

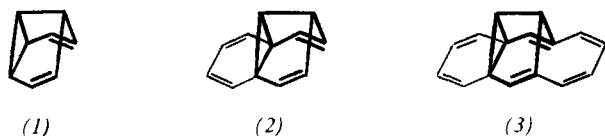
- [199] H. Schäfer, K. H. Janzon u. A. Weiß, Angew. Chem. 75, 451 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 393 (1963).
- [200] B. Eisenmann, K. H. Janzon, H. Schäfer u. A. Weiß, Z. Naturforsch. 24b, 457 (1969).
- [201] K. Turban u. H. Schäfer, Z. Naturforsch., im Druck.
- [202] K. W. Ray u. R. G. Thompson, Metals Alloys 1, 314 (1930).
- [203] D. E. Sands, D. H. Wood u. W. J. Ramsey, Acta Crystallogr. 17, 986 (1964).
- [204] E. Alberti, Z. Metallk. 26, 6 (1934).
- [205] E. M. Flanigen, Thesis, Syracuse University, Syracuse N. Y. 1952.
- [206] K. R. Andress u. E. Alberti, Z. Metallk. 27, 126 (1935).
- [207] G. Bruzzone, Atti Accad. Naz. Lincei 48, 235 (1970).
- [208] B. Eisenmann, H. Schäfer u. K. Turban, unveröffentlicht.
- [209] W. Müller, unveröffentlicht.
- [210] z. B.: U. Dehlinger, Z. Elektrochem. 46, 627 (1940).
- [211] F. Laves in: Theory of Alloy Phases. 37. Nat. Metal Congr. Expos., Philadelphia (Oktober 1955).
- [212] W. Biltz: Raumchemie der festen Stoffe. L. Voss, Leipzig 1934.
- [213] F. Lihl u. A. Dehmel, Z. Metallk. 43, 307 (1952).
- [214] I. Mayer, I. Shidlovsky u. E. Yamir, J. Less-Common Metals 12, 46 (1967).
- [215] G. Jaugg u. H. Bach: Quecksilber und Amalgammetallurgie, Handbuch der technischen Elektrochemie, Bd. 1. Leipzig 1961.
- [216] P. Lebeau u. I. Figueras, C. R. Acad. Sci 136, 1329 (1903).
- [217] O. Hönigschmid, Mh. Chem. 27, 205 (1906).
- [218] D. Kummer u. L. Diehl, Angew. Chem. 82, 881 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 895 (1970).
- [219] W. Biltz u. F. Weibke, Z. Anorg. Allg. Chem. 223, 321 (1935).
- [220] A. Faessler, Angew. Chem. 84, 51 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 34 (1972).
- [221] K. Länger, J. Phys. Chem. Solids 32, 609 (1971).
- [222] E. Zöpf, Dissertation, Universität München 1972.
- [223] H. Krämer, Dissertation, Universität München 1960.
- [224] G. Wiech u. E. Zöpf, Int. Conf. Band Structure Spectrosc. Metals Alloys, Univ. Strathclyde Glasgow, Sept. 1971.
- [225] G. Wiech u. E. Zöpf, Int. Symp. Electronic Struct. Properties Transition Metals, Alloys, Compounds, Kiev, Mai 1972.
- [226] W. Müller, B. Eisenmann u. W. Bremser, unveröffentlicht.
- [227] W. B. Pearson, Acta Crystallogr. 17, 1 (1964).
- [228] W. Klemm u. E. Busmann, Z. Anorg. Allg. Chem. 319, 297 (1963).
- [229] B. Eisenmann, H. Schäfer u. K. Turban, unveröffentlicht.
- [230] W. F. Claussen, J. Chem. Phys. 19, 1425 (1951).
- [231] H. Thurn u. H. Krebs, Angew. Chem. 78, 1101 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1047 (1966).
- [232] C. Cros, M. Pouchard, P. Hagenmüller u. J. S. Kasper, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 2737 (1968).
- [233] B. Eisenmann, Ch. Riekel, H. Schäfer u. A. Weiß, Z. Anorg. Allg. Chem. 372, 325 (1970).
- [234] K. Siegbahn et al.: ESCA. Almqvist & Wiksell, Uppsala 1967.
- [235] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 80.
- [236] G. Kienast u. J. Verna, Z. Anorg. Allg. Chem. 310, 143 (1961).
- [237] H. G. v. Schnering u. W. Dahlmann, Naturwissenschaften 58, 623 (1971).
- [238] H. G. v. Schnering u. W. Wichtelhaus, Naturwissenschaften 59, 78 (1972).
- [239] W. Dahlmann u. H. G. v. Schnering, Naturwissenschaften 59, 420 (1972).
- [240] S. C. Abrahams u. E. Grison, Acta Crystallogr. 6, 206 (1953).

