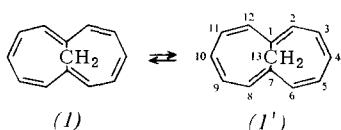


1,7-Methano-[12]annulen – das 12 π -Analogon des 1,6-Methano-[10]annulens

Von Emanuel Vogel, Heinrich Königshofen, Klaus Müllen und Jean F. M. Oth^{1*}

Herrn Professor Heinrich Hellmann zum 60. Geburtstag gewidmet

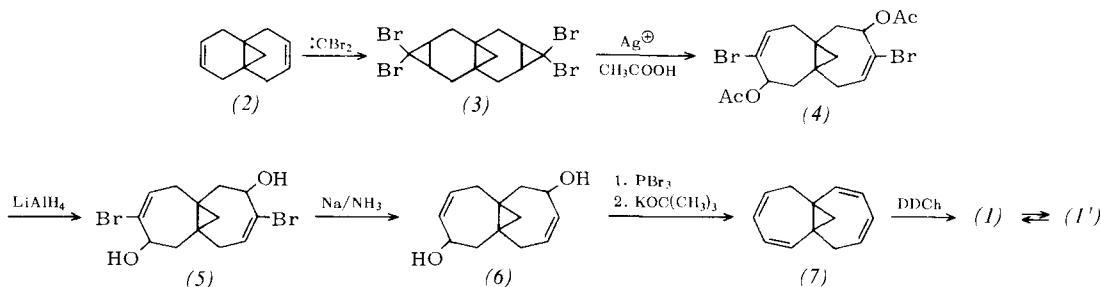
Die Erkenntnis, daß 1,6-Methano-[10]annulen^[1] aromatischen Charakter besitzt, während die einfachen [10]Annulene^[2] – durch sterische Faktoren bedingt – reaktive Polyolefine darstellen, unterstreicht nachdrücklich die Bedeutung des Konzepts der „Überbrückung“^[1,3] für die Verifizierung der Hückel-Regel im Falle des neutralen 10 π -Elektronensystems. Die Anwendung dieses Konzepts erscheint darüber hinaus geeignet, die gegenwärtigen Vorstellungen über die Natur von 4n π -Elektronensystemen^[4] experimentell zu untermauern.



Unser besonderes Interesse galt dem 1,7-Methano-[12]annulen (1), denn es entspricht in der Geometrie des Ringgerüsts dem 1,6-Methano-[10]annulen und ist daher als dessen 12 π -Analogon aufzufassen^[5]. Nach Molekülmodellen ist der periphere Annulenring von (1) nur mäßig gewellt, wohingegen das nicht-überbrückte [12]Annulen^[6], das in der Konfiguration mit alternierenden *cis*- und *trans*-Doppelbindungen vor-

brom-5,11-diacetoxy-tricyclo[5.5.1.0^{1,7}]tridecadienen (Ausb. ca. 50%)^[9], aus dem durch fraktionierende Kristallisation aus Essigester ein einheitliches Isomeres der wahrscheinlichen Struktur (4) abgetrennt werden konnte ($F_p=200-202^\circ\text{C}$; Ausb. 15%). (4) wurde darauf in das Diol (6) ($F_p=189$ bis 191°C ; Ausb. 50%) übergeführt, indem man die Acetatgruppen durch Reduktion mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran entfernte und das dabei erhaltene (5) als Rohprodukt in Tetrahydrofuran-Lösung mit Natrium in flüssigem Ammoniak (-78°C) behandelte.

Versuche, (6) zu dehydratisieren, verliefen unbefriedigend. (6) wurde daher mit Phosphortribromid in das Dibromid ($F_p=152-153^\circ\text{C}$; Ausb. 36%) umgewandelt, das sich mit Kalium-tert.-butanolat in Tetrahydrofuran (0°C) leicht zum Tetraen (7) und dessen Isomerem mit spiegelbildlicher Anordnung der konjuguierten Doppelbindungen [$K_p=56-59^\circ\text{C}/0.4$ Torr (Gemisch); Ausb. 27%] dehydriert bromieren ließ. Daß (7) und das genannte Isomere vorliegen, geht aus dem NMR-Spektrum hervor (jeweils ein Singulett für die Cyclopropan-Protonen). Auf die Trennung des sehr autoxidablen Kohlenwasserstoffgemischs konnte verzichtet werden. Als Dehydrierungsgemisch der Wahl erwies sich wie bei der Synthese von überbrückten [10]- und [14]Annulenen das 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDCh), doch war es erforderlich, das Tetraen-Gemisch mit dem Chinon in siedendem Anisol ($165^\circ\text{C}!$) 1/2 h zu erhitzen. (1) wurde nach Chromatographie an Kieselgel als lufempfindliche rotbraune Flüssigkeit vom $K_p=72-74^\circ\text{C}/0.2$ Torr (Ausb. 39%) gewonnen, die unterhalb -50°C kristallisierte. Umlösen aus Methanol bei niedriger Temperatur lieferte (1) in prächtigen schwarzbraunen Nadeln vom $F_p=-6$ bis -4°C .



