

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Benzo[14]annulen^[1]

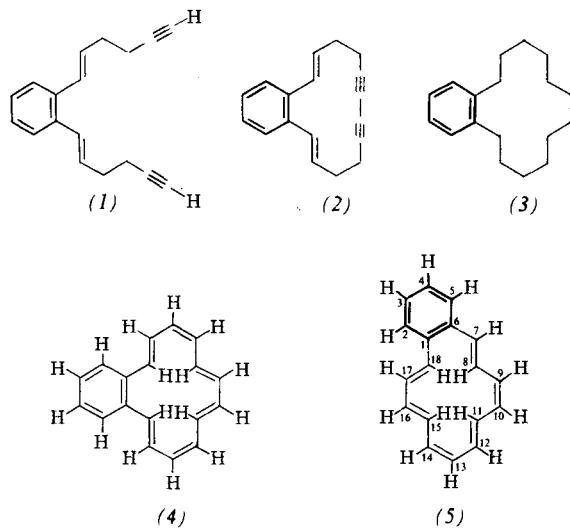
Von Ute E. Meissner, Annelies Gensler und Heinz A. Staab^[*]

An[4n]- und [4n+2]Annulenen, die mit benzoiden Aromaten kondensiert sind, haben wir seit 1965 untersucht^[1, 2], „wie weitgehend sich eine nicht-benzoide makrocyclische Konjugation gegenüber der π -Elektronen-Wechselwirkung innerhalb benzoider Untereinheiten durchzusetzen vermag“^[2b]. Dieses Konzept wurde inzwischen auch von anderen Arbeitskreisen zur Abschätzung des Verhältnisses von benzoider zu nicht-benzoide Aromatizität herangezogen^[3, 4]. Obwohl dabei auch Benzo[14]annulen-Systeme untersucht wurden^[4], war unsubstituiertes Benzo[14]annulen bisher nicht bekannt.

1,2-Bis(triphenylphosphoniomethyl)benzol-dibromid ergab durch doppelte Wittig-Reaktion (*n*-Butyllithium, Tetrahydrofuran, -35°C) mit 4-Pentalin ein *cis/trans*-Isomeren-Gemisch von 1,2-Bis(1-hexen-5-inyl)benzol, aus dem das *trans-trans*-Isomer (1) durch Säulenchromatographie (Kieselgel, CCl_4) isoliert wurde ($\text{Fp} = 31\text{--}32^{\circ}\text{C}$, aus Methanol; 15 % Ausb.)^[5]. Die Cyclisierung von (1) mit Kupfer(II)-acetat in Dimethylformamid^[1] ergab in 48% Ausbeute das 14gliedrige Ringsystem (2) ($\text{Fp} = 115\text{--}117^{\circ}\text{C}$, aus Ethanol)^[5], aus dem durch Isomerisierung mit Kalium-*tert*-butanolat in *tert*-Butanol/Benzol Benzo[14]annulen entstand ($\text{Fp} = 106\text{--}108^{\circ}\text{C}$, aus Benzin 60–70°C; 9 % Ausb.)^[5].

Die erhaltene Verbindung ist nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. unten) nicht (4), sondern (5), das sich von (4) in der Anordnung der Doppelbindungen im 14gliedrigen Ring unterscheidet [(4): *ctcttct*; (5): *ctctctt*]. (4), bei dem die ebene Anordnung durch kurze H...H-Abstände entsprechend den *o,o'*-Wechselwirkungen im Biphenyl stärker erschwert sein sollte als bei (5), konnte neben (5) nicht nachgewiesen werden. Hydrierung von (5) mit Pd/Aktivkohle in Benzol ergab (3), identisch mit dem unter gleichen Bedingungen erhaltenen Hydrierungsprodukt von (2)^[5] ($\text{Fp} = 58.5\text{--}59^{\circ}\text{C}$; 58–59°C^[6]).

Im UV-Spektrum ist der Übergang von den nicht-konjugierten Vorstufen (1) und (2) zum cyclisch-konjugierten (5) durch eine starke bathochrome Verschiebung bei gleichzeitiger Extinktionserhöhung gekennzeichnet [(1): $\lambda_{\text{max}} = 233.5\text{ nm}$



($\log \epsilon = 4.391$), 260 (4.257); (2): 234 (4.348), 255 (Sch, 4.076), in Ethanol; (5): 305 (4.703), 360 (Sch, 3.666), in Cyclohexan].