ZUSCHRIFTEN

Semibullvalene als potentielle Homoaromaten

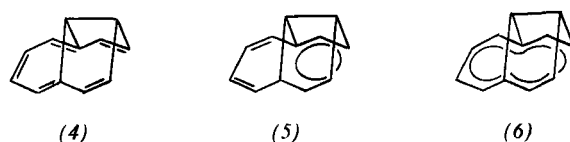
Von Emanuel Vogel, Udo H. Brinker, Klaus Nachtkamp, Jürgen Wassen und Klaus Müllen^[*]

Die Einführung geeigneter Substituenten in Semibullvalen (1) vermag nach EH- und MINDO/2-Kalkulationen^[1] die Aktivierungsenergie der Cope-Umlagerung auf negative Werte zu senken, so daß Moleküle mit homoaromatischem Charakter^[2] resultieren. Im Verfolg dieser Vorstellungen diskutierten kürzlich Paquette et al.^[3] die interessante Möglichkeit, daß das durch eine 1,3-Butadien-Einheit überbrückte Semibullvalen (2) bzw. dessen Valenzisomeres (4) als homoaromatisches 6 π - oder 10 π -Elektronensystem [(5) bzw. (6)] vorliegt.

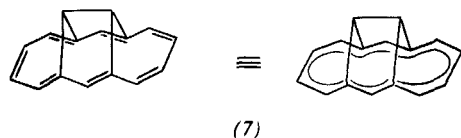


[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. U. H. Brinker, Dipl.-Chem. K. Nachtkamp und Dipl.-Chem. J. Wassen
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47
Dr. K. Müllen
Laboratorium für Organische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (Schweiz)

Den Autoren gelang die Synthese eines Kohlenwasserstoffs, dem eindeutig die Struktur des Tricyclo[5.4.1.0^{4,12}]dodeca-2,5,7,9,11(1)-pentaens (4) zukommt. Es blieb jedoch ungeklärt, ob (4) tatsächlich ein Homoaromat ist.



Die genannte Untersuchung berührt in sehr delikater Weise unsere Studien über überbrückte [14]Annulene^[4]. Gliedert man nämlich an (1) eine zweite 1,3-Butadien-Einheit an, so gelangt man zur Verbindung (3), die uns unlängst in Gestalt ihres Valenzisomeren (7), des 1,6,8,13-Äthandiyliden-[14]annulens^[5], begegnet ist.

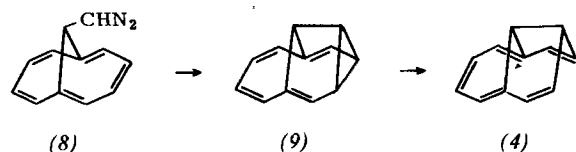


Nach unserer Meinung ist die bemerkenswerte thermodynamische Stabilität von (7) primär auf die aromatische Delokalisation des peripheren 14 π -Elektronensystems zurückzuführen^[4, 6]. Diese Auffassung wäre zweifellos re-

sionsbedürftig, wenn sich erweisen sollte, daß der Paquette-sche Kohlenwasserstoff, der in (7) als Strukturelement enthalten ist, eine ausgeprägte Homoaromatizität – vergleichbar etwa der des Homotropylium-Ions^[2] oder des Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2,4-dien-tricarbylchroms^[7] – zeigt.

