

nylcyclopropenyl-Radikals (3) beweisen, daß die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons im Cyclopropenyl-Ring geringer ist als im Allyl-Teil des offenkettigen Analogons. Damit ist Antiaromatizität erstmals für ein cyclisch konjugiertes 3π -Elektronensystem nachgewiesen worden. Während der Nachweis der Antiaromatizität bisher durch die Messung von Eigenschaften geführt wurde, die – wie erhöhte Reaktivität oder verringerte Acidität – Konsequenzen der geringeren Delokalisierung sind, wurde hier die geringere Delokalisierung selbst nachgewiesen.

Die gegenüber (5) geringfügig größere Summe der Kopplungskonstanten des Phenylrings von (3) zeigt, daß das ungepaarte Elektron sich in (3) in stärkerem Maße im Phenylring aufhält als in (5), woraus auf ein Hinausdrängen des ungepaarten Elektrons aus dem Dreiring infolge *destabilisierender* Wechselwirkung mit den π -Elektronen der konjugierten Doppelbindung geschlossen werden muß. (3) ist daher auch nach der restriktiveren Definition der Antiaromatizität, welche eine Destabilisierung durch Wechselwirkung zwischen ungepaartem Elektron und Doppelbindung fordert, antiaromatisch.

Eingegangen am 23. Juni 1975 [Z 280]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 56008-37-8 / (3): 56008-38-9 / (4): 56008-39-0.

- [1] R. Breslow, *Accounts Chem. Res.* **6**, 393 (1973).
- [2] W. D. Hobey, *J. Org. Chem.* **37**, 1137 (1972).
- [3] N. C. Baird, *J. Org. Chem.* **40**, 624 (1975), und dort zit. Lit.
- [4] J. Ciabattoni u. E. C. Nathan, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4766 (1969).
- [5] Methode von P. J. Krusic u. J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7155 (1968).
- [6] Zum Beispiel Benzoyl-Radikal: $a_{o,p}^H < 0.2 \text{ G}$; P. J. Krusic u. T. A. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 722 (1970).
- [7] K. Wieser u. A. Berndt, unveröffentlicht.
- [8] Das unsubstituierte Cyclopropenyl-Radikal hat als σ -Radikal nur 2π -Elektronen: G. Cirelli, F. Graf u. Hs. H. Günthard, *Chem. Phys. Lett.* **28**, 494 (1974).

Vinylaminyloxide (Vinylnitroxide) mit großer Spindichte in der Vinylgruppe^[**]

Von Hans Günter Aurich, Klaus Hahn und Karl Stork^[*]
Herrn Professor Karl Dimroth zum 65. Geburtstag gewidmet

Uns gelang jetzt erstmals die Darstellung von Vinylaminyl-oxiden (2) mit einem Proton am β -C-Atom, die eine erhebliche Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Vinylgruppe zeigen.

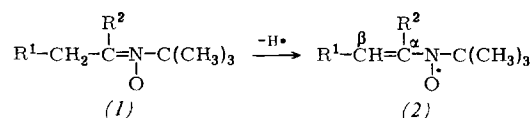
Nach bekannten Verfahren^[1] stellten wir die Nitronen (*1a*)–(*1c*) dar. Durch Oxidation von (*1a*) und (*1b*) mit Nickelperoxid in Chloroform und von (*1c*) mit Bleidioxid in Äther erhielten wir die Radikale (*2*), die wir ESR-spektroskopisch nachweisen konnten. Die Halbwertszeiten von (*2a*) und (*2c*) betragen in Lösung etwa 2 h; für (*2b*) wurde eine Halbwertszeit von etwa 10 min gefunden.

Die ermittelten Kopplungskonstanten (Tabelle 1) zeigen das Vorliegen von Vinylaminyloxiden mit erheblicher Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Vinylgruppe an^[2]. Aus den Werten für a_{H}^{H} läßt sich die Spindichte am β -C-Atom ermitteln. So ergibt sich für $(2a)$ $\rho_{\beta-\text{C}}=0.27^{[3]}$, was auf eine ebene Struktur dieses Radikals deutet. Auch für die α -substituierten Radikale $(2b)$ ($\rho_{\beta-\text{C}}=0.19$) und $(2c)$ ($\rho_{\beta-\text{C}}=0.24$) ist nur eine geringe Verdrillung der Vinylgruppe anzunehmen.

