

Die Spektren weisen den Kohlenwasserstoff (1) eindeutig als Aren aus. Das $^1\text{H-NMR}$ -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-Propandiylen[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 entzerrenden „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 voreilen zu wollen^[15], 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 Delokalisierung des 14π -Elektronensystems nicht mehr möglich; (2) ist ein Cyclopolyolefin mit fluktuiierenden 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 $(4n+2)\pi$ -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], Cycloalkyldencycloalkanen [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)].

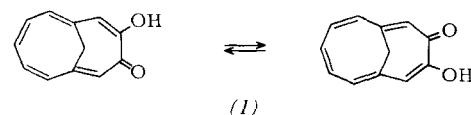
[10] E. Vogel, A. Vogel, H.-K. Kübeler u. W. Sturm, Angew. Chem. 82, 512 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 514 (1970).

- [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 I 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 -Analogen des α -Tropolons^[1]

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

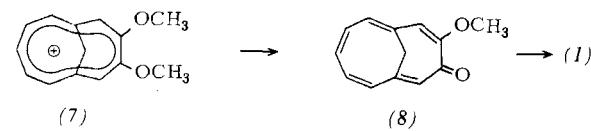
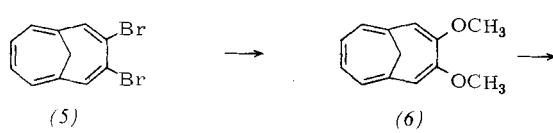
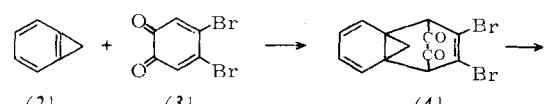
Das 1,6-Methano[11]annulenium-Ion^[2] – ein aromatisches 10π -Analagon des Tropylium-Ions – ist der Stammkörper zahlreicher überbrückter [11]Annulenone und Hydroxy-[11]annulenone (5 bzw. 36 mögliche Isomere). Gemäß den Erwartungen weisen die bisher synthetisierten Vertreter dieser Annulenon-Familie^[3] in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit Tropolon 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 $\text{Fp} = 178-179^\circ\text{C}$ (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 $\text{Fp} = 84-85^\circ\text{C}$ (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 CuJ



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

in Kollidin und arbeitete danach chromatographisch auf (Kieselgel; Dichlormethan); es resultierte gelbes (6) vom $F_p = 133\text{--}134^\circ\text{C}$ (Ausb. 64%). In der Erwartung, (8) als eines der Endprodukte zu erhalten, wurde (6) in Dichlormethan mit Diazomethan unter $(\text{CuCl})_2$ -Katalyse umgesetzt, das rohe Homologisierungsprodukt darauf bei 0°C mit Triphenylmethylhexafluorophosphat reagieren gelassen und das dabei gebildete Carbeniumionen-Gemisch [(7) und Isomere] schließlich mit Sproz. Kaliumhydroxid hydrolysiert. Bei der Chromatographie (Aluminimumoxid, Woelm neutral; Dichlormethan) des auf diesem Wege erhaltenen ölichen Gemischs trennte man eine gelborange Fraktion ab, aus der durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel; Äther/Hexan) (8) gewonnen werden konnte; gelborange Nadeln (aus Diisopropyläther) vom $F_p = 103\text{--}104^\circ\text{C}$ (Ausb. 5%). Erwärmung von (8) in 2 N Natronlauge führt zu einer roten Lösung des Na-Salzes von (1), die beim Ansäubern auf pH 4–5 das gewünschte 2-Hydroxy-4,10-methano[11]annulenon (1) ergibt; gelborange Blättchen (aus Diisopropyläther/Essigester) vom $F_p = 126\text{--}127^\circ\text{C}$ (Ausb. 54%).