Wir berichten hier über eine unabhängige Synthese von (4) und weisen anhand spektroskopischer Vergleiche nach, daß die homoaromatischen Strukturen (5) und (6) keinen gewichtigen Beitrag zum Grundzustand des Moleküls liefern.

Ausgangsbasis für die Gewinnung von (4) war der aus 11-Lithium-1,6-methano-[10]annulen^[8] mit Dimethylformamid in Tetrahydrofuran (–70°C) erhältliche 1,6-Methano-[10]annulen-11-carbaldehyd; Fp=103 bis 104°C (Ausb. 75%).



Der Aldehyd ergab mit Hydrazinhydrat in Methanol das Hydrazon, das man jedoch nicht isolierte, sondern in ätherischer Lösung sogleich der Oxidation mit Silberoxid unterwarf. Die gebildete Diazoverbindung (8) erlitt unter den Reaktionsbedingungen spontane Zersetzung, wobei ein Gemisch von C₁₂H₁₀-Kohlenwasserstoffen anfiel^[9]. Die Auftrennung des Gemischs an einer mit AgNO₃ (20%) imprägnierten Aluminiumoxid-Säule (Eluens: Benzol/Pentan 1:1) lieferte das über (9) entstandene, gesuchte Tricyclo[5.4.1.0^{4,12}]dodeca-2,5,7,9,11(1)-pentaen (4) als extrem luftempfindliche, gelbstichige (Eigenfarbe) Verbindung vom Kp=37–38°C/0.02 Torr; Fp=7–8°C (Nadeln aus Methanol); Ausb. 5–7%; UV-Spektrum: λ_{max} (Cycloheptatrien)=245 (ε=31 500, Schulter), 253 (32 300), 338 nm (2800). Außer (4) wurden Naphthalin (42%), Benzocyclooctatetraen (6%) und 11-Methylen-1,6-methano-[10]annulen (2%) erhalten.

Eine Klärung des Homoaromatizitätsproblems bei (4) versprach am ehesten das NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 1). Liegt (4) als der Homoaromat (6) vor, so ist ein diamagnetischer Ringstrom zu erwarten, der sich in einer Entschirmung der vinyllischen Protonen, in einer hierzu komplementären Abschirmung des Brücken-Protons 11-H^[1] und vermutlich auch in einer Angleichung der vicinalen Kopplungskonstanten J_{2,3} und J_{3,4} manifestieren sollte. Zur Auswertung des NMR-Spektrums von (4) schien es uns unerlässlich, die Spektren geeigneter Modellverbindungen zum Vergleich heranzuziehen. Als Modell für ein nicht-delokalisiertes (4) erachteten wir 1,6-Divinylcycloheptatrien (11)^[10], denn bei diesem konformativ nicht fixierten Molekül wird man eine starke Homokonjugation, wie sie bei (4) diskutiert wird, kaum ernstlich in Erwägung ziehen. Tatsächlich stimmt das NMR-Spektrum von (11) im Rahmen der Vergleichsmöglichkeiten weitgehend mit den Spektren 1,6-alkylsubstituierter Cycloheptatriene überein^[11]. Als Referenzverbindung für ein delokalisiertes (4) gemäß Formel (6) bietet sich zwangsläufig 1,6-Methano-[10]annulen an. Der Vollständigkeit halber wurde Bicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen (10)^[12], das strukturell eine Mittelstellung zwischen (4) und (11) einnimmt, in die Diskussion einbezogen (vgl. Tabelle 1).