liegt, infolge sterischer Wechselwirkungen der inneren Wasserstoffatome stark von der ebenen Lage abweicht. In Einklang mit den geometrischen Betrachtungen finden wir, daß das 1,7-Methano-[12]annulen – im Unterschied zur [12]Annulen-Stammverbindung^[7] – alle für ein 4n π -System zu erwartenden Eigenschaften in eindrucksvoller Deutlichkeit zeigt.

Die Synthese von (1) erfolgte ausgehend vom leicht erhältlichen Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien (2)^[1]. Das Dien wurde nach Makoza et al.^[8] mit Bromoform, Triäthyl-benzylammoniumchlorid und 50-proz. Natronlauge umgesetzt, wobei das 2:1-Dibromocarben-Addukt (3) ($F_p=169-170^\circ\text{C}$; Ausb. 59%) entstand, dessen äußere Cyclopropanringe jeweils *anti*-ständig zum mittleren Cyclopropanring angeordnet sind. Unterwarf man (3) der Einwirkung von Silberacetat in siedendem Eisessig (100 h), so resultierte ein Gemisch von 4,10-Di-

Das UV-Spektrum von (1) [$\lambda_{\text{max}}(\text{Cyclohexan})=254$ ($\epsilon=54000$), 263 (51000), 300 (1000, Sch), 425 nm (240)] ist aufgrund von CNDO-CI-Berechnungen als Polyen-Spektrum interpretierbar; es ähnelt den UV-Spektren der Dehydro-[12]annulene^[10].

Das ¹H-NMR-Spektrum von (1) bei Raumtemperatur, das in Abbildung 1 dem Spektrum des 1,6-Methano-[10]annulens gegenübergestellt ist, zeigt für die Brücken-Protonen ein Singulett bei $\tau=3.94$ und für die Annulen-Protonen zwei Multipletts bei $\tau=4.5$ (2-H, 6-H, 8-H, 12-H) und 4.8 (3-H bis 5-H, 9-H bis 11-H). Es fällt auf, daß die Signale von aliphatischen und olefinischen Protonen – in völliger Umkehr der Resonanzverhältnisse beim 1,6-Methano-[10]annulen – bei ungewöhnlich tiefem bzw. ungewöhnlich hohem Feld erscheinen. (1) vermag somit einen ausgeprägten paramagnetischen Ringstrom aufrecht zu erhalten.

Das ¹H-NMR-Spektrum von (1) ist temperaturabhängig, was auf einen schnellen dynamischen Prozeß hindeutet. Wird die Temperatur erniedrigt, so verbreitern sich die Multipletts der Annulen-Protonen ab ca. -60°C allmählich, während das Singulett der Brücken-Protonen unverändert bleibt. Die Ge-

[*] Prof. Dr. E. Vogel und Dipl.-Chem. H. Königshofen

Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

Dr. K. Müllen und Prof. Dr. J. F. M. Oth
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich (Schweiz). Universitätsstrasse 6/8

staltsänderungen der Multipletts kommen bei -135°C zum Stillstand. Aus der Analyse des Spektrums bei Raumtemperatur (Bereich schnellen Austauschs) und bei -135°C (kein

