

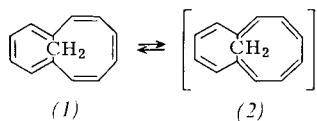
[15] D. J. Bertelli in: The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry. Vol. III, S. 326 (1971); G. Binsch, ibid. S. 25; T. Nakajima, Fortsch. Chem. Forsch. 32, 1 (1972).

[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.

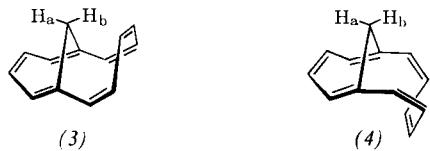
1,6-Methano-[12]annulen

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.



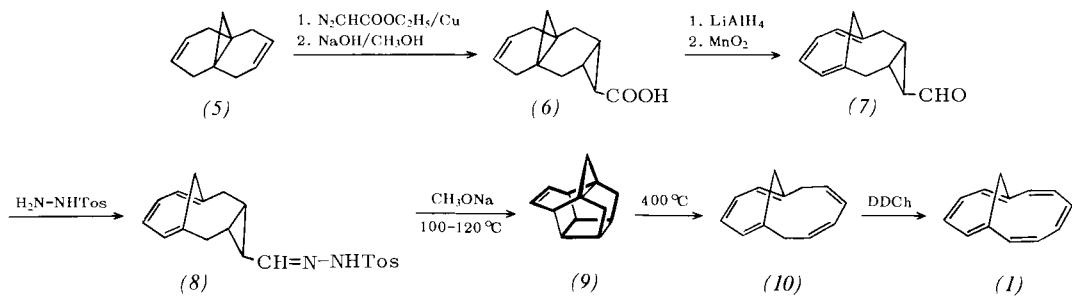
(1) besitzt die relativ starren Vorzugs-Konformationen (3) und (4). Beiden Konformationen ist gemeinsam, daß in ihnen der periphere Annulen-Ring erheblich stärker von der ebenen Lage abweicht als im 1,7-Methano-[12]annulen. Im Hinblick auf die Frage, in welchem Grade die Eigenschaften von [12]- oder 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 $J = -9.8\text{ Hz}$ (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 $J = 7.1\text{ Hz}$ (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 $J = -11.51\text{ Hz}$. Die Analyse des AA'BB'-Systems ergab für die Kopplungskonstanten von 2-H bis 5-H Werte

(J_{2,3}=5.5 Hz, J_{3,4}=10.8 Hz, J_{2,4}=0.33 Hz, J_{2,5}=1.2 Hz), aus denen eindeutig die Gegenwart einer Cycloheptatrien-Teilstruktur^[8] hervorgeht. Der Kohlenwasserstoff liegt somit praktisch einheitlich als das Valenztautomere (1) vor.

Die Existenz eines paramagnetischen Ringstroms in (1), die weniger offen zu Tage tritt als im isomeren 1,7-Methano-[12]annulen, wird evident, wenn man die Resonanzverhältnisse bei (1) mit denen beim 9,10-Dihydro-1,6-methano-[12]annulen (II)^[9] vergleicht. Nach Tabelle 1 wirkt sich der Übergang von (II) zu (1) auf die Resonanzen der Protonen des Cycloheptatrien-Strukturelements in der Weise aus, daß das AA'BB'-System von 2-H bis 5-H um ca. 0.5 ppm nach höherem Feld rückt, während komplementär hierzu die Doublets von 13-H_a und 13-H_b um 0.72 bzw. 3.87 ppm nach tieferem Feld wandern.

Die beobachteten Signalverschiebungen sind kaum anders zu interpretieren, als daß (1), ungeachtet der relativ starken Abweichung des Annulen-Rings von der Planarität, durch einen paramagnetischen Ringstrom ausgezeichnet ist. Der bemerkenswerte Befund, daß die Resonanzen der beiden Brücken-Protonen 13-H_a und 13-H_b bei so unterschiedlicher Feldstärke auftreten, legt nahe, (3) als die bevorzugte Konformation des Moleküls anzunehmen. Modellberechnungen zufolge ist nämlich in (3) – anders als in (4) – der mittlere Abstand von 13-H_b zum peripheren Annulen-Ring merklich geringer als der von 13-H_a, und es entspricht somit der Erwartung, daß in (3) 13-H_b den paramagnetischen Ringstrom stärker verspürt als 13-H_a. Um diese vorläufige Aussage zur Konformation von (1) abzusichern, ist eine Röntgen-Strukturanalyse des Kohlenwasserstoffs beabsichtigt.

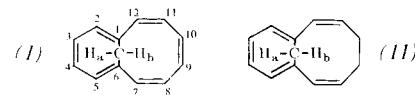


Tabelle 1. Chemische Verschiebungen (τ -Werte in CCl_4) der Protonen des Cycloheptatrien-Strukturelements in (1) und in (II).

	τ 3-H, 4-H	τ 2-H, 5-H	τ 13-H _a	τ 13-H _b
(1)	3.83	4.27	7.71	3.00
(II)	3.30	3.70	8.43	6.87

Das UV-Spektrum von (1) [λ_{\max} (Cyclohexan)=254 ($\epsilon=45900$), 262 (46100), 337 (1400), 420 (440, Sch), 296 nm (820)] ist den UV-Spektren der Dehydro-[12]annulene^[10] weniger ähnlich als das des 1,7-Methano-[12]annulens, was hauptsächlich mit der erheblichen sterischen Konjugationsbehinderung in (1) zusammenhängen dürfte.