Die NMR-Spektren von (4), (10) und (11) zeigen erwartungsgemäß analoge Aufspaltungsmuster. Die vinyllischen Protonen des Cycloheptatrien-Strukturelements erscheinen jeweils als AA'XX'-System, während die Protonen der terminalen Doppelbindungen zu einem oder mehreren Multipletts, die nach höherem Feld abgesetzt sind, Anlaß geben. Dem über dem Cycloheptatrien-Strukturelement angeordneten Brücken-Proton 11-H_{syn} bei (4) und (10)^[1] kommen die Signale bei höchstem Feld zu.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Parameter [100 MHz-Spektren (in CCl₄); τ-Werte in ppm; J (in Hz)] von (4), (10) und (11). Die für (4) aus Analogiegründen gewählte Bezifferung, die nicht der IUPAC-Nomenklatur entspricht, gilt sinngemäß auch für die Kohlenwasserstoffe (10) und (11).

	(4)	(10)	(11)
τ 3-H, 4-H	3.36	3.26	3.50
τ 2-H, 5-H	3.70	3.71	3.88
τ 7-H, 10-H	3.60	3.72	3.59
τ 8-H, 9-H	4.03	5.22	4.57
			4.96
τ 12-H	6.24	6.21	
		7.02 [b]	
τ 11-H _{syn} [a]	8.24	9.80	
			7.48
τ 11-H _{anti}		6.20	
J _{2,3}	6.44	6.02	6.14
J _{3,4}	10.99	10.58	11.38
J _{7,8}	5.30	11.48	10.57
			17.33
J _{8,12}	2.35	5.66	
		9.99	
J _{11,12}	7.41		

[a] syn-ständig bezogen auf das Cycloheptatrien-Doppelbindungssystem.

[b] Die Zuordnung von 12-H_{syn} und 12-H_{anti} ist unsicher.

Ein genauer Spektrenvergleich anhand der Daten von Tabelle 1 läßt klar die nahe Verwandtschaft von (4) und (10) untereinander und mit dem als nichtdelokalisiertes Cycloheptatrien aufzufassenden Modell (11) erkennen. Im besonderen stellt man fest, daß diese drei Verbindungen in den NMR-Parametern der Protonen des Cycloheptatrien-Strukturelements und in denen der vinyllischen Protonen 7-H, 10-H auffallende Ähnlichkeit aufweisen. Von 1,6-Methano-[10]annulen, bei dem die Doppelbindungen des Cycloheptatrien-Strukturelements in das periphere cyclisch-konjugierte 10π-Elektronensystem integriert sind, hebt sich (4) dagegen sowohl in den chemischen Verschiebungen der vinyllischen Protonen 2-H bis 5-H (sowie 7-H bis 10-H) als auch durch die Alternanz der vicinalen Kopplungen J_{2,3} und J_{3,4} deutlich ab^[13].

Als Schlußfolgerung ergibt sich hieraus, daß (4) die π-Elektronenstruktur eines 1,6-Divinylcycloheptatriens besitzt und daß somit kein zwingender Anlaß besteht, die Verbindung durch homoaromatische Strukturen wie (5) und (6) zu beschreiben.

Die Annahme, das hochreaktive (4) liege als das cyclisch delokalisierte (6) vor, erscheint vollends unrealistisch, wenn man das NMR-Spektrum von (4) dem von (7) gegenüberstellt. Wie aus Abbildung 1 ersichtlich, verschieben sich beim Übergang von (4) nach (7) die Resonanzen der einander entsprechenden vinyllischen Protonen um 1.2 bis 1.9 ppm nach tieferem Feld und die des Brücken-Protons (11-H^[1] bzw. 15-H) um 3.6 ppm nach höherem Feld.

[*] Zur Bezifferung s. Tabelle 1.

Angesichts derartig dramatischer Verschiebungen steht außer Zweifel, daß (7) seine elektronische und thermodynamische Stabilität in erster Linie der peripheren Delokalisation des 14π -Elektronensystems verdankt.

