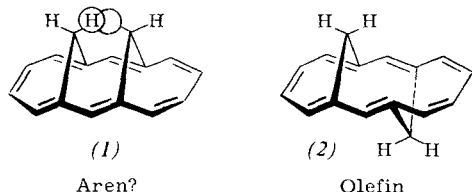


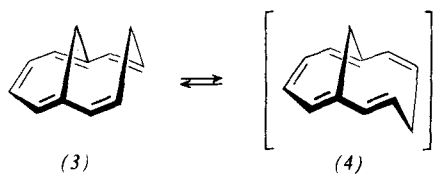
syn-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen^[1]

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.

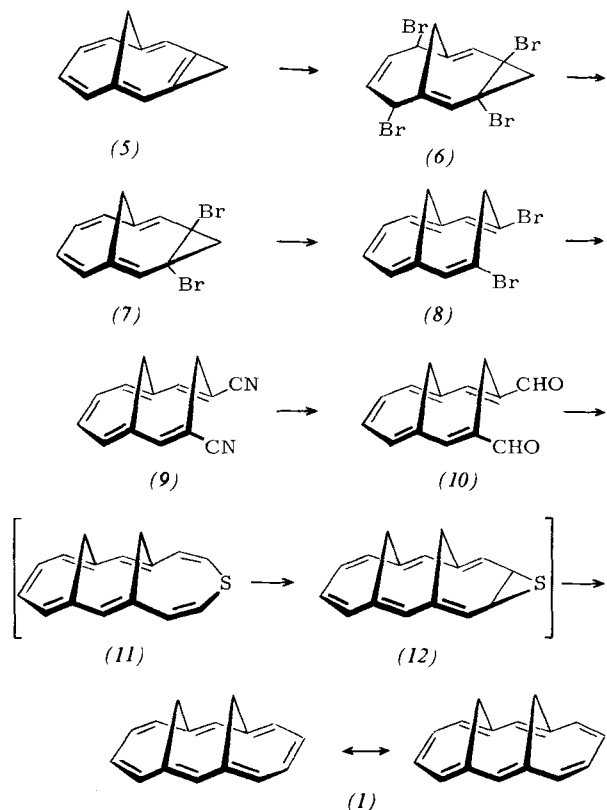


Alle Versuche, (1) auf konventionellen Wegen aus 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen zu gewinnen, blieben bisher erfolglos. Ein neues Synthesekonzept, basierend auf a) der Beobachtung, daß das Konformationsgleichgewicht zwischen syn- und anti-Bicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen [(3) bzw. (4)] praktisch 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)].

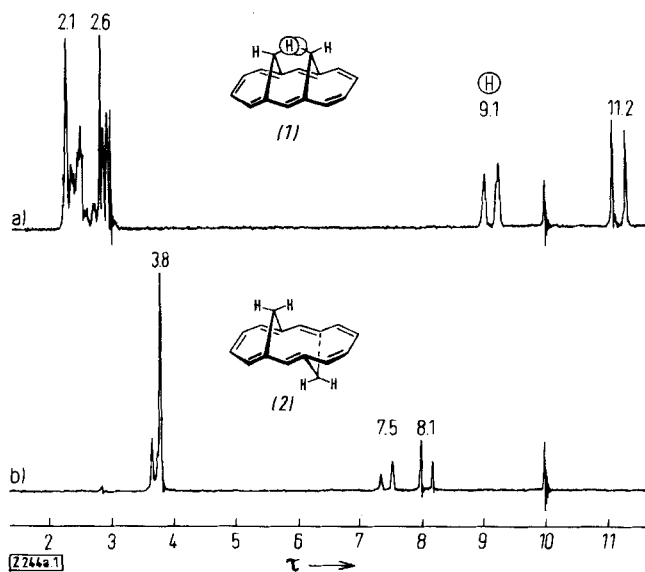


Abb. 1. 60-MHz-¹H-NMR-Spektren von a) syn-1,6:8,13-Bismethano[14]annulenen (1) und b) anti-1,6:8,13-Bismethano[14]annulenen (2) (jeweils in CDCl₃ mit TMS als innerem Standard).