[*] Prof. Dr. H. G. Aurich, Dipl.-Chem. K. Hahn und Dr. K. Stork
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[**] Aminyloxide, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 21. Mitteilung: H. G. Aurich u. W. Weiss, Tetrahedron, im Druck.

Wir schließen daraus auf das Vorliegen der Radikale in der hier angegebenen Konformation.



R ¹	R ²
(a) C ₆ H ₅ —SO ₂	H
(b) C ₆ H ₅ —SO ₂	C ₆ H ₅
(c) CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃

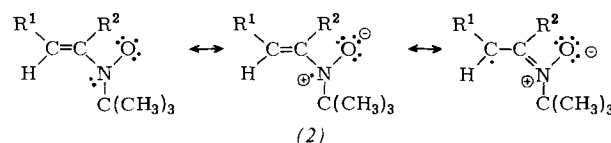
Tabelle 1. Kopplungskonstanten der Radikale (2) und (3) (in Gauß).

	a^N	a_{β}^H	a_{α}^H	$a_{\text{Sonst.}}^H$	g-Faktor
(2a)	8.2	7.3	1.65	—	2.0057 ± 0.0002
(2b)	10.8	5.2	—	—	2.0057 ± 0.0002
(2c)	8.6	6.5	—	0.45 (3H) [a]	2.0060 ± 0.0002

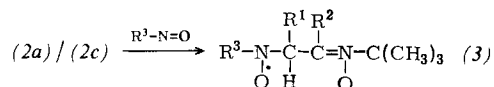
	a^N	$a^H_{k_1}$	a^H	$a^H_{k_2}$	
(3a)	10.45	2.7 (3H)	0.95 (2H)	2.4	0.4
(3b)	10.55	2.6 (3H)	0.9 (2H)	5.2	—
(3c)	13.6	—	—	2.1	—

[a] Protonen einer Methoxycarbonylgruppe.

Die Vinylaminyloxide (2) verdanken ihre relative Stabilität dem Elektronenacceptorsubstituenten R^1 , der die Reaktivität



am β -C-Atom entscheidend herabsetzt^[4]. So reagiert (2a) nur noch mit dem reaktiveren Nitrosobenzol unter Bildung des Radikals (3a), während (2c) sowohl mit Nitrosobenzol als auch mit 2-Methyl-2-nitrosopropan Radikale der Struktur (3b) bzw. (3c) ergibt (Kopplungskonstanten siehe Tabelle 1).



	R ¹	R ²	R ³
(3a)	C ₆ H ₅ —SO ₂	H	C ₆ H ₅
(3b)	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅
(3c)	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₃

Eingegangen am 28. Mai 1975 [Z 274]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 55990-93-7 / (1b): 55990-94-8 / (1c): 55990-95-9 /

(2a): 55990-96-0 / (2b): 55990-97-1 / (2c): 55990-98-2 /

(3a): 55990-99-3 / (3b): 55991-00-9 / (3c): 55991-01-0 /

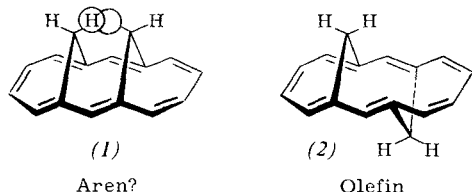
Nitrosobenzol: 586-96-9 / 2-Methyl-2-nitrosopropan: 917-95-3.

- [1] J. A. Sanders, K. Hovius u. J. B. F. N. Engberts, J. Org. Chem. 39, 2641 (1974); E. Winterfeldt, W. Krohn u. H. U. Stracke, Chem. Ber. 102, 2346 (1969). – Für (1a) und (1b) wurden korrekte CHN-Analysen erhalten. Die spektroskopischen Eigenschaften (NMR-, IR- und Massenspektren) von (1a)–(1c) weisen alle drei Verbindungen als monomere Nitrone aus. Wir danken FrI. G. Bach für ihre Mithilfe bei der Darstellung der Ausgangsverbindungen.
- [2] a^N und a^H von (2a) stimmen gut mit den entsprechenden Werten der vergleichbaren Azomethin-aminyl-oxide überein; H. G. Aurich u. F. Bär, Chem. Ber. 101, 1770 (1968).
- [3] Mit dem Wert $a^H = -27$ ρ_c für die McConnell-Beziehung ermittelt.
- [4] Perkins et al. konnten beim Versuch der Darstellung von (2), $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$, aus 1-Propenyl-Radikalen und $[D_6]$ -2-Methyl-2-nitrosopropan nur das entsprechende Sekundärradikal (3) nachweisen: C. M. Camaggi, R. J. Holman u. M. J. Perkins, J. C. S. Perkin II 1972, 501.