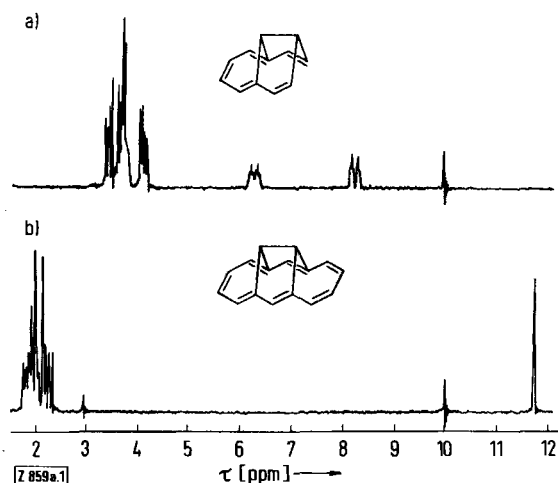


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren von a) Tricyclo[5.4.1.0^{4,12}]dodeca-2,5,7,9,11(1)-pentaen (4) (in CCl_4) und b) 1,6;8,13-Äthandiyliden-[14]annulen (7) (in CDCl_3) (60 MHz; TMS als innerer Standard).

Auch ein UV-Spektrenvergleich läßt bei (4) keine Besonderheit in der π -Elektronenstruktur erkennen. Man findet, daß die UV-Spektren von (4), (10) und (11) einander sehr ähnlich sind und in ihrem Typ denen von 1,6-Dialkylcycloheptatrienen^[11] entsprechen. Das Spektrum des delokalisierten 1,6-Methano-[10]annulens ist demgegenüber mit dem des Benzols verwandt.

Die jüngst berichtete Parallelität in den ^{13}C -NMR-Spektren von (4) und 1,6-Methano-[10]annulen^[14], die im Sinne von (6) interpretiert wurde, ist durch einen Irrtum in der Zuordnung der ^{13}C -Resonanzsignale vorgetäuscht^[15]. Das Homoaromatizitäts-Problem bei (4) wird durch diese Befunde im Grunde auf die noch ungelöste Frage zurückgeführt, in welchem Ausmaß Cycloheptatriene homoaromatischen Charakter besitzen. Die hier angewandten Methoden sind offensichtlich nicht empfindlich genug, um homokonjugative Wechselwirkungen in (4) zu erfassen.

Eingegangen am 19. April 1973 [Z 859a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] M. J. S. Dewar u. W. W. Schoeller, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1481 (1971); M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, ibid. 93, 7201 (1971); R. Hoffmann u. W.-D. Stohrer, ibid. 93, 6941 (1971).

[2] Zum Konzept der Homoaromatizität siehe S. Winstein, Special Publ. Nr. 21. The Chemical Society, London 1967, S. 5; P. Bischof, R. Gleiter u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1425 (1970).

[3] L. A. Paquette, R. E. Wingard, Jr. u. R. K. Russell, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4739 (1972).

[4] E. Vogel, Pure Appl. Chem. 28, 355 (1971).

[5] E. Vogel u. H. Reel, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4388 (1972).

[6] Zur Homokonjugation bei überbrückten [14]Annulenen siehe die Diskussion von E. Heilbronner in: The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry. Vol. III, S. 58 (1971).

[7] W.-E. Bleck, W. Grimme, H. Günther u. E. Vogel, Angew. Chem. 82, 292 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 303 (1970).

[8] E. Vogel, Special Publ. Nr. 21. The Chemical Society, London 1967, S. 113.

[9] Die Bildung von (4) beim Zerfall der Diazoverbindung (8) ist insofern bemerkenswert, als der Versuch, Cycloheptatrienyldiazomethan auf analogem Wege in Semibullvalen umzuwandeln, nicht zum Erfolg führte; H. E. Zimmerman u. L. R. Sousa, J. Amer. Chem. Soc. 94, 834 (1972).

[10] 1,6-Divinylcycloheptatrien [$K_p = 52\text{--}53^\circ\text{C}/0.2\text{ Torr}$; UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 237$ ($\epsilon = 45200$), 245 (57500) und 330 nm (6300)] wurde durch Umsetzung von 1,3,5-Cycloheptatrien-1,6-dicarbaldehyd mit Triphenylphosphoniummethylen gewonnen (unveröffentlichte Versuche mit W. Büschken).

