

tionsprodukt der molekularen Zusammensetzung $C_{10}H_8O_5$ entsteht [$F_p = 280^\circ C$ (Zers.); farblose Plättchen (aus Acetonitril); Ausbeute 55 %; 100-MHz- 1H -NMR (CD_3CN): AA'BB'-System bei $\tau = 6.55$ ($H_1, H_4 / H_5, H_8$) und 6.62 ($H_2, H_3 / H_6, H_7$); $J_{1,2} = 3.78$ Hz, $J_{2,3} = 3.69$ Hz, $J_{1,3} = 0.15$ Hz, $J_{1,4} = -0.15$ Hz; ^{13}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 1H -NMR-Spektrums und aus dem 3-Linien- ^{13}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].

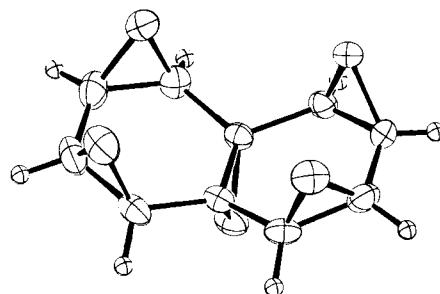


Abb. 1. *syn,syn,syn,syn-1,2,3,4,5,6,7,8-anti-9,10-Naphthalinpentoxid* (3), Computerzeichnung.

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 $\pm 0.02 \text{ \AA}$); 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°

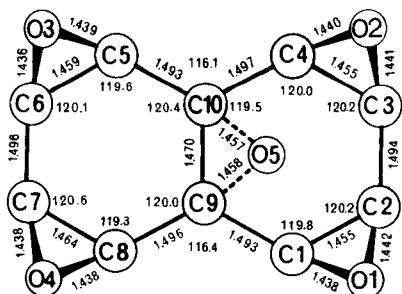


Abb. 2. Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] im *syn,syn,syn,syn-1,2,3,4,5,6,7,8-anti-9,10-Naphthalinpentoxid* (3). Die Fehler betragen höchstens $\pm 0.003 \text{ \AA}$ bzw. $\pm 0.2^\circ$.

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. Alischer 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 $^{18}\text{O}_2$ 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. Bill u. M. Biskup, Tetrahedron Lett. 1966, 1569.
- [6] Die Kristalle des Naphthalinpentoxids sind orthorhombisch; $a = 9.466(8)$, $b = 15.810(8)$, $c = 11.281(5) \text{ \AA}$; 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).

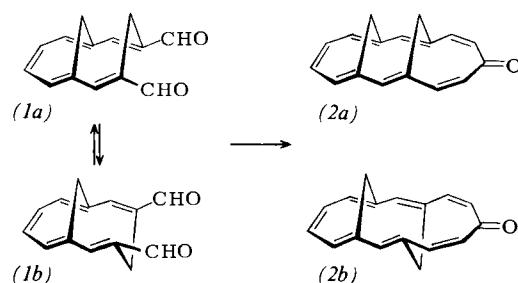
syn-4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon, ein 14- π -Analogen des Tropons –

Synthese und Röntgenstrukturanalyse

Von Wolfgang Wagemann, Klaus Müllen, Emanuel Vogel, Tullio Pilati und Massimo Simonetta^[1]

Der kürzlich beschriebene^[11] 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 Ringschluß aus sterischen Gründen (Zunahme der konformativen Spannung der inneren CH_2 -Wasserstoffatome) langsamer ein geht 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)

(1) ergibt bei der Kondensation mit Acetondicarbonsäure-dimethylester in Benzol mit Piperidinacetat als Katalysator (3 h, 80°C) erwartungsgemäß 2-Oxo-5,14;7,12-dimethano-[15]annulen-1,3-dicarbonsäure-dimethylester, der sich durch Chromatographie an Aluminiumoxid (Ether) leicht als sterisch einheitliche Verbindung abtrennen läßt [orangefarbene Prismen (aus Chloroform/Ether), $F_p = 244$ bis 245°C, Ausbeute 28%]. Behandelt man den Diester mit 10proz. methanolischer Kalilauge (Rückfluß, 1 h) und erhitzt anschließend die durch Ansäuern mit HCl in Freiheit gesetzte rohe Dicarbonsäure in siedendem Dimethylformamid (30 min), so entsteht glatt das dem Diester sterisch entsprechende 4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon [an der Luft beständige rote Rhomben (aus Chloroform/n-Hexan), $F_p = 235$ bis 236°C, Ausbeute 80%].

Das 360-MHz-¹H-NMR-Spektrum^[2] (CD_2Cl_2) des 4,13;6,11-Dimethano[15]annulenons führte zu folgender Zuordnung: $\tau = 2.59$ und 2.65 (H_8, H_9 bzw. H_7, H_{10} ; AA'BB'-System mit $J_{7,8} = 7.5$ und $J_{8,9} = 9.2$ Hz), 2.61 (H_5, H_{12} ; s), 2.79 und 3.85 (H_3, H_{14} bzw. H_2, H_{15} ; AB-System mit $J_{2,3} = 12.3$ Hz), 7.28 und 8.31 (H_{16endo} bzw. H_{16exo} ; AB-System mit $J = 15.8$ Hz), 7.64 und 10.92 (H_{17endo} bzw. H_{17exo} ; AB-System mit $J = 13.0$ Hz).

Bei Aufnahme des Spektrums in CF_3COOH erfahren die Signale der Annulenon- und Brücken-Protonen einander entgegengesetzte drastische Verschiebungen nach tiefem bzw. hohem Feld, was darauf schließen läßt, daß Protonierung zu einem delokalisierten 13-Hydroxy-1,10;3,8-dimethano[15]annulenium-Ion stattgefunden hat. Dafür sprechen auch die Änderungen im UV-Spektrum, wenn man von Ethanol zu Ethanol/Perchlorsäure als Solvens übergeht, sowie der relativ hohe pK_a -Wert des Annulenons von -0.4 ± 0.2 (Tropen: $pK_a = -0.6 \pm 0.3$).

Diese Befunde weisen das 4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon-Stereoisomer als ein 14- π -Analogon des Tropons und des 4,9-Methano[11]annulenons^[3] aus. Damit wird die Gegenwart von (2a) wahrscheinlich gemacht, denn (2b) dürfte aus sterischen Gründen kaum imstande sein, ein delokalisiertes Annulenium-Ion zu bilden^[4]. Zur Klärung der Stereochemie

