

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].

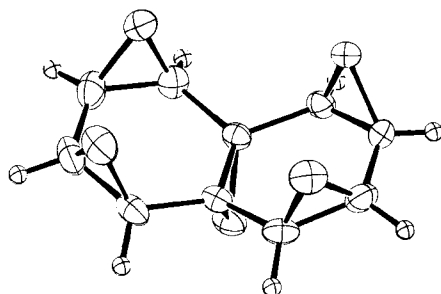


Abb. 1. *syn,syn,syn,syn-1,2,3,4;5,6,7,8-anti-9,10-Naphthalinpentoxid* (3), Computerzeichnung.

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°

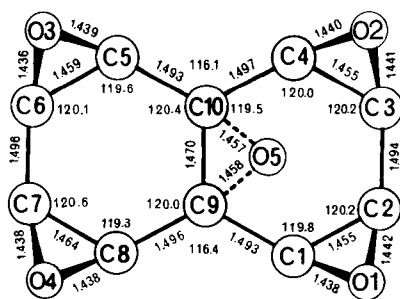


Abb. 2. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] im *syn,syn,syn,syn-1,2,3,4;5,6,7,8-anti-9,10-Naphthalinpentoxid* (3). Die Fehler betragen höchstens $\pm 0.003\text{ Å}$ bzw. $\pm 0.2^\circ$.

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).

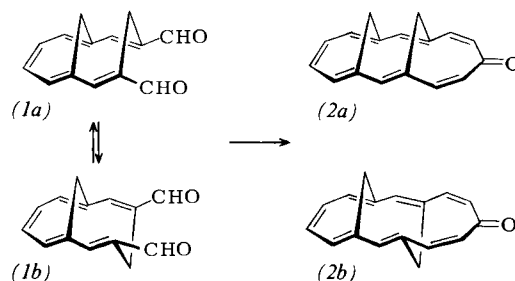
syn-4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon, ein $14\text{-}\pi$ -Analogon des Tropons –

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)

(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), Fp=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), Fp=235 bis 236°C, Ausbeute 80%].

Das 360-MHz-¹H-NMR-Spektrum^[2] (CD₂Cl₂) des 4,13;6,11-Dimethano[15]annulenons führte zu folgender Zuordnung: τ =2.59 und 2.65 (H₈, H₉ bzw. H₇, H₁₀; AA'BB'-System mit J_{7,8}=7.5 und J_{8,9}=9.2 Hz), 2.61 (H₅, H₁₂; s), 2.79 und 3.85 (H₃, H₁₄ bzw. H₂, H₁₅; 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 CF₃COOH 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 (Tropon: pK_a = -0.6 ± 0.3).

Diese Befunde weisen das 4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon-Stereoisomer als ein 14- π -Analogon des Tropens 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

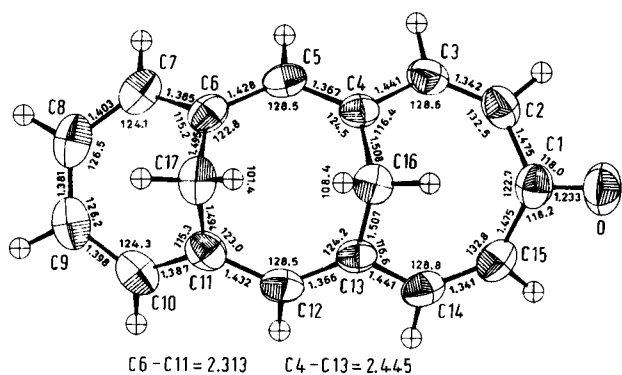


Abb. 1. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] im syn-4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon (2a). Die Fehler betragen höchstens ± 0.003 Å bzw. $\pm 0.2^\circ$.

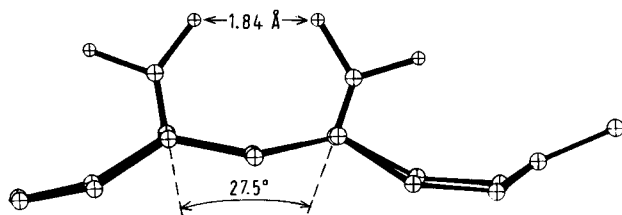


Abb. 2. Längsseiten-Ansicht von syn-4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon (2a).

wurde im italienischen Arbeitskreis eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt^[5].