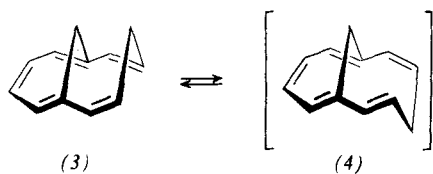
syn-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen^[1]

Von Emanuel Vogel, Johannes Sombroek und Wolfgang Wagemann^[*]

Die Synthese des syn-1,6:8,13-Bismethano[14]annulens (1) war das Ziel eingehender Bemühungen im hiesigen Arbeitskreis, seit wir erkannt hatten, daß Anthracen formal durch Einschubung eines CH₂-, O- oder NH-Isolators in die zwei Ringen gemeinsamen Bindungen (Prinzip der Überbrückung) in syn-anti-konfigurationsisomere überbrückte [14]Annulene überführbar ist^[2].



Bei (1) ist eine näherungsweise planare Anordnung des peripheren Annulennrings nur um den Preis einer mehr oder weniger starken sterischen Kompression der beiden inneren Brückenwasserstoffatome erreichbar. Die Wirkungsradien dieser Wasserstoffatome sollten somit ausschlaggebend dafür sein, ob (1) ein delokalisiertes oder ein fluktuierendes π -Elektronensystem besitzt – der Kohlenwasserstoff (1) ein Aren oder ein Olefin ist.

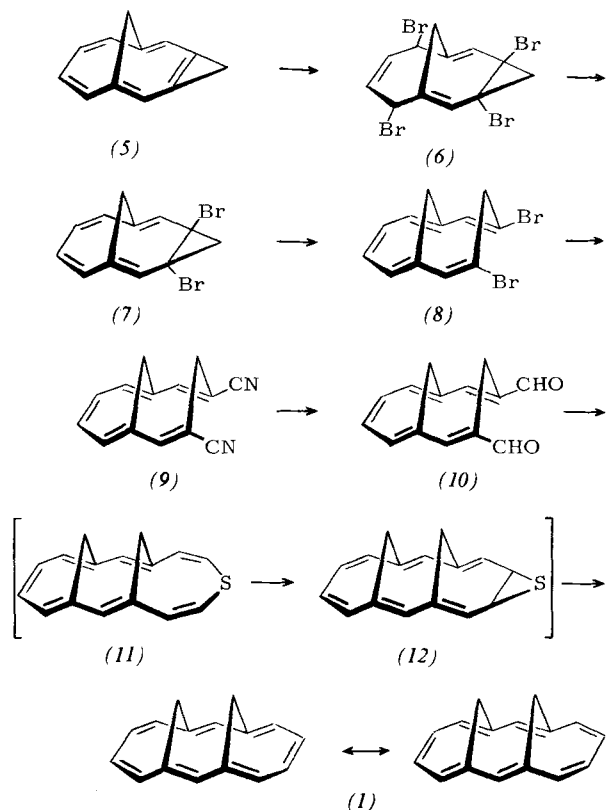


Alle Versuche, (1) auf konventionellen Wegen aus 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen zu gewinnen, blieben bisher erfolglos. Ein neues Synthesekonzept, basierend auf a) der Beobachtung, daß das Konformationsgleichgewicht zwischen syn- und anti-Bicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen [(3) bzw. (4)] praktisch ganz auf der Seite des syn-Konformeren (3) liegt^[3] und b) dem Verlauf der Bromierung des seit kurzem bekannten Cyclopropa-arens 1H-3,8-Methano-cyclopropa-[10]annulens (5)^[4], erbrachte nunmehr den Durchbruch.

