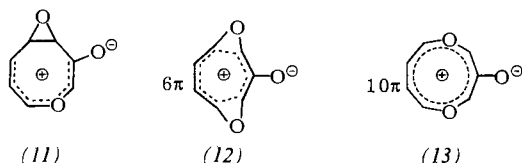
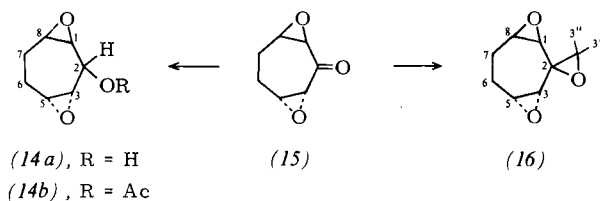


Mechanistisch ist die Gleichgewichtseinstellung (3) \rightleftharpoons (4) im Zusammenhang mit der Rolle von Heteroatomen in den $[\pi 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s]$ - bzw. $[\sigma 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s]$ -Cycloreversionen von *cis*-Hetero-bis- und *cis*-Hetero-tris- σ -homobenzolen^[1] bemerkenswert. In beiden Richtungen ist – sofern man Katalyse ausschließt – die Aktivierungsschwelle für die Spaltung der C–C-Bindung im Oxiranring auffallend niedrig^[6]. Am ehesten ist dies mit der Valenztautomerie zwischen hochsubstituierten Cyclopentadienoxiden und Pyrylium-3-olaten vergleichbar^[7]. Damit bieten sich mehrere delokalisierte Ylid-Zwischenstufen an, z. B. (11) bis (13), ohne daß es uns bisher gelungen wäre, eine von ihnen mit Acetylendicarbonsäureester (20–140°C, bis 5 Tage), Tetracyanethylen (20–60°C) oder N-Phenyltriazolindion (20–40°C) abzufangen.



Zugunsten weitgehend delocalisierter Ylid-Zwischenstufen sprechen die sterische Integrität der *cis*/*trans*-Tropilendioxide (1) (X=Y=O, R=H)^[3] und des *cis*-Hydrazons (8) sowie der Befund, daß das aus 4,5-Dihydrotropen hergestellte *trans*-Dioxid (15) ($\nu_{C=O}=1713\text{ cm}^{-1}$) mit NaBH_4 bzw. Diazomethan ohne *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisierung zum Alkohol (14a) [Acetat (14b): Fp ca. 20°C, $\tau_{2-H}=4.69$; $J_{1,2}=4.6$; $J_{2,3}\approx 0\text{ Hz}$] bzw. zu (16) [Fp=34°C, $\tau_{3-H}=6.87$; $\tau_{3''-H}=7.11$] reagiert.



Die neuen Verbindungen (3) bis (6), (8) bis (10) und (14) bis (16) sind durch Elementaranalysen sowie durch UV-, IR-, MS-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten strukturell belegt.

Eingegangen am 3. Dezember 1976 [Z 621]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 61520-91-0 / (4): 61463-44-3 / (5a): 61463-45-4 / (5b): 61463-46-5 / (5c): 61463-47-6 / (6): 61463-48-7 / (8): 61463-49-8 / (9): 61463-50-1 / (10): 61477-76-1 / (14a): 61463-51-2 / (14b): 61463-52-3 / (15): 61463-53-4 / (16): 61463-54-5 / Diazomethan: 334-88-3 / 2,4-Dinitrophenylhydrazin: 119-26-6.

- [1] H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert, H. H. Limbach, Chem. Ber. 109, 3505 (1976), und dort zit. Lit.
- [2] Beispiele sind Homologe des Streptamins und Desoxystreptamins; H. Prinzbach, R. Keller, R. Schwesinger, Angew. Chem. 87, 626 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 632 (1975), und dort zit. Lit.
- [3] H. Prinzbach, C. Rücker, Angew. Chem. 88, 611 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 559 (1976).
- [4] Die Synthese der beiden Troponmonoxide (2,3-Oxid: 25%; 4,5-Oxid: 4%) aus Tropon und $^1\text{O}_2$ wurde von Mukai et al. (Tetrahedron Lett. 1975, 891), die des *trans*-4,5-Oxa-2,3-bis- σ -homotropens (12%) aus 2,3-Homotropen und $^1\text{O}_2$ von Kitahara et al. (Tetrahedron Lett. 1975, 239) beschrieben.
- [5] H. Prinzbach, D. Stusche, Angew. Chem. 82, 836 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 799 (1970); H.-J. Altenbach, E. Vogel, ibid. 84, 985 (1972) bzw. 11, 937 (1972).
- [6] R. Huisgen, Pure Appl. Chem. 23, 175 (1971); W. Eberbach, B. Burchardt, Tetrahedron Lett. 1976, 3887, und dort zit. Lit.
- [7] E. F. Ullman, J. E. Milks, J. Am. Chem. Soc. 84, 1315 (1962).

