

[9] Andere Lösungsmittel erwiesen sich als weniger geeignet; bei der Umkristallisation des chromatographierten, NMR-spektroskopisch reinen Annulens (3) aus Toluol (-20°C) verbleiben ca. 50 % der Substanz in der Mutterlauge.

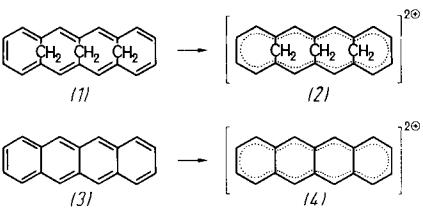
[10] G. E. Bachers, T. Schaefer, Chem. Rev. 71, 617 (1971).

[11] Die Beschaffenheit der Kristalle von (3) (dünne, schuppenartige Blättchen) ließ bisher keine Röntgen-Strukturanalyse zu.

syn,syn-1,6:8,17:10,15-Trismethano[18]annulen-Dikation – Dikation eines [4n+2]Annulens

Von Hans M. Deger, Klaus Müllen und Emanuel Vogel^[*]

Die als $4n\pi$ -Elektronensysteme zu betrachtenden Dikationen von polycyclischen Arenen, deren Erforschung durch die ^{13}C -NMR-Spektroskopie sehr stimuliert wurde^[11], sind seit längerem bekannt^[2]. Auch Annulen-Dikationen wurden bereits mehrfach beschrieben^[3], doch handelt es sich hierbei – mit Ausnahme des Hexachlorbenzol-Dikations^[4] – stets um von $[4n]$ Annulenen abgeleitete aromatische $(4n+2)\pi$ -Elektronensysteme. Die formale Verwandtschaft von *syn,syn-1,6:8,17:10,15-Trismethano[18]annulen* (1)^[5] mit Naphthalen (3), das in supersaurer Lösung zu (4) oxidiert wird^[1a], läßt das $[4n+2]$ Annulen (1) als möglichen Kandidaten für die Bildung eines potentiell antiaromatischen Dikations erscheinen.



Trägt man (1) in Dichlormethan in eine auf -80°C gekühlte Lösung von Fluorsulfonsäure in SO_2ClF ein, so entsteht ein violettes Reaktionsgemisch, dessen Farbe beim Auftauen auf 0°C irreversibel nach olivgrün umschlägt. Die NMR-Spektren dieser Lösung, die im geschlossenen Rohr bei -20°C wochenlang haltbar ist, zeigen, daß tatsächlich das Dikation (2) vorliegt^[6, 7].

Für (2) spricht vor allem das 7-Linien- ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 1), wonach die C_{2v} -Symmetrie des Edukts im Produkt erhalten geblieben ist. Die beim Übergang von (1) zu (2) beobachtete Tieffeldverschiebung des Schwerpunkts der Ringkohlenstoff-Signale beträgt 17.7 ppm und entspricht damit dem Wert, den man aufgrund der entschirmenden Wirkung der beiden positiven Ladungen in (2) erwartet. Da die Verschiebung des Signals der C-Atome 7, 9, 16 und 18 am stärksten ausgeprägt ist, darf angenommen werden, daß in diesen Positionen – analog den Verhältnissen beim Naphthalen-Dikation (4) und in Übereinstimmung mit MO-Berechnungen – eine Ladungshäufung auftritt.