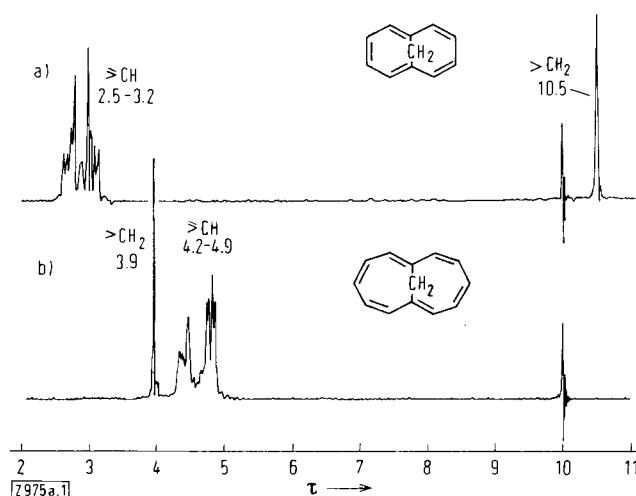


Abb. 1. 60-MHz- ^1H -NMR-Spektren von a) 1,6-Methano-[10]annulen und b) 1,7-Methano-[12]annulen (1) (jeweils in CCl_4 bei Raumtemperatur mit TMS als internem Standard).

Austausch)^[11] geht eindeutig hervor, daß es sich bei dem dynamischen Prozeß um eine π -Bindungsverschiebung – also um die Valenztautomerie $(1) \rightleftharpoons (1')$ – handelt, die dem Molekül in der NMR-Zeitskala oberhalb -60°C C_{2v} -Symmetrie verleiht. Der Versuch, aus der Temperaturabhängigkeit des ^1H -NMR-Spektrums die kinetischen Parameter der π -Bindungsverschiebung abzuleiten, stieß auf Schwierigkeiten, da die Annulen-Protonen ein stark gekoppeltes Spinsystem bilden. Es lag daher nahe, die ^{13}C -NMR-Spektroskopie zur Ermittlung dieser Parameter heranzuziehen.

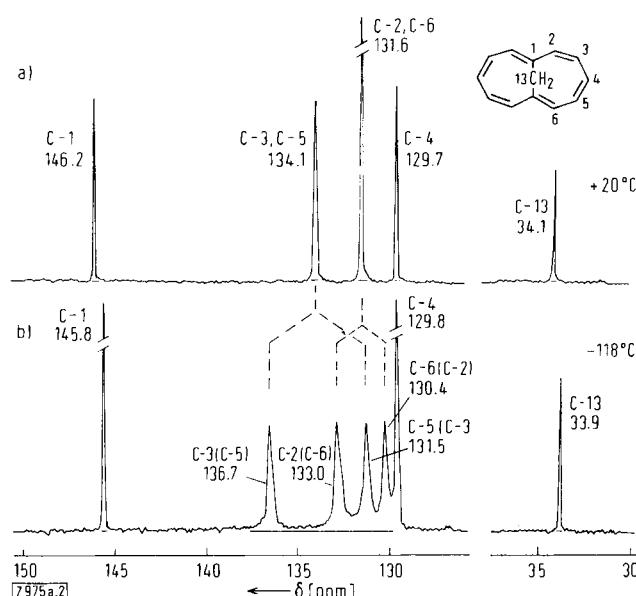
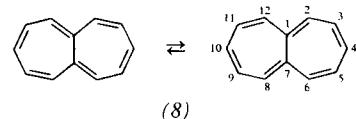


Abb. 2. ^1H -Breitbandenkoppelte ^{13}C -NMR-Spektren von 1,7-Methano-[12]annulen (1) bei a) Raumtemperatur und b) -118°C (in $\text{D}_8\text{-THF}/\text{CS}_2$ mit TMS als internem Standard, $\delta_{\text{TMS}}=0$).

Das Raumtemperatur- ^{13}C -NMR-Spektrum von (1)^[12] läßt unmittelbar die durch die rasche Doppelbindungswanderung hervorgerufene effektive C_{2v} -Molekülsymmetrie erkennen, denn es zeigt für die Annulen-C-Atome lediglich vier Signale,

deren Zuordnung (durch partielle Entkopplung) Abbildung 2a zu entnehmen ist.