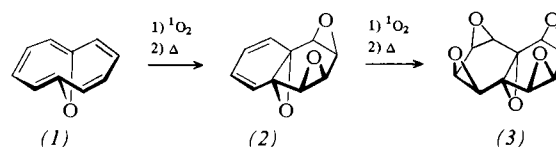
Synthese und Röntgenstrukturanalyse eines Naphthalin-pentoxids

Von Emanuel Vogel, Arthur Breuer, Claus-Dieter Sommerfeld, Raymond E. Davis und Ling-Kang Liu^[*]

1,6-Überbrückte [10]Annulene liefern bei der Photooxidation mit Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) 1,4-Endoperoxide, die thermisch leicht zu *syn*-Diepoxiden isomerisiert werden können^[1]. Im Falle des 1,6-Imino[10]annulens erwies sich diese Reaktionsfolge als synthetisch nützlich, denn sie eröffnete einen einfachen Weg zum *syn*-1,2;3,4-Naphthalindioxid^[2].

Wir haben nunmehr gefunden, daß 1,6-Epoxy[10]annulen durch eine zweimalige Folge von $^1\text{O}_2$ -Addition und Thermolyse in ein Naphthalinpentoxid überführbar ist.

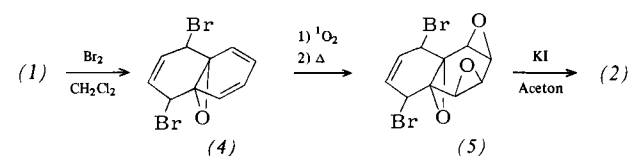
1,6-Epoxy[10]annulen (1) zeigt bei der Bestrahlung mit einer Natriumdampflampe in Gegenwart von Methylblau und Sauerstoff (Methylenchlorid; 10 bis 15°C) nur eine geringe Bereitschaft zur Aufnahme von $^1\text{O}_2$ ^[3]; selbst nach 120 h^[4] ließ sich mit lediglich ca. 1 % Ausbeute das aus einem labilen



1,4-Endoperoxid hervorgegangene 1,2;3,4;9,10-Naphthalintrioxid (2) isolieren [Fp=119 bis 120°C (Nadeln aus Essigester); NMR (CDCl_3): Singulett (als degeneriertes AA'BB'-System aufzufassen) bei $\tau=3.50$ (Olefin-Protonen) und AA'BB'-System, zentriert bei $\tau=6.49$ (Epoxid-Protonen); UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}=265\text{ nm}$ ($\epsilon=3200$)].

Daß das Trioxid die *anti*-Konfiguration (2) besitzt, der Angriff des Singulett-Sauerstoffs somit von der der Sauerstoffbrücke abgewandten Molekülseite her erfolgt, konnte erst im Nachhinein durch Röntgenstrukturanalyse des Pentoxids (3) (siehe unten) geklärt werden.

Um (2) im präparativen Maßstab zu gewinnen, ist es vorteilhaft, nicht das Annulen (1) selbst, sondern sein Dibromaddukt (4)^[5] zu photooxidieren (vollständige Umsetzung mit $^1\text{O}_2$ innerhalb 1 h). Von (4) gelangt man über ein unbeständiges



1,4-Endoperoxid glatt zum Trioxid (5) [Fp=189 bis 190°C (Zers.); NMR (CDCl_3): Singulett bei $\tau=4.2$ (Olefin-Protonen) und 5.0 (CHBr-Protonen) und AA'BB'-System bei $\tau=6.35$ (Epoxid-Protonen)], das bei der Behandlung mit Kaliumiodid in Aceton (40°C; 20 h) mit 50 % Ausbeute (2) ergibt. Im Unterschied zu (1) reagiert (2) relativ leicht mit $^1\text{O}_2$ (vollständiger Umsatz nach 120 h), wobei ein nichtperoxidisches Oxi-

[*] Prof. Dr. E. Vogel [**], Dr. A. Breuer, Dr. C.-D. Sommerfeld
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41
Prof. Dr. R. E. Davis, L.-K. Liu
Department of Chemistry
The University of Texas at Austin
Austin, Texas 78712 (USA)