In Einklang mit der Erwartung, daß das Dikation (2) als $4n\pi$ -Elektronensystem einen paramagnetischen Ringstrom aufweist, finden sich im ^1H -NMR-Spektrum von (2) [$(\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{FSO}_3\text{H}$, -10°C]: $\delta=4.35$ und 7.58 (AX-System, $J=14.4$ Hz, 4 H, H-19, 21), 6.07 (s, 4 H, H-7, 9, 16,

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. H. M. Deger
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Priv.-Doz. Dr. K. Müllen
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

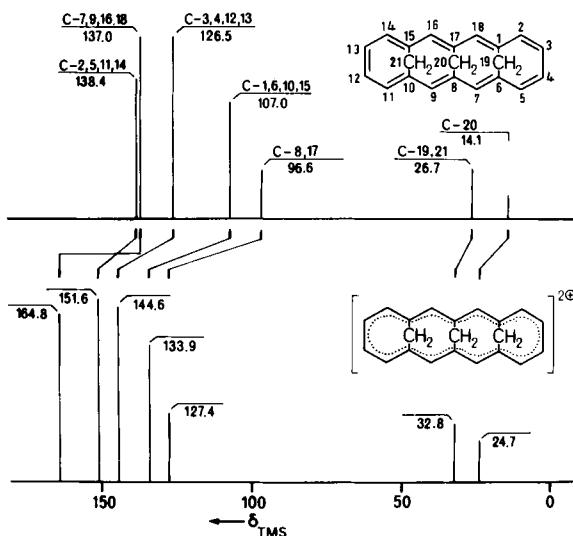
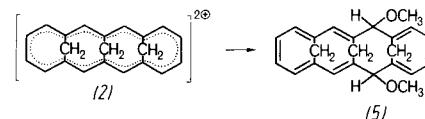


Abb. 1. Schematische Darstellung der ^{13}C -NMR-Spektren von (1) und (2).

18), 7.01–7.35 (AA'XX'-System, 8 H, H-2, 3, 4, 5, 11, 12, 13, 14), 8.25 (s, 2 H, H-20)] die Resonanzen der Brückenprotonen bei erheblich niedrigerem Feld als in dem von (1). Hingegen zeigt sich hinsichtlich der Resonanzlagen der Annulenprotonen zwischen den Spektren von (2) und (1) kein wesentlicher Unterschied. Dies erscheint verständlich, wenn man annimmt, daß eine bei (2) durch den Ringstrom hervorgerufene Hochfeldverschiebung der Annulenprotonen durch den Einfluß der positiven Ladung kompensiert wird.



Ein chemischer Beweis für die Existenz von (2) gelang durch die Isolierung eines Solvolyseprodukts: Läßt man auf eine Lösung von (2) in Dichlormethan bei -80°C Methanol einwirken, so wird durch Chromatographie an Kieselgel (Dichlormethan/Ether/Hexan, 1:1:2) ein Dihydromethoxy-Derivat von (1) erhalten [hellgelbe Rhomboeder vom $\text{Fp}=205\text{--}206^{\circ}\text{C}$ (Methanol/Essigester); Ausb. 13 %], dem nach den Spektren die Struktur (5) mit *cis*-Anordnung der Methoxygruppen zukommt^[8] [^1H -NMR (CDCl_3): $\delta=0.00$ und 3.75 (AX-System, $J=12$ Hz, 2 H, H-19), 1.09 und 4.25 (AX-System, $J=15$ Hz, 2 H, H-21), 3.75 und 4.22 (AX-System, $J=12$ Hz, 2 H, H-20), 3.98 (s, 2 H, H-7, 18), 5.70–5.84 und 6.18–6.37 (AA'XX'-System, 4 H, H-2, 3, 4, 5), 6.05 (s, 2 H, H-9, 16), 6.18–6.37 und 6.67–6.82 (AA'XX'-System, 4 H, H-11, 12, 13, 14), 3.37 (s, 6 H, 2 OCH₃)].

Es ist wahrscheinlich, daß die Oxidation von $[4n+2]$ Annulenen zu Dikationen sich nicht auf das hier beschriebene Beispiel beschränkt, sondern eine allgemeine Reaktion höherer $[4n+2]$ Annulene ist.