Die Struktur und ein dem α -Tropolon weitgehend analoges Verhalten von (1) werden durch die Spektren und die chemischen Eigenschaften der Verbindung belegt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in $\text{CDCl}_3/\text{Aceton}$), das keine Temperaturabhängigkeit (zumindest bis -80°C) erkennen läßt, zeigt ein wenig aufgespaltenes Multiplett bei $\tau = 2.5\text{--}3.2$ (Vinyl-H), ein AB-System bei $\tau = 9.05$ und 9.57 mit $J = 11\text{ Hz}$ (Brücken-H) und ein Singulett bei $\tau = 2.18$ (OH). Aus diesem Spektrum geht die effektive C_{2h} -Molekülsymmetrie, die bei einer – in der NMR-Zeitskala – schnellen Prototropie zu fordern ist, nicht hervor, da sich das Multiplett der vinylischen Protonen für eine Analyse als zu komplex erweist. Wie aufgrund der Erfahrungen beim α -Tropolon vorauszusehen war^[8], konnte auch bei (1) mit Hilfe der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie über die Symmetrieverhältnisse leicht entschieden werden. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von (1) bei Raumtemperatur finden sich lediglich sieben Signale, so daß für die Verbindung C_{2h} -Symmetrie und damit eine schnelle Prototropie feststeht. Offensichtlich ist die Aktivierungsenergie der Prototropie sehr niedrig, denn die Einfachheit des Spektrums bleibt auch bei -80°C erhalten. Das UV-Spektrum [λ_{max} (Äthanol) = 308 ($\varepsilon = 31100$), 385 (6000), 445 nm (4400, Sch)] ist insofern informativ, als es die nahe strukturelle Verwandtschaft von (1) mit dem kürzlich synthetisierten 3,9-Methano[11]annulenon [(1), H statt OH]^[9] aufzeigt. Im IR-Spektrum (KBr) treten charakteristische Banden bei 3295 (OH), 1585, 1565 und 1535 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ und $\text{C}=\text{C}$) auf.

(1) wird durch CF_3COOH zum 3,4-Dihydroxy-1,6-methano[11]annulenium-Ion [(7), H statt CH_3] protoniert. Dies kommt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum darin zum Ausdruck, daß die Resonanzen der vinylischen Protonen ($\tau = 0.9\text{--}1.8$) und die der Brücken-Protonen ($\tau = 10.3$ und 11.4) in markanter Weise nach tieferem bzw. höherem Feld wandern. Im Einklang mit der Erzeugung dieses Ions beobachtet man für (1) in äthanolischer Perchlorsäure ein UV-Spektrum, das dem des 1,6-Methano[11]annulenium-Ions sehr ähnlich ist. Die Fähigkeit von (1), mit Alkalimetallhydroxiden Salze zu bilden, geht bereits aus dem Syntheseweg hervor; ein mit Kupfer(II)-acetat in Wasser/Chloroform erhaltener Cu-Komplex bedarf noch der Charakterisierung. Nach dem durch potentiometrische Titration ermittelten pK_a -Wert von 8.1 erreicht (1) nicht ganz die Säurestärke des α -Tropolons ($\text{pK}_a = 7.0$). Die Acidität von (1) gestattet es jedoch, die Verbindung ohne Katalysator mit ätherischem Diazomethan zu (8) zu methylieren.

Die Analogie zwischen (1) und α -Tropolon (und zwischen ihren Methyläthern) erstreckt sich allem Anschein nach nicht auf Ringkontraktionen unter dem Einfluß starker Basen. Während der Methyläther des α -Tropolons durch Erhitzen mit

Natriummethanolat in Methanol in Benzoësäuremethylester umgelagert wird, blieben Versuche, (8) durch Erhitzen mit Basen in den theoretisch interessanten 1,5-Methano[10]annulen-3-carbonsäureester^[10] überzuführen, bisher ohne konkretes Ergebnis.

Eingegangen am 5. Mai 1975 [Z 244 b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 55759-49-4 / (2): 4646-69-9 / (3): 55759-50-7 /
(4): 55759-51-8 / (5): 55759-52-9 / (6): 55759-53-0 /
(8): 55759-54-1.