[**] E. Vogel dankt dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen für die Förderung dieser Untersuchung. R. E. Davis ist der R. A. Welch Foundation für finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

tionsprodukt der molekularen Zusammensetzung $C_{10}H_8O_5$ entsteht [$F_p = 280^\circ C$ (Zers.); farblose Plättchen (aus Acetonitril)]; Ausbeute 55 %; $100\text{-MHz-}^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $AA'BB'$ -System bei $\tau = 6.55$ ($H_1, H_4 / H_5, H_8$) und 6.62 ($H_2, H_3 / H_6, H_7$); $J_{1,2} = 3.78\text{ Hz}$, $J_{2,3} = 3.69\text{ Hz}$, $J_{1,3} = 0.15\text{ Hz}$, $J_{1,4} = -0.15\text{ Hz}$; $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , TMS): $\delta(C_9/C_{10}) = 61.5$, $\delta(C_1, C_4 / C_5, C_8) = 50.2$, $\delta(C_2, C_3 / C_6, C_7) = 48.0$.

Die NMR-Spektren dieser Verbindung belegen, daß ein sterisch einheitliches Naphthalinpentoxid vorliegt. Wie aus dem Habitus des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums und aus dem 3-Linien- $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum hervorgeht, ist das Pentoxid symmetrisch bezogen auf den zentralen Epoxidring (C_{2v} -Symmetrie). Eine Klärung der Stereochemie erbrachte die im amerikanischen Arbeitskreis durchgeführte Röntgenstrukturanalyse^[6].

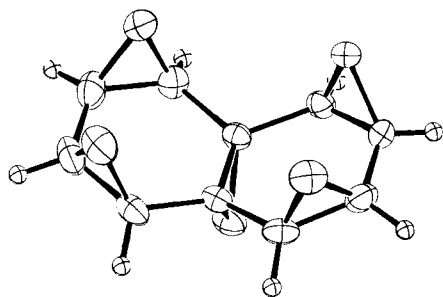


Abb. 1. *syn,syn,syn,syn-1,2,3,4;5,6,7,8-anti-9,10-Naphthalinpentoxid* (3), Computerzeichnung.

Die Analyse ergab, daß das Naphthalinpentoxid im Kristall praktisch ungestörte C_{2v} -Symmetrie besitzt und daß der Verbindung die *syn,syn,syn,syn-1,2,3,4;5,6,7,8-anti-9,10-Konfiguration* (3) zukommt (Abb. 1). Über Bindungslängen und einige Bindungswinkel informiert Abbildung 2. Die „Cyclohexanringe“ aus C(1) bis C(4), C(9) und C(10) sowie C(5) bis C(10) sind jeweils eben (maximale Abweichung der C-Atome $\pm 0.02\text{ Å}$); der Diederwinkel zwischen den Ringebenen beträgt 155.6° . Der zentrale Epoxidring und die Ebenen der beiden Sechsringe schließen Winkel von 102.3° bzw. 102.1° ein, während die vier äußeren Epoxidringe (Zählung nach Abb. 2) mit „ihrem“ Sechsring Winkel von 106.7° , 105.6° , 103.6° bzw. 106.3°

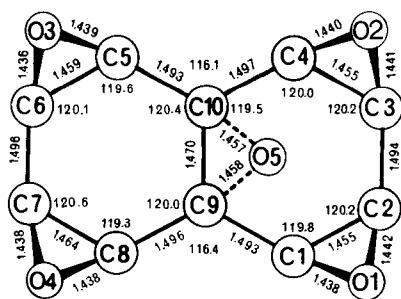


Abb. 2. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] im *syn,syn,syn,syn-1,2,3,4;5,6,7,8-anti-9,10-Naphthalinpentoxid* (3). Die Fehler betragen höchstens $\pm 0.003\text{ Å}$ bzw. $\pm 0.2^\circ$.

bilden. Im Licht der Molekülstruktur von *syn-Benzoltrioxid*, über die kürzlich *Littke* und *Drück*^[7] berichtet haben, entsprechen die für (3) gefundenen Daten der Erwartung.

Eingegangen am 9. September 1976 [Z 610a]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 4759-11-9 / (2): 61247-62-9 / (3): 58692-22-1 / (4): 5904-81-4 / (5): 61218-71-1.

[1] E. Vogel, A. Alscher u. K. Wilms, *Angew. Chem.* 86, 407 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 398 (1974); M. Schäfer-Ridder, U. Brocker u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 88, 262 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 228 (1976).