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (220 MHz, CS_2)^[7] von (5) zeigt um $\delta = 7.7$ eine 1H-Absorption, um $\delta = 7.4$ eine weitere 1H-Absorption sowie um $\delta = 7.3$ ein 2H-Multiplett. Diese Signale werden den „aromatischen“ Protonen H-2, H-5 und H-3/H-4 zugeordnet. Außerdem enthält das Spektrum eine Gruppe von Signalen für 8 H-Atome zwischen $\delta = 7.10$ und 6.25 und eine weitere Gruppe für 4 H-Atome zwischen $\delta = 5.20$ und 4.30. Die erste wird den äußeren, die zweite den inneren Protonen zugeordnet. Dafür spricht, daß innerhalb beider Gruppen bei niedrigster Feldstärke ein 1H-„Dublett“ mit $J \approx 16\text{ Hz}$ beobachtet wird, das den beiden zum Benzolring α -ständigen Protonen (H-18, H-7) zuzuordnen ist, von denen das eine ($\delta = 5.12$) im Innern, das andere ($\delta = 7.05$) an der Peripherie des [14]Annulen-Systems steht. Dieser Befund schließt ebenso wie die erwähnte Resonanz der „aromatischen“ Protonen die symmetrischere Struktur (4) aus. Die Differenz von 1.93 ppm zwischen den inneren und äußeren α -H-Absorptionen und die Verschiebung gegenüber den beiden äquivalenten α -H-Atomen in der nicht durchkonjugierten Vorstufe (2) [$+1.51\text{ ppm}$ für das innere H-18, -0.42 ppm für das äußere H-7] zeigen ebenso wie die Aufspaltung der „nicht-aromatischen“ Protonen in eine Gruppe von acht äußeren und eine Gruppe von vier inneren Protonen den diatropen Charakter des 14gliedrigen Ringsystems in (5). Wie in der [18]Annulen-Reihe^[1, 2c] ist jedoch auch bei (5) die Induktion eines diamagnetischen Ringstroms durch die Benzo-Anellierung im Vergleich zum monocyclischen Annulen^[8] stark abgeschwächt.

Messungen der $^1\text{H-NMR}$ -Absorption (220 MHz, Hexachlorbutadien) bis zu 110°C lassen keine Bildung anderer Konformationen von (5) erkennen. Bei Temperaturerhöhung werden jedoch die Signale der inneren Protonen nach niedrigem Feld (bis -0.25 ppm), die der äußeren Protonen nach hohem Feld (bis $+0.08\text{ ppm}$) verschoben.

Eingegangen am 27. Februar 1976 [Z 413]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 58673-22-6 / (2): 58673-23-7 / (3): 58673-24-8 / (5): 58673-25-9 / 1,2-Bis(triphenylphosphoniomethyl)benzol-dibromid: 1519-46-6 / 4-Pentalin: 18498-59-4.

[1] Zur Konjugation in makrocyclischen Bindungssystemen, 22. Mitteilung. – 21. Mitteilung: U. E. Meissner, B. Meissner u. H. A. Staab, Angew. Chem. 85, 957 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 916 (1973).

[2] a) H. A. Staab u. H. Bräunling, Tetrahedron Lett. 1965, 45; b) H. A. Staab u. F. Binnig, Chem. Ber. 100, 293 (1967); c) H. A. Staab, H. Bräunling u. K. Schneider, ibid. 101, 879 (1968); d) H. A. Staab u. F. Graf, ibid. 103, 1107 (1970); e) H. A. Staab u. R. Bader, ibid. 103, 1157

[*] Dr. U. E. Meissner, A. Gensler und Prof. Dr. H. A. Staab
Institut für Organische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg

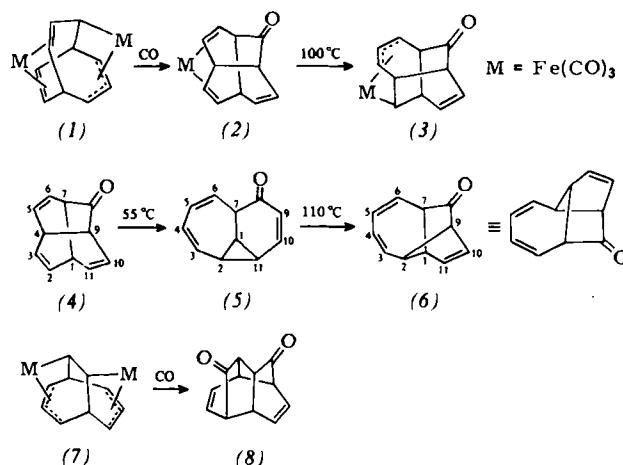
- (1970); ¹ H. A. Staab, F. Graf, K. Doerner u. A. Nissen, *ibid.* 104, 1159 (1971).
 [3] Siehe z. B. K. Endo, Y. Sakata u. S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2557; R. H. Wightman u. F. Sondheimer, *ibid.* 1975, 4179.
 [4] H. Günther, H. Schmidkler, H. Königshofen, K. Recker u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 85, 261 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 243 (1973); R. T. Weavers u. F. Sondheimer, *ibid.* 86, 167 (1974) bzw. 13, 141 (1974); M. Iyoda, M. Morigaki u. M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* 1974, 817, 3677; R. H. Mitchell u. R. J. Carruthers, *ibid.* 1975, 4334.
 [5] Für diese Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen und Molekulargewichte (massenspektrometrisch) erhalten; die spektroskopischen Daten sind mit den angenommenen Strukturen im Einklang.
 [6] J. Dale, A. J. Hubert u. G. S. D. King, *J. Chem. Soc.* 1963, 73.
 [7] Wir danken Herrn Dr. W. Brügel, BASF, für die Aufnahme dieser Spektren.
 [8] L. M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky u. A. A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 4307 (1962).

C₁₂H₁₀O₂- und thermolabile C₁₁H₁₀O-Ketone aus Bullvalen via Carbonyleisenkomplexe^[1]

Von Rudolf Aumann^[*]

In den letzten Jahren sind Syntheseverfahren bekannt geworden, bei denen hochreaktive organische Moleküle (Carbene, Cyclobutadien, Trimethylenmethan, Norbornadienon^[2]) durch Koordination an Metallzentren zunächst stabilisiert und anschließend durch Änderung des Oxidationszustands des Metalls oder durch Verdrängungsreaktionen aus dem Komplex freigesetzt und zur Reaktion gebracht werden.

Nach einem solchen Verfahren konnten aus Bullvalen über die leicht zugänglichen Carbonyleisenkomplexe (1) und (7)^[3] das tetracyclische Diketon (8) und das thermolabile tricyclische Monoketon (4) erhalten werden. (4) sowie die Produkte seiner thermischen Isomerisierung (5) und (6) sind neue Vertreter der in theoretischer Hinsicht interessanten C₁₁H₁₀O-Ketone^[4].



Carbonylierung von (1) (100 atm CO, 75°C, 24 h) gibt unter Verdrängung^[5] der π -allyl/ σ -gebundenen Fe(CO)₃-Gruppe den einkernigen Carbonyleisenkomplex (2) [80%; gelbe Kristalle, Fp=100–102°C; m/e=298; IR (Hexan): v(C=O) 2039, 1977, 1966 cm⁻¹; IR (KBr): v(>C=O) 1710 cm⁻¹]. Durch oxidative Zersetzung von (2) mit FeCl₃ in Ether (0°C, 10 min) erhält man Tricyclo[5.4.0.0^{2,1}]undeca-3,5,9-trien-8-on (4) [80%; farblose Kristalle aus Benzol/Hexan, Fp=80°C; m/e=158; ¹H-NMR (CDCl₃): τ =3.39 (dd, H-5, H-11; J=6, 8.5 Hz), 4.06 (AA'XX'-System, H-2, H-3), 4.39 (dd, H-6, H-10; J=8, 8.5 Hz), 7.0 (,t, H-7, H-9; J=8, 8 Hz), 7.3 (m, X-Teil eines AA'XX'-Systems, H-1, H-4); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ _{TMS}(>C=O)=206.3 ppm; IR (KBr): v(>C=O) 1700 cm⁻¹].

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Aumann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, 4400 Münster