Die Spektren weisen den Kohlenwasserstoff (1) eindeutig als Aren aus. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 1a) stimmt sowohl in den chemischen Verschiebungen der Annulen-Protonen (einschließlich der betreffenden Kopplungskonstanten) als auch in denen der äußeren Brücken-Protonen nahezu völlig mit dem des aromatischen 1,6:8,13-Propandiylden[14]annulens (13)^[10] überein, das anstelle der inneren Brücken-Protonen eine Methylengruppe enthält. Was die Resonanzen der inneren Brücken-Protonen betrifft, so ist deren Lage bei relativ niedrigem Feld sehr auffällig. Offensichtlich kommt hierin die aus den Molekülmodellen abgeleitete Pressung dieser Protonen zum Ausdruck, die eine Entschirmung voraussehen läßt. Die Tieffeld-Lage der Resonanzen der inneren Brücken-Protonen geht vermutlich jedoch nur zum Teil auf das Konto eines entschirmenden „Proximitätseffektes“^[11], denn es ist denkbar, daß die abschirmende Wirkung des diamagnetischen Ringstroms am Ort der inneren Protonen geringer ist als an dem der äußeren. In harmonischer Ergänzung der NMR-Befunde steht das UV-Spektrum [(in Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 303$ ($\epsilon = 146600$), 320 (28000, Sch), 361 (7560), 469 (208, Sch), 473 (232), 479 (247), 487 (244), 493 (240), 498 nm (184, Sch)] mit dem von (13) in bestem Einklang. Ohne dem Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse vorgereifen zu wollen^[5], ist somit bereits der Schluß zulässig, daß der Annulenring von (1) eine dem von (13) ähnliche Konformation aufweist^[12].

Die Eigenschaften von (1) unterscheiden sich grundlegend von denen des *anti*-Isomeren (2) (vgl. Abb. 1b)^[2]. Wie durch Röntgen-Strukturanalyse belegt^[13], besitzt (2) einen gewellten Annulenring, in dem die Torsionswinkel der $2p_z$ -Orbitale benachbarter C-Atome Werte bis zu 70° erreichen. Als Folge dieser sterisch ungünstigen Situation ist bei (2) eine Delokalisation des 14π -Elektronensystems nicht mehr möglich; (2) ist ein Cyclopolyolefin mit fluktuierenden π -Bindungen.

Die Untersuchungen über (1) und (2) veranschaulichen auf die bislang wohl eindrucksvollste Weise, daß für das Auftreten von Aromatizität bei cyclisch-konjugierten Ringsystemen mit $(4n+2)$ π -Elektronen – gemäß dem sterischen Kriterium der Hückel-Regel – die molekulare Geometrie von entscheidender Bedeutung ist.

Eingegangen am 5. Mai 1975 [Z 244a]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 55821-04-0 / (2): 7068-22-6 / (5): 53883-19-5 /
(6): 55759-35-8 / (7): 55759-36-9 / (8): 55759-37-0 /
(9): 55759-38-1 / (10): 55759-39-2 / (11): 55759-40-5 /
(12): 55759-41-6 / (13): 55759-42-7 / (14): 55759-43-8.

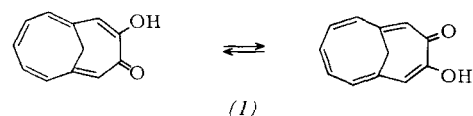
- [1] Nach einem Plenarvortrag auf dem South West Regional Symposium in Organic Chemistry, The Perkin Division of the Chemical Society, Cardiff (England), März 1975.
- [2] E. Vogel, Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res. 12, 215 (1968); E. Vogel, U. Haberland u. H. Günther, Angew. Chem. 82, 510 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 513 (1970).
- [3] E. Vogel, U. H. Brinker, K. Nachtkamp, J. Wassen u. K. Müllen, Angew. Chem. 85, 760 (1973), Fußnote 12; Angew. Chem. internat. Edit. 12, 758 (1973).
- [4] E. Vogel u. J. Sombroek, Tetrahedron Lett. 1974, 1627.
- [5] Röntgen-Strukturanalysen von (6) und (1) werden gegenwärtig von Prof. M. Simonetta (Universität Mailand) durchgeführt.
- [6] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 38ff.
- [7] K. Dimroth, H. Follmann u. G. Pohl, Chem. Ber. 99, 642 (1966).
- [8] E. Vogel, E. Schmidbauer u. H.-J. Altenbach, Angew. Chem. 86, 818 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 736 (1974).
- [9] Die Eliminierung von Schwefel aus Episulfiden hat sich in letzter Zeit mehrfach als wertvolle präparative Methode erwiesen; siehe die Synthesen von: Vitamin B₁₂ [A. Eschenmoser, Quart. Rev. Chem. Soc. 24, 366 (1970)], Corrolen [M. J. Broadhurst, R. Grigg u. A. W. Johnson, J. C. S. Perkin I 1972, 1124], Cycloalkylidencycloalkanen [D. H. R. Barton, E. H. Smith u. B. J. Willis, Chem. Commun. 1970, 1226] und *cis*-1,4-Dihydro-1,4-naphthalindiol [A. M. Jeffrey, H. J. C. Yeh u. D. M. Jerina, J. Org. Chem. 39, 1405 (1974)].
- [10] E. Vogel, A. Vogel, H.-K. Kübbeler u. W. Sturm, Angew. Chem. 82, 512 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 514 (1970).