[11] E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer u. H. Günther, Liebigs Ann. Chem. 759, 1 (1972).

[12] E. Vogel, R. Feldmann u. H. Düwel, Tetrahedron Lett. 1970, 1941. Die Ähnlichkeit in den UV-Spektren von (10) und seinem Homologen, in welchem die beiden Methylengruppen durch eine weitere Methylengruppe verbunden sind (noch unveröffentlicht), erhärtet die schon früher aufgrund von NMR-Befunden geäußerte Vermutung, daß (10) in der syn-Konformation (räumliche Nachbarschaft der beiden CH_2 -Gruppen) vorliegt; E. Vogel, R. Feldmann, H. Düwel, H.-D. Cremer u. H. Günther, Angew. Chem. 84, 207 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 217 (1972).

[13] H. Günther, Z. Naturforsch. 20b, 948 (1965).

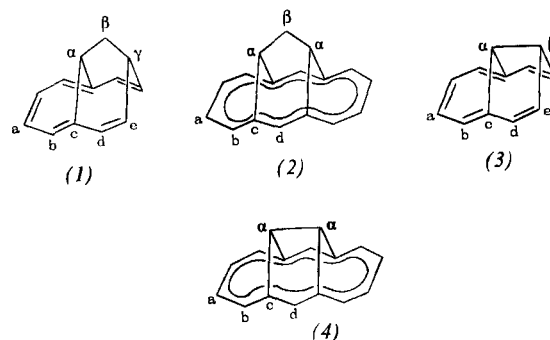
[14] E. Wenkert, E. W. Hagaman, L. A. Paquette, R. E. Wingard, Jr. u. R. K. Russell, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 135.

[15] H. Günther, H. Schmickler, U. H. Brinker, K. Nachtkamp, J. Wassen u. E. Vogel, Angew. Chem. 85, 762 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 9 (1973).

Zur Bedeutung stereochemischer Faktoren für die chemische Verschiebung der ^{13}C -Resonanz^[**]

Von Harald Günther, Hans Schmickler, Udo H. Brinker, Klaus Nachtkamp, Jürgen Wassen und Emanuel Vogel^[*]

Bisher lehrt die Erfahrung^[1], daß die kernmagnetische ^{13}C -Resonanzfrequenz von stereochemischen Faktoren wie Konformation, Ringgröße und Ringspannung empfindlich beeinflusst wird, während sie andererseits auf Unterschiede in der π -Elektronenstruktur ungesättigter cyclischer Systeme nicht signifikant anspricht. Insbesondere spielt der Ringstromeffekt hier nur eine untergeordnete Rolle^[2,3]. Versuche, ^{13}C -NMR-Daten bei vergleichenden Untersuchungen an olefinischen und potentiell aromatischen Systemen als Aromatizitätskriterien zu benutzen^[4-6], sind daher nicht ohne Risiko, wie wir am Beispiel der Verbindungen (1)–(4)^[7-9] zeigen.



Die ^1H -NMR-Spektren weisen eindeutig (1) und (3) als olefinisch^[7], (2) und (4) jedoch als delokalisierte [14]Annulene aus^[8,9]. Im Gegensatz dazu geht aus Tabelle 1

[*] Prof. Dr. H. Günther, Dipl.-Chem. H. Schmickler, Dipl.-Chem. U. H. Brinker, Dipl.-Chem. K. Nachtkamp, Dipl.-Chem. J. Wassen und Prof. Dr. E. Vogel, Institut für Organische Chemie der Universität 5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

[**] Anwendungen der ^{13}C -Resonanz-Spektroskopie, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 6. Mitteilung: H. Günther, H. Schmickler, W. Bremser, F. A. Straube u. E. Vogel, Angew. Chem. 85, 585 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 570 (1973).