Im Gegensatz zum Carbonyleisenkomplex (2) des Ketons (4), der sich bei 100°C langsam zu (3) umlagert [95% in 3d; farblose Kristalle, Fp=115–117°C; m/e=298; IR (Hexan): v(C=O) 2054, 1986 cm⁻¹; IR (KBr): v(>C=O) 1720 cm⁻¹], isomerisiert freies (4) in Lösung bereits bei 25°C langsam, bei 55°C innerhalb 1 h quantitativ durch Cope-Umlagerung zu Tricyclo[5.4.0.0^{2,1}]undeca-3,5,9-trien-8-on (5) [farblose Kristalle aus Hexan, Fp=47°C; m/e=158; ¹H-NMR (CDCl₃): τ =3.02 (dd, H-10; J=6, 10 Hz), 3.56 (dd, H-6; J=8, 11 Hz), 3.9–4.1 (m, H-4, H-5), 4.02 (d, H-9; J=10 Hz), 4.35 (dd, H-3; J=11, ca. 3 Hz), 6.80 (dd, H-7; J=7.5, 8 Hz), 7.66 (,q, H-1; J=7.5, 7.5, 7.5 Hz), 7.93 (ddd, H-2; J=7.5, 8, ca. 3 Hz), 8.46 (ddd, H-11; J=6, 7.5, 8 Hz); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ _{TMS}(>C=O)=196.5 ppm; IR (KBr): v(>C=O) 1660 cm⁻¹].

Bei 110°C isomerisiert (5) durch eine Vinylcyclopropan/Cyclopenten-Umlagerung glatt (ca. 95% in 1 h) zu Tricyclo[5.4.0.0^{2,9}]undeca-3,5,10-trien-8-on (6) [farblose Kristalle aus Pentan, Fp=40°C; m/e=158; ¹H-NMR (CDCl₃): τ =3.12 (dd, H-11; J=5.5, 3.0 Hz), 3.72 (dd, H-10; J=5.5, 3.5 Hz), 3.7–4.3 (m, H-3, H-4, H-5, H-6), 6.55 (,s, H-7), 6.9–7.2 (m, H-2, H-9), 7.43 (,s, H-1); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ _{TMS}(>C=O)=210.0 ppm; IR (KBr): v(>C=O) 1735 cm⁻¹].

Das tetracyclische Diketon (8) [farblose Kristallnadeln, Fp=208°C; m/e=186; ¹H-NMR (CDCl₃): τ =3.84 (dd, 2H; J=8.0, 8.0 Hz), 4.15 (dd, 2H; J=6.0, 8.0 Hz), 6.55 (m, M-Teil eines AA'MM'-Systems, 2H), 7.36 (,dd, 2H; J=7.5, 8.0 Hz), 7.52 (A-Teil eines AA'MM'-Systems, 2H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ _{TMS}(>C=O)=208.7 ppm; IR (KBr): v(>C=O) 1735 cm⁻¹] ist durch Carbonylierung von (7)^[3] (100 atm CO, 80°C, 2d) in quantitativer Ausbeute erhältlich.

Eingegangen am 17. November 1975 [Z 358]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 35443-07-3 / (2): 58312-76-8 / (3): 58312-77-9 / (4): 58298-58-1 / (5): 58298-59-2 / (6): 58298-60-5 / (7): 35443-09-5 / (8): 58298-61-6 / Bullvalen: 1005-51-2.

[1] 3. Mitteilung der Reihe: Organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: [5b].

[2] Vgl. z. B. E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 86, 651 (1974); G. F. Emerson, L. Watts u. R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 131 (1965); J. M. Landesberg u. J. Sieczkowski, *ibid.* 91, 2120 (1969); G. F. Emerson, K. Ehrlich, W. P. Giering u. P. C. Lauterbur, *ibid.* 88, 3172 (1966).

[3] R. Aumann, *Chem. Ber.* 108, 1974 (1975).

[4] M. J. Goldstein u. S.-H. Dai, *Tetrahedron Lett.* 1974, 535; J. T. Groves u. K. W. Ma, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4435 (1975).

[5] a) R. Victor, R. Ben-Shoshan u. S. Sarel, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4253; b) R. Aumann u. J. Knecht, *Chem. Ber.* 109, 174 (1976).

Pentacarbonyl-monosulfan-wolfram, W(CO)₅SH₂^[**]

Von Max Herberhold und Georg Süß^[*]

Obwohl Schwefelwasserstoff mit vielen Übergangsmetallverbindungen reagiert, sind bisher keine stabilen Übergangsmetallkomplexe mit H₂S-Liganden bekannt. Offenbar werden die primär entstehenden Produkte rasch umgewandelt, wobei sich Komplexe mit SH-Liganden oder mehrkernige Komplexe mit S-Brücken bilden^[1]. Außer den sehr unbeständigen „Thiohydrenen“ einiger Lewis-Säuren (z. B. TiCl₄·xH₂S, TiBr₄·xH₂S; x=1,2)^[2] gibt es ¹H-NMR-spektroskopische

[*] Doz. Dr. M. Herberhold und Dipl.-Chem. G. Süß
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, 8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. G. Süß dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.