Wie leicht einzusehen, bewirkt ein Einfrieren der π -Bindungsverschiebung, daß die magnetische Äquivalenz von C-2 und C-6 sowie die von C-3 und C-5 verlorengeht. In Einklang hiermit wandelt sich das bei Raumtemperatur beobachtete 4-Linien- ^{13}C -NMR-Spektrum zwischen -40 und -120°C unter Verbreiterung und schließlicher Aufspaltung der Signale von C-2/C-6 und C-3/C-5 in ein 6-Linien-Spektrum um (Abb. 2b), das dem des 1,7-Methano-[12]annulens mit C_{2v} -Symmetrie zukommt. Durch Linienform-Analyse der Signale von C-2, C-3, C-5, C-6 gelang es, für die π -Bindungsverschiebung eine Aktivierungsenergie von 5 kcal/mol abzuleiten. Berücksichtigt man, daß im Übergangszustand der π -Bindungsverschiebung eine weitere Abflachung des peripheren Annulen-Rings erzwungen wird, so stellt dieser Wert eine obere Grenze dar für den Energieunterschied der 1,7-Methano-[12]annulen-Strukturen mit delokalisierten und lokalisierten π -Bindungen^[13].



Die Untersuchungen über (1) lenken die Aufmerksamkeit auf das 12π -System Heptalen (8)^[14, 15] und die noch unbefriedigend geklärten Bindungsverhältnisse in diesem Molekül. Die für (8) postulierte schnelle π -Bindungsverschiebung^[15], die sich bisher dem experimentellen Nachweis entzog, konnte nunmehr wiederum ^{13}C -NMR-spektroskopisch erfaßt werden^[16].

Eingegangen am 28. Dezember 1973 [Z 975a]

[1] Zusammenfassungen: E. Vogel, Spec. Publ. Nr. 21, The Chemical Society, London 1967, S. 113; Chimia 22, 21 (1968); Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res. 12, 215 (1968).

[2] S. Masamune u. N. Darby, Accounts Chem. Res. 5, 272 (1972); E. E. van Tamelen, T. L. Burkoth u. R. H. Greeley, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6120 (1971).

[3] V. Bockelheide u. J. B. Phillips, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1545 (1963).

[4] H. C. Longuet-Higgins, Spec. Publ. Nr. 21, The Chemical Society, London 1967, S. 109; J. A. Pople u. K. G. Untch, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4811 (1966); F. Sondheimer, Accounts Chem. Res. 5, 81 (1972).

[5] Zur Synthese des isomeren 1,6-Methano-[12]annulens siehe E. Vogel, M. Mann, Y. Sakata, K. Müllen u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 231 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 3 (1974).

[6] J. F. M. Oth, H. Rötteler u. G. Schröder, Tetrahedron Lett. 1970, 61; J. F. M. Oth, J.-M. Gilles u. G. Schröder, ibid. 1970, 67; J. F. M. Oth, Pure Appl. Chem. 25, 573 (1971).

[7] Beim [12]Annulen ist die π -Bindungsverschiebung sterisch so stark behindert, daß sie noch bei -40°C , der Beständigkeitsgrenze des Moleküls, NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar ist [6].

[8] M. Makoza u. M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.

[9] Das Isomerengemisch kann unmittelbar weiterverarbeitet werden, wodurch sich die Ausbeute an (1) verdoppelt.

[10] R. Wolovsky u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5720 (1965); K. G. Untch u. D. C. Wysocki, ibid. 88, 2608 (1966); F. Sondheimer, R. Wolovsky, P. J. Garratt u. I. C. Calder, ibid. 88, 2610 (1966).

[11] Die Zuordnung des NMR-Spektrums (100 MHz) bei -135°C ist wie folgt: $\tau = 4.53$ (2-H, 8-H), 4.80 (3-H, 9-H), 4.88 (4-H, 10-H), 4.82 (5-H, 11-H), 4.39 (6-H, 12-H) und 4.02 (2-H, 13-H); $J_{2,3} = 5.3$, $J_{3,4} = 12.2$, $J_{4,5} = 6.0$ und $J_{5,6} = 12.5$ Hz [Numerierung der H-Atome gemäß (1')].

[12] (1) bietet sich als Modellverbindung an zur Klärung der Frage, ob für die ^{13}C -kernmagnetische Resonanz ein paramagnetischer Ringstromeffekt existiert; H. Günther, H. Schmidler, H. Königshofen, K. Recker u. E. Vogel, Angew. Chem. 85, 261 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 243 (1973).

[13] Beim Cyclooctatetraen ist die delokalisierte Struktur mit D_{8h} -Symmetrie um ca. 4 kcal/mol energiereicher als die planare Struktur mit lokalisierten π -Bindungen [6]; siehe auch F. A. L. Anet, A. J. R. Bourne u. Y. S. Lin, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3576 (1964).