Eingegangen am 28. Dezember 1973 [Z 975b]

[1] Zur Synthese des 1,7-Methano-[12]annulens siehe E. Vogel, H. Königshofen, K. Müllen u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 86, 229 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 3 (1974).

[2] Zur Definition des Begriffs „isodynamisch“ siehe J. F. M. Oth, Pure Appl. Chem. 25, 573 (1971).

[3] J. A. Pople u. K. G. Untch, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4811 (1966).

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

[5] Die Ausbeute an (1) läßt sich nahezu verdoppeln, wenn man das Addukt-Gemisch unmittelbar weiterverarbeitet und eine Trennung erst auf der Stufe von (7) vornimmt.

[6] Zur Darstellung von Cyclobutenen durch Thermolyse der Tosylhydrazone von Cyclopropancarbaldehyden in basischem Medium siehe J. A. Smith, H. Shechter, J. Bayless u. L. Friedman, J. Amer. Chem. Soc. 87, 659 (1965); W. Kirmse u. K.-H. Pook, Chem. Ber. 98, 4022 (1965).

[7] Die Zuordnung stützt sich auf die Erfahrung, daß im 1,6-Methano-[10]annulen die Annulen-Protonen 2-H, 5-H stärker mit dem *anti*- als mit dem *syn*-ständigen Brücken-Proton fernkoppeln (W-Mechanismus): H. Günther, Z. Naturforsch. 20b, 948 (1965).

[8] H. Günther u. H. H. Hinrichs, Tetrahedron Lett. 1966, 787.

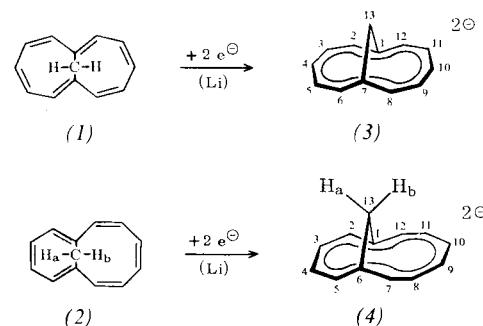
[9] Unveröffentlichte Versuche mit H. Düwel.

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

Die Dianionen von 1,7- und 1,6-Methano-[12]annulen – neue aromatische 14 π -Elektronensysteme

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

Für die 4n π -Elektronensysteme 1,7-Methano-[12]annulen (1)^[11] und 1,6-Methano-[12]annulen (2)^[21] wurde durch NMR-Analyse die Gegenwart von lokalisierten π -Bindungen nachgewiesen. Im Unterschied zu (1) und (2) stellen deren Dianionen (3) bzw. (4) (4n+2) π -Elektronensysteme dar und sollten daher analog den Dianionen von [8]-, [12]- und [16]Annulen^[3] aromatischen Charakter besitzen. Wie im folgenden gezeigt wird, entsprechen die Eigenschaften von (3) und (4) vollauf der Erwartung.



Die polarographische Reduktion der überbrückten [12]Annulene (1) und (2) (Quecksilbertropfelektrode, 10^{-3} M Lösungen in Dimethylformamid, Leitsalz Tetra-n-butyl-ammonium-perchlorat) läßt erkennen, daß beide Kohlenwasserstoffe bei relativ niedrigen Potentialen reversibel in das jeweilige Radikal anion und Dianion überführbar sind (siehe Tabelle 1). Obwohl bei (1) und (2) die Potentiale der ersten und zweiten Reduktionsstufe nur um 0.3 bzw. 0.2 V differieren, gelang es auf elektrochemischem Wege (Durchflußzelle), die Radikal anionen und Dianionen separiert zu gewinnen. Für das Radikal anion von (1) konnte durch Analyse seines ESR-Spektrums^[4] C_2 -Symmetrie abgeleitet werden. Daraus folgt, daß dieses Radikal anion, ähnlich denen anderer [4n] π -Annulene^[5, 6], delokalisierte π -Bindungen aufweist.

Aufgrund der für (1) und (2) ermittelten Reduktionspotentiale war zu erwarten, daß sich die beiden [12]Annulene auch mit Alkalimetallen zu den Dianionen (3) bzw. (4) reduzieren lassen. Tatsächlich werden (3) und (4) – frei von Radikal anionen – leicht erhalten, indem man die betreffenden Kohlenwasserstoffe in 0.02 M D_8 -Tetrahydrofuran-Lösung bei -80°C

[*] Prof. Dr. J. F. M. Oth^[**] und Dr. K. Müllen^[**]

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule CH-8006 Zürich (Schweiz), Universitätsstraße 6/8

Dipl.-Chem. H. Königshofen, Dr. M. Mann, Dr. Y. Sakata und Prof.

Dr. E. Vogel

Institut für Organische Chemie der Universität

5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

[**] J. F. M. Oth und K. Müllen danken dem Schweizerischen National-Fonds und den Firmen Ciba-Geigy, Hoffmann-La Roche, Lonza und Sandoz für ihre großzügige Unterstützung.