Das leicht zugängliche (5) liefert bei der Umsetzung mit 2 mol Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°C als einziges kristallines Produkt das Tetrabromid (6) [Fp=155–157°C (Zers.); Ausb. 18%] mit noch ungeklärter Stereochemie^[5]. Behandelt man (6) mit Kaliumjodid in Aceton bei Raumtemperatur, so werden die doppelt-allylischen Bromatome selektiv unter Bildung von thermolabilem (7) eliminiert [Fp=84–86°C; Ausb. 90%]. Beim Erhitzen von (7) in siedendem Benzol (2 h) unterliegt der Cyclopropanring einer thermisch erlaubten disrotatorischen Öffnung (10 π -elektrocyclischer Prozeß)^[6], wobei (8) [Fp=131–132°C; Ausb. 95%], dem ebenso wie den Folgeprodukten (9) und (10) die syn-Konformation zugeschrieben werden darf, entsteht.

Reaktion von (8) mit Kupfer(I)-cyanid in siedendem Dimethylformamid führt zum Dinitril (9) [Fp=224–225°C (Zers.); Ausb. 80%], das bei der Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid in Benzol den stabilen Dialdehyd (10) ergibt [Fp=215–216°C (Zers.); Ausb. 80%; ¹H-NMR (CD₂Cl₂): τ =0.63 (s, 2H), 2.70–3.22 (m, 6H), 5.08 (d, J=16.5 Hz, 1H), 5.82 (d, J=12.5 Hz, 1H), 6.67 (d, J=16.5 Hz, 1H), 9.36 (d, J=12.5 Hz, 1H); UV (Dioxan): λ_{\max} =288 (ϵ =59300), 396 nm (4550)].

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. J. Sombroek und Dipl.-Chem. W. Wagemann
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 41, Greinstraße 4



Für die Umwandlung von (10) in Richtung (1) erwies sich die Wittig-Reaktion mit Thiodimethylen(ditriphenylphosphonium-bromid)^[7] und Lithiummethanolat in Dimethylformamid (4h, Raumtemperatur) als Methode der Wahl. Man gelangte so zu (11), das bereits von (1) begleitet war. Um die Schwefel-Eliminierung aus (11) zu vervollständigen, wurde das Gemisch von (11) und (1) schließlich noch für zwei Stunden mit Triphenylphosphan in Benzol erhitzt. Wie die kürzlich demonstrierte Fragmentierung von Benzolepisulfid in Benzol und Schwefel^[8] erwarten ließ, tritt hierbei das Arenepisulfid (12), das seine Entstehung einem erlaubten disrotatorischen Prozeß mit 14 π -Elektronen^[6] verdankt, lediglich als kurzlebige Zwischenstufe auf^[9]. Das gesuchte (1) wurde als stabile gelborange Verbindung vom Fp=116°C (Nadeln aus Methanol) gewonnen; Ausb. 6% [bezogen auf (10)].

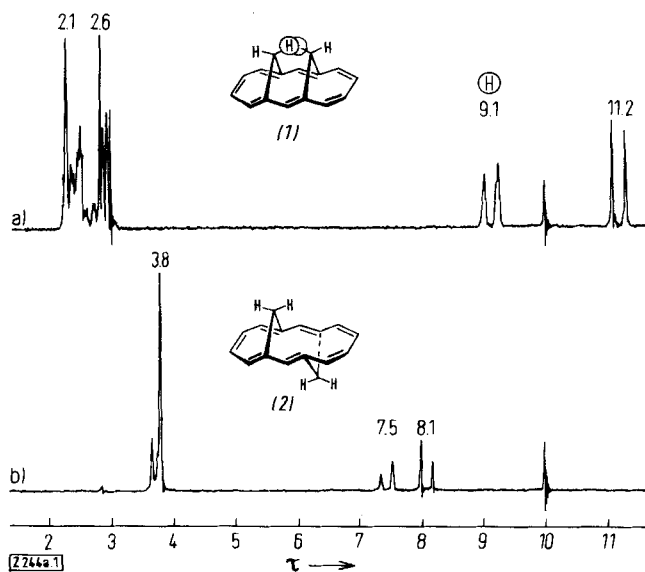


Abb. 1. 60-MHz-¹H-NMR-Spektren von a) syn-1,6:8,13-Bismethano[14]annulenen (1) und b) anti-1,6:8,13-Bismethano[14]annulenen (2) (jeweils in CDCl₃ mit TMS als innerem Standard).