- [1] T. Nozoe, S. Seto, Y. Kitahara, M. Kunori u. Y. Nakayama, Proc. Jap. Acad. 26, 38 (1950); J. W. Cook, A. R. M. Gibb, R. A. Raphael u. A. R. Sommerville, Chem. Ind. (London) 1950, 427; W. v. E. Doering u. L. H. Knox, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2305 (1950).
- [2] W. Grimme, H. Hoffmann u. E. Vogel, Angew. Chem. 77, 348 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 354 (1965); E. Vogel, R. Feldmann u. H. Düwel, Tetrahedron Lett. 1970, 1941.
- [3] W. Grimme, J. Reisdorff, W. Jüinemann u. E. Vogel, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6335 (1970); E. Vogel, XXIIIrd Internat. Congr. of Pure and Appl. Chem. 1, 275 (1971); J. Reisdorff u. E. Vogel, Angew. Chem. 84, 208 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 218 (1972).
- [4] T. Nozoe in D. Ginsburg: Non-benzenoid Aromatic Compounds. Interscience, New York 1959, S. 339ff.
- [5] E. Vogel, W. Grimme u. S. Korte, Tetrahedron Lett. 1965, 3625; W. E. Billups, A. J. Blakeney u. W. Y. Chow, Chem. Commun. 1971, 1461; W. E. Billups, W. Y. Chow u. C. V. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 96, 1979 (1974); B. Halton, Chem. Rev. 73, 113 (1973).
- [6] E. Vogel, Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res. 12, 215 (1968).
- [7] R. G. R. Bacon u. S. C. Rennison, J. Chem. Soc. C 1969, 312.
- [8] L. Weiler, Can. J. Chem. 50, 1975 (1972).
- [9] 3,9- und 2,8-Methano[11]annulenon: E. Vogel et al., noch unveröffentlicht.
- [10] Im noch hypothetischen 1,5-Methano[10]annulen erreichen die Torsionswinkel der $2p_2$ -Orbitale an benachbarten Kohlenstoffatomen nach Berechnungen mit der „Molecular Mechanics Method“ Werte von bis zu 54° , so daß für diesen Kohlenwasserstoff ein 10π -Elektronensystem mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen vorauszusehen ist; N. L. Allinger u. J. T. Sprague, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3893 (1973).

Bildung von O^- -Zentren durch homolytischen Zerfall von OH^- -Gruppen auf Magnesiumoxid^[**]

Von Friedemann Freund, N. Scheikh-ol-Eslami und Horst Gentsch^{*}

Nur wenige chemische Reaktionen laufen bei 77 K noch mit meßbarer Geschwindigkeit ab, so z. B. der H/D-Austausch in $\text{H}_2\text{-D}_2$ -Gasgemischen an thermisch^[11] oder durch UV-Bestrahlung^[12] aktiviertem, feinkörnigem MgO. Die katalytische Aktivität ist auf ein paramagnetisches Zentrum, V_1 , zurückzuführen, das nach Derouane et al.^[13] aus drei O^- -Ionen auf einer metastabilen (111)-Oberfläche der MgO-Kristallite besteht. Über die Entstehung dieses Zentrums gab es bisher keine genauen Vorstellungen. Bekannt war nur, daß das MgO äußerst rein, d. h. frei von Übergangsmetallverunreinigungen sein und vor der thermischen Aktivierung oberflächlich hydroxyliert oder in Form von Hydroxocarbonat oder Hydroxid vorliegen muß.

Es ist schon darauf hingewiesen worden^[14], daß bei der Entwässerung einer hydroxylierten Oxidoberfläche, die bevor-

[*] Prof. Dr. F. Freund und Dipl.-Min. N. Scheikh-ol-Eslami
Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 49

Prof. Dr. H. Gentsch
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität
3 Hannover, Callinstraße 46

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.