[14] H. J. Dauben, Jr. u. D. J. Bertelli, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4659 (1961).

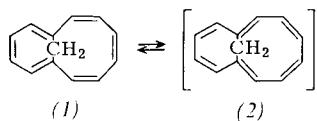
[15] D. J. Bertelli in: The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry. Vol. III, S. 326 (1971); G. Binsch, ibid. S. 25; T. Nakajima, Fortsch. Chem. Forsch. 32, 1 (1972).

[16] Das Raumtemperatur-¹³C-NMR-Spektrum ($\text{CF}_3\text{Br}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$) von (8) [Numerierung der C-Atome analog (1')] zeigt vier scharfe Signale bei $\delta = 140.9$ (C-1/C-7), 135.3 (C-2/C-6), 131.2 (C-4) und 130.7 ppm (C-3/C-5). In Analogie zu den Verhältnissen bei (1) spalten die Signale von C-2/C-6 und C-3/C-5 unterhalb -160°C (Koaleszenztemperatur) auf; E. Vogel, H. Königshofen, J. Wassen, K. Müllen u. J. F. M. Oth, noch unveröffentlicht.

1,6-Methano-[12]annulen

Von Emanuel Vogel, Max Mann, Yoshiteru Sakata, Klaus Müllen und Jean F. M. Oth^[*]

Für 1,6-Methano-[12]annulen stehen die valenztautomeren Strukturen (1) und (2) oder ein Gleichgewicht zwischen (1) und (2) zur Diskussion. Wie leicht einzusehen, entspricht der Gleichgewichtsfall einer π -Bindungsverschiebung, die zum Unterschied von der beim 1,7-Methano-[12]annulen^[1] einen nicht-isodynamischen Prozeß^[2] darstellt. Nach Molekülmodellen ist (1) gegenüber (2) jedoch energetisch eindeutig begünstigt, so daß 1,6-Methano-[12]annulen als (1) vorliegen und keine π -Bindungsverschiebung zeigen sollte.



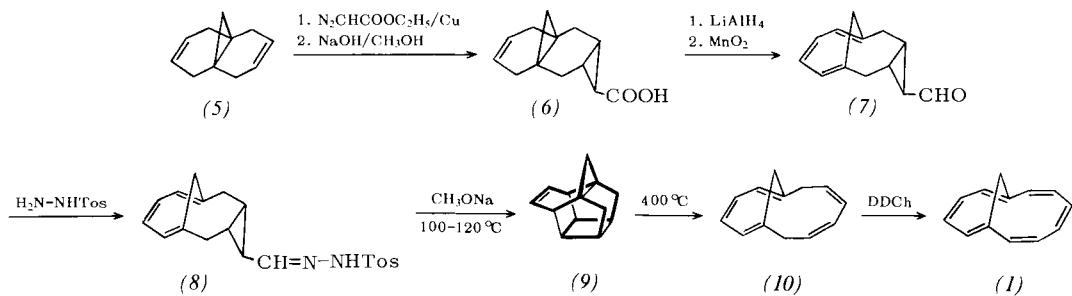
(1) besitzt die relativ starren Vorzugs-Konformationen (3) und (4). Beiden Konformationen ist gemeinsam, daß in ihnen der periphere Annulen-Ring erheblich stärker von der ebenen Lage abweicht als im 1,7-Methano-[12]annulen. Im Hinblick auf die Frage, in welchem Grade die Eigenschaften von [12]- oder allgemein von [4n]Annulenen von der Ringgeometrie abhängig sind^[3], schien es wünschenswert, auch über das 1,6-Methano-[12]annulen zu verfügen.



Die Synthese des 1,6-Methano-[12]annulens ging ebenso wie die des isomeren 1,7-Methano-[12]annulens von Tricyclo-[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien (5) aus^[4]. Um (5) in das neue