Die Analyse bestätigte die Vermutung, daß das 4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon-Stereoisomer die *syn*-Konfiguration (2a) besitzt. Nähere Auskunft über die Molekülstruktur geben die Abbildungen 1 und 2. Wie vor allem aus der in Abbildung 2 gezeigten Längsseiten-Ansicht des Moleküls hervorgeht, sind die inneren Brückenwasserstoffatome relativ stark gepreßt, so daß sich die Abbeugung des Annulenon-Rings in Grenzen hält. Interessanterweise nimmt nach Abbildung 1 im [15]Annulenon-Ring das Ausmaß der Alternanz von Einfach- und Doppelbindungen mit zunehmender Entfernung der Bindungen von der CO-Gruppe ab^[7]. Die Ursache dieses Trends, der sich auch in einer gewissen Nivellierung der vicinalen Kopplungskonstanten der Ring-Protonen H(7) bis H(10) spiegelt, ist Gegenstand der Untersuchung.

Eingegangen am 9. September 1976 [Z 610b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 55759-42-7 / (2a): 61232-09-5 /

Acetondicarbonsäure-dimethylester: 1830-54-2 /

2-Oxo-5,14;7,12-dimethano[15]annulen-1,3-dicarbonsäure-dimethylester:

61232-10-8 /

2-Oxo-5,14;7,12-dimethano[15]annulen-1,3-dicarbonsäure: 61232-11-9.

[1] E. Vogel, J. Sombroek u. W. Wagemann, *Angew. Chem.* 87, 591 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 564 (1975).

[2] Für die Aufnahme des 360-MHz-Spektrums danken wir Prof. K. Wüthrich und Frau A. Frey, ETH Zürich.

[3] W. Grimme, J. Reisdorff, W. Jünemann u. E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6335 (1970).

[4] Vgl. die Unterschiede in den Eigenschaften von *syn*-[1] und *anti*-1,6;8,13-Dimethano[14]annulen: E. Vogel, U. Haberland u. H. Günther, *Angew. Chem.* 82, 510 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 513 (1970).

[5] Das 4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon-Stereoisomer kristallisiert monoklin (vier Moleküle pro Einheitszelle) in der Raumgruppe P2₁/n, Gitterkonstanten a = 9.854(2), b = 10.903(2), c = 11.259(2) Å; β = 92.42(2)°; d_{ber} = 1.288, d_{exp} = 1.287 g/cm³. Auf einem Syntex PT-Diffraktometer wurden mit MoK α -Strahlung 2784 symmetrieunabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}}$ = 54.9°) gemessen. Die Struktur wurde durch direkte Methoden anhand von 275 Reflexen mit E > 1.65[6] bestimmt und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. In die letzten Verfeinerungszyklen waren die Koordinaten sämtlicher Atome, anisotrope Temperaturfaktoren für die 18 schwereren Atome und isotrope B-Werte für die 14 Wasserstoffatome einbezogen. Der resultierende Übereinstimmungsfaktor R (für 2549 Reflexe mit I > 0) betrug 0.054, der gewichtete Faktor R (=R_w) 0.046. Am Ende wies die Differenzelektronendichte einen maximalen Wert von 0.25 e/Å³ auf.

[6] R. E. Long, Dissertation, University of California, Los Angeles 1965.

[7] Der gleiche Trend ist, wenn auch in abgeschwächter Form, beim 4,9-Methano[11]annulenon festzustellen: D. W. Hudson u. O. S. Mills, *Chem. Commun.* 1971, 153.

[2.2.2.2](1,2,3,5)Cyclophan^[1]

Von Walter Gilb, Klaus Menke und Henning Hopf^[*]

Vor kurzem beschrieben Boekelheide und Gray^[2] die Synthese von [2.2.2.2](1,2,4,5)Cyclophan, des ersten Phans, in dem zwei Benzolringe durch vier Ethanobrücken miteinander verknüpft sind. Wir haben nun auf analoge Weise ein Isomer dargestellt, den Kohlenwasserstoff [2.2.2.2](1,2,3,5)Cyclophan (6), in dem erstmals drei Ethanobrücken in konsekutiver Anordnung vorliegen. Mehrfach verklammerte Cyclophane sind von Interesse, weil sie eine stärkere transannuläre Wechselwirkung der π -Elektronen als [2.2]Paracyclophan aufweisen sollten, was sich in den chemischen und spektroskopischen Eigenschaften widerspiegeln müßte. Auch die Geometrie der (nichtplanaren) Benzolringe sollte durch zusätzliche Brücken, insbesondere wenn sie unmittelbar aufeinanderfolgen, modifiziert werden.

[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. K. Menke, cand. chem. W. Gilb
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg