pK_a -Wert beträgt 8.25. (3) erreicht somit zwar nicht die Säurestärke des α -Tropolons (7.00)^[9], ist jedoch acider als Benzo[d]tropolon (10.2)^[10].



Die Acidität von (3) gestattet es, die Verbindung ohne Katalysator mit Diazomethan zu methylieren, wobei die Äther (13) ($\text{Fp}=122^\circ\text{C}$) und (14) ($\text{Fp}=143^\circ\text{C}$) im Verhältnis von 6:1 (Gesamtausbeute 64%) anfallen. Da (14) unabhängig hiervon durch Umsetzung von (9) mit Natriummethanolat synthetisiert werden konnte, ist die Strukturzuordnung für die beiden Äther einwandfrei gesichert. Die Diazomethan-Methylierung von (3) verläuft sehr wahrscheinlich über ein Kontaktionenpaar^[11] aus dem Methylidiazonium-Ion und (12), so daß es nicht zulässig ist, aus dem Mengenverhältnis von (13) und (14) auf die Lage des Gleichgewichts zwischen (3) und (10) zu schließen.

Eingegangen am 29. November 1971 [Z 552 b]

[1] Auszugsweise vorgetragen von E. Vogel auf dem XXIII. IUPAC-Kongreß in Boston, Juli 1971.

[2] W. Grimme, H. Hoffmann u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 77, 348 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 354 (1965); E. Vogel, R. Feldmann u. H. Düwel, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1941.

[3] W. Grimme, J. Reisdorff, W. Jünemann u. E. Vogel, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6335 (1970).

[4] E. Vogel u. H. D. Roth, *Angew. Chem.* 76, 145 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 228 (1964).

[5] Die Bezeichnungen *syn* und *anti* beziehen sich auf die Stellung der Brücken-Protonen zum Cycloheptatrien-Strukturelement.

[6] J. Reisdorff, Dissertation, Universität Köln 1970.

[7] Die pK_a -Werte wurden spektrophotometrisch in wäßriger Schwefelsäure unter Verwendung der Hammettschen H_0 -Werte bestimmt; vgl. H. Hoffmann, Dissertation, Universität Köln 1967.

[8] W. Grimme, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel u. J.-P. Weber, *Helv. Chim. Acta* 51, 225 (1968).

[9] J. W. Cook, A. R. Gibb, R. A. Raphael u. A. R. Somerville, *J. Chem. Soc.* 1951, 503.

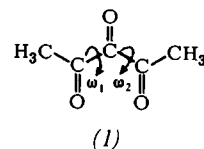
[10] B. E. Bryant u. W. C. Fernelius, *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 3783 (1954).

[11] J. S. Pyrek u. O. Achmatowicz jr., *Tetrahedron Lett.* 1970, 2651.

Geometrie und n-Ionisierungsenergien alkylsubstituierter Triketone^[**]

Von Jürgen Kroner und Walter Strack^[*]

Als Modell zum Studium der bisher unbekannten Molekülgeometrie sowie der Photoelektronen(PE)-Spektren offenkettiger Triketone wurde das Dimethyl-Derivat (Pentanttrion) (1) gewählt.



Eine MINDO/2-Minimierung^[1] in Funktion der Verdrehungswinkel ω_1 und ω_2 um die CC-Achsen ergibt als stabilste Form eine nichtplanare Konformation (2) (vgl. Abb. 1) mit betragsmäßig gleicher, jedoch entgegengerichteter Auslenkung der beiden Acetylgruppen aus der C—C—C-Ebene ($\omega_1, \omega_2 \approx \pm 90^\circ$); der Energieunterschied der Konformationen (1) und (2) errechnet sich zu 21.8 kcal/mol, wobei die gestaffelte Einstellung der Methylgruppen gegenüber der ekliptischen nur wenig (≈ 0.4 kcal/mol) bevorzugt erscheint. Abweichungen von der Planarität wurden für Biacetyl nach Kerr-Effekt-Messungen^[2] und für Triketone aufgrund elektronenspektroskopischer Argumente^[3] gefordert; demnach sollte jedoch Dimethyltriketone Verdrehungswinkel ω_1, ω_2 von $\approx 0^\circ, 90^\circ$ aufweisen. Zusätzliche Hinweise auf eine mögliche nichtplanare Anordnung der drei Carbonylgruppen in (1) liefern CNDO-CI-Berechnungen der Anregungsenergien sowie MINDO/2- (1.95 D) und CNDO/2-Dipolmomente

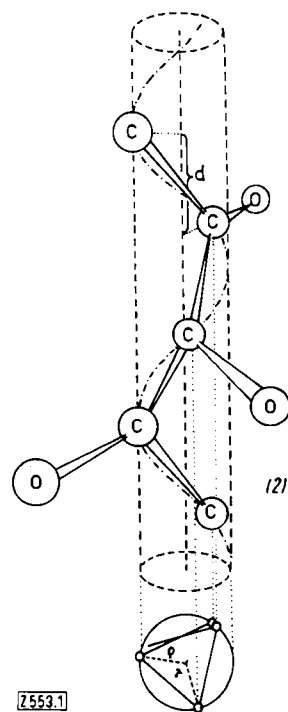


Abb. 1. Helixmodell dialkylsubstituierter Triketone [6].

[*] Dr. J. Kroner und Dipl.-Chem. W. Strack
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.