[12]Annulen überzuführen, mußte an eine der Doppelbindungen eine C₂-Einheit addiert werden, was durch Cu-katalysierte Reaktion mit Diazoessigsäureäthylester geschah. Hierbei fiel ein Addukt-Gemisch an, aus dem durch Verseifung mit methanolischem Natriumhydroxid und fraktionierende Kristallisation der Säuren aus Essigester Tetra-cyclo[5.4.1.0^{1,7}.0^{3,5}]dodec-9-en-4-exo-carbonsäure (6) ($\text{Fp} = 200-201^\circ\text{C}$; Ausb. 15%^[5]) gewonnen werden konnte. Die Konfiguration von (6) erschloß sich rückwirkend aus einem NMR-Spektren-Vergleich zwischen dem Folgeprodukt (7) und dessen Stereoisomeren mit *endo*-ständiger Aldehydgruppe: nur beim *endo*-Isomeren unterliegt das Aldehyd-Proton dem diamagnetischen Anisotropie-Effekt des Cycloheptatrien-Strukturelements und absorbiert daher bei relativ hoher Feldstärke [$\tau = 2.42$ vers. 0.84 bei (7)]. Die Säure (6) lieferte mit LiAlH₄ in Tetrahydrofuran den Alkohol (Kp = 90-93°C/0.01 Torr), der durch aktiviertes Mangandioxid in Tetrachlorkohlenstoff oxidiert und dehydriert wurde, wobei (7) [$\text{Fp} = 71-72^\circ\text{C}$; NMR (CCl_4): AA'BB'-System bei $\tau = 3.3$ und 4.1 sowie AB-System bei $\tau = 7.60$ und 9.10 mit $J = -9.8$ Hz (Cycloheptatrien-Protonen)] entstand. Aus (7) bereitete man mit *p*-Toluolsulfonohydrazid in Äthanol das Tosylhydrazon (8) ($\text{Fp} = 200-202^\circ\text{C}$, Zers.) und erhitzte dieses anschließend in Gegenwart von Natriummethanolat in Diäthylenglykoldiäthyläther auf 100-120°C (1 h)^[6].

Die alkalische Thermolyse von (8) ergab anstelle des erwarteten Cyclobuten-Kohlenwasserstoffs die isomere Käfigverbindung (9) [$\text{Fp} = 168^\circ\text{C}$; NMR (CCl_4): Multiplett bei $\tau = 4.1$ (2 olefinische H), AB-System bei $\tau = 9.19$ und 9.50 mit $J = 7.1$ Hz (2 Cyclopropan-H) sowie Multipletts bei $\tau = 7.2-7.9$ und 8.7-9.1 (10 aliphatische H)]. (9) ist jedoch nichts anderes als das Produkt einer sterisch begünstigten intramolekularen Diels-Alder-Reaktion des primär entstandenen – und in der Norcaradien-Form reagierenden – Cyclobuten-Kohlenwasserstoffs. Unterwarf man (9) einer Gasphasen-Pyrolyse bei 400°C (im Vakuum), so erfolgte sowohl Retro-Diels-Alder-Reaktion als auch eine Cyclobuten-Butadien-Isomerisierung des zurückgebildeten Cyclobuten-Kohlenwasserstoffs, und man gelangte unmittelbar zum 7,12-Dihydro-1,6-methano-[12]annulen (10), einer luftempfindlichen Flüssigkeit vom Kp = 62-63°C/0.02 Torr (Ausb. 66%). Mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDCh) in siedendem Anisol (12 h) gelang es, (10) zum gesuchten 1,6-Methano-[12]annulen zu dehydrieren, das durch Chromatographie an Kieselgel als relativ beständige orange-rote Verbindung (Ausb. 36%) vom $\text{Fp} = 30-31^\circ\text{C}$ (Nadeln aus Methanol) gewonnen wurde.



[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. M. Mann und Dr. Y. Sakata [**]
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

Dr. K. Müllen und Prof. Dr. J. F. M. Oth
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich (Schweiz), Universitätsstraße 6/8

[**] Dr. Sakata dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

Das ¹H-NMR-Spektrum (CCl_4 , 60 MHz) des 1,6-Methano-[12]annulens, das nicht signifikant temperaturabhängig ist, zeigt für die Annulen-Protonen ein AA'BB'-System mit $\tau_A = 3.83$ (3-H, 4-H) und $\tau_B = 4.27$ (2-H, 5-H)^[7] sowie ein enges Multiplett bei $\tau = 4.5$ (7-H bis 12-H) und für die beiden Brücken-Protonen ein AB-System bei $\tau = 7.71$ (13-H_a) und 3.00 (13-H_b) mit $J = -11.51$ Hz. Die Analyse des AA'BB'-Systems ergab für die Kopplungskonstanten von 2-H bis 5-H Werte