- [11] Beispiele siehe P. T. Lansbury, Accounts Chem. Res. 2, 210 (1969); J. Heller, A. Yoge u. A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 55, 1003 (1972), dort weitere Lit.
- [12] A. Gavezzotti, A. Mugnoli, M. Raimondi u. M. Simonetta, J. C. S. Perkin II 1972, 425.
- [13] C. M. Gramaccioli, A. S. Mimun, A. Mugnoli u. M. Simonetta, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3149 (1973).

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

Von Emanuel Vogel, Joachim Ippen und Veit Buch^[*]

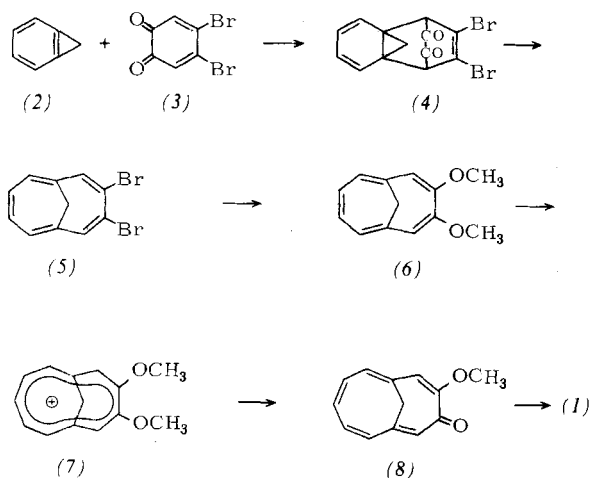
Das 1,6-Methano[11]annulenylium-Ion^[2] – ein aromatisches 10π -Analogon des Tropylium-Ions – ist der Stammkörper zahlreicher überbrückter [11]Annulenone und Hydroxy-[11]annulenone (5 bzw. 36 mögliche Isomere). Gemäß den Erwartungen weisen die bisher synthetisierten Vertreter dieser Annulenon-Familie^[3] in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit Tropone bzw. den Tropolonen auf, so daß es gerechtfertigt ist, von 10π -troponoiden Verbindungen^[4] zu sprechen.



Unter den Hydroxy-[11]annulenon-Derivaten des 10π -Ions ist 2-Hydroxy-4,10-methano[11]annulenon (1) zweifellos das interessanteste, denn es erfüllt als einziges Isomeres die strukturellen Voraussetzungen für eine intramolekulare „degenerierte prototrope Verschiebung“ und sollte somit dem α -Tropolon besonders nahestehen. Die Synthese von (1) gelang nunmehr unter Ausnutzung der vielseitigen Chemie des Cyclopropabenzols^[5].

Cyclopropabenzol (2), das wir bereits vor einiger Zeit als Dienophil erkannt hatten^[6], addiert sich in Acetonitril an 4,5-Dibrom-*o*-benzochinon (3) unter Erwärmung, wobei (4) mit zum Dreiring *trans*-ständiger Dicarbonyl-Brücke entsteht; orangefarbene Kristalle vom Fp = $178\text{--}179^\circ\text{C}$ (Ausb. 65%). Wird (4) in Benzol mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau, 1000 Watt) unter Kühlung bestrahlt (Argon-Atmosphäre), so erfolgt hauptsächlich Decarbonylierung zu (5), das sich durch Chromatographie an Kieselgel (Dichlormethan/Hexan) leicht isolieren läßt; gelbe Kristalle vom Fp = $84\text{--}85^\circ\text{C}$ (Ausb. 65%).

In Anlehnung an eine Vorschrift von Bacon et al.^[7] zur Umwandlung von aromatischen Bromiden in Methoxyverbindungen erhitzte man (5) mit Natriummethanolat und CuI



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