- [2] E. Vogel, H.-H. Klug u. M. Schäfer-Ridder, *Angew. Chem.* 88, 268 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 229 (1976); *syn-1,2,3,4-Naphthalindioxid* wurde inzwischen auch durch Thermolyse des aus 11,11-Difluor-1,6-methano[10]annulen und 1O_2 gebildeten 11,11-Difluor-1,6-methano[10]annulen-2,3,4,5-dioxids (Eliminierung von CF_2) erhalten (unveröffentlichte Versuche mit R. Müller).
- [3] Die Resistenz von (1) gegenüber Singulett-Sauerstoff dürfte hauptsächlich auf den (-I)-Effekt des Brücken-Sauerstoffatoms zurückzuführen sein. Diese Erklärung wird durch die Beobachtung erhärtet, daß auch 1,6-Methano[10]annulene mit elektronegativen Brücken-Substituenten, insbesondere 11,11-Difluor-1,6-methano[10]annulen, nur sehr langsam der Photooxidation unterliegen.
- [4] Die Hauptmenge des eingesetzten (1) wird unverändert zurückgewonnen.
- [5] E. Vogel, W. A. Böll u. M. Biskup, *Tetrahedron Lett.* 1966, 1569.
- [6] Die Kristalle des Naphthalinpentoxids sind orthorhombisch; $a = 9.466(8)$, $b = 15.810(8)$, $c = 11.281(5)\text{ Å}$; Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61), $d_{\text{ber}} = 1.61\text{ g/cm}^3$ für $Z = 8$, $d_{\text{exp}} = 1.62\text{ g/cm}^3$. An einem Einkristall wurden auf einem automatischen Syntex P2₁-Diffraktometer bei ca. $-35^\circ C$ 1942 unabhängige Reflexe ($4^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$) mit MoK_α -Strahlung gemessen und die Reflexe mit $I_0 \leq 3\sigma(I_0)$ zur Analyse und Verfeinerung benutzt. Die Anwendung direkter Methoden gestattete es, die Positionsparameter aller Atome, mit Ausnahme der Wasserstoffatome, zu bestimmen. Nachdem diese Parameter auf einen R-Wert von 0.10 verfeinert worden waren, ließen sich die Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthese lokalisieren. Weitere, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate vorgenommene Schärfungen der Positionsparameter sämtlicher Atome (C und O anisotrop, H isotrop) führten schließlich zu einem R-Wert von 0.037.
- [7] W. Littke u. U. Drück, *Angew. Chem.* 86, 557 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 539 (1974).

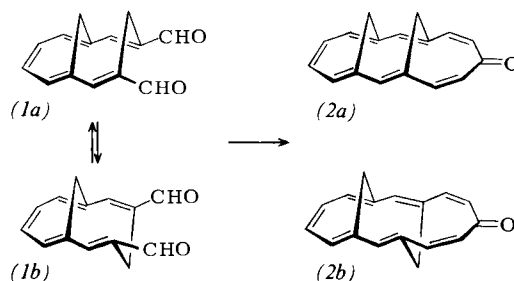
syn-4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon, ein $14\text{-}\pi$ -Analogon des Tropons –

Synthese und Röntgenstrukturanalyse

Von Wolfgang Wagemann, Klaus Müllen, Emanuel Vogel, Tullio Pilati und Massimo Simonetta^[*]

Der kürzlich beschriebene^[1] Bicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen-3,5-dicarbaldehyd, für den ein Gleichgewicht zwischen *syn*- und *anti*-Konformer (1a) und (1b) anzunehmen ist, sollte durch Knoevenagel-Kondensation mit Acetondicarbonsäureester das 4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon als *syn*- und/oder *anti*-Stereoisomer (2a) bzw. (2b) liefern.

Die Voraussage, welches der beiden [15]Annulenon-Isomere bevorzugt entsteht, ist schwierig. Der Dialdehyd liegt zwar praktisch ganz als das zu effektiverer Konjugation befähigte (1a) vor, doch ist nicht auszuschließen, daß (1a) den Ring-schluß aus sterischen Gründen (Zunahme der konformativen Spannung der inneren CH_2 -Wasserstoffatome) langsamer einget als (1b) und sich somit bevorzugt (2b) bildet.



[*] Dr. W. Wagemann, Prof. Dr. E. Vogel
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41
Dr. K. Müllen
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätsstraße 6/8, CH-8006 Zürich (Schweiz)
Dr. T. Pilati, Prof. Dr. M. Simonetta
Istituto di Chimica Fisica
Università di Milano
Via Golgi, 19, I-20133 Milano (Italien)