Eingegangen am 11. September 1978 [Z 110b]

- [1] a) D. A. Forsyth, G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc. 98, 4086 (1976); b) K. Müllen, Helv. Chim. Acta 59, 1357 (1976).
- [2] W. I. Albersberg, G. J. Hoijtink, E. L. Mackor, W. P. Weijland, J. Chem. Soc. 1959, 3055.
- [3] J. F. M. Oth, D. M. Smith, U. Prange, G. Schröder, Angew. Chem. 85, 352 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 327 (1973); G. A. Olah, J. M. Bollinger, A. M. White, J. Am. Chem. Soc. 91, 3667 (1969); G. A. Olah, J. S. Staral, G. Liang, L. A. Paquette, W. P. Melega, M. J. Carmody, ibid. 99, 3349 (1977).
- [4] E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, E. A. Chandross, J. Am. Chem. Soc. 96, 1965 (1974).
- [5] W. Wagemann, M. Iyoda, H. M. Deger, J. Sombroek, E. Vogel, Angew. Chem. 90, 988 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 12 (1978).

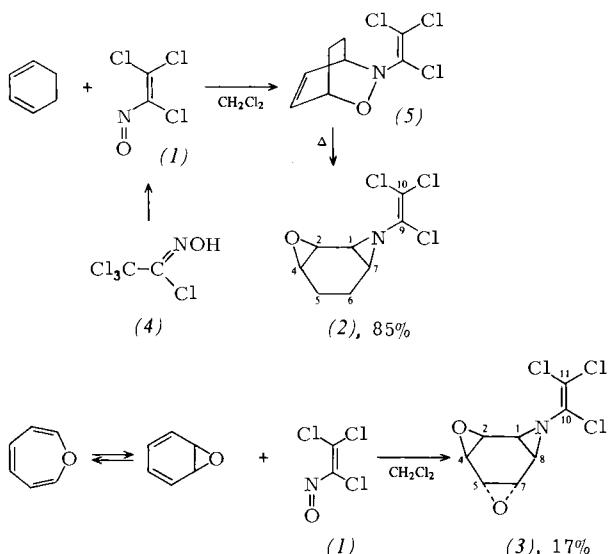
- [6] Die Frage nach dem Mechanismus der Oxidation von (1) zu (2) ist noch offen. Wir versuchen zu klären, ob zunächst ein σ -Komplex entsteht, oder ob die Reaktion über ein Radikalkation verläuft. Der Umsetzung von (1) mit Antimonpentafluorid in SO_2ClF , die ebenfalls zu (2) führt, dürfte ein Radikalkationen-Mechanismus zugrunde liegen.
- [7] Wie schon P. Warner und S. Winstein gefunden haben, liefert 1,6-Methano[10]annulen unter den Bedingungen der Bildung von (2) aus (1) einen stabilen σ -Komplex, vgl. J. Am. Chem. Soc. 91, 7785 (1969).
- [8] Aus den Spektren geht nicht mit Sicherheit hervor, welche Konfiguration die Methoxygruppen bezüglich der CH_2 -Brücken einnehmen. Klärung soll eine Röntgen-Strukturanalyse bringen.

trans-3,6-Dioxa-9-aza-tris- σ -homobenzol and *cis*-Epoxyepimino-1,3-cyclohexadien^[**]

Von Eric Francotte, Robert Merényi und Heinz Günter Viehe^[*]
Professor Heinrich Hellmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Wir berichteten kürzlich erstmals über die einstufige, stereospezifische Epoxyepiminierung von Cyclopentadien mit Chlor(nitroso)ethenen^[1]. Während die Anlagerung der Nitrosogruppe an 1,3-Diene eine bekannte Reaktion darstellt, ist die anschließende Umlagerung des Produktes unter stereospezifischer Funktionalisierung aller vier sp^2 -Kohlenstoffatome des Diens neu, entspricht jedoch der Umlagerung von Endoperoxiden zu Diepoxiden^[2].

Uns gelang jetzt die stereospezifische Synthese der *N*-Trichlorethenyl-Derivate von *cis*-Epoxyepimino-1,3-cyclohexa-



cinale Kopplungskonstante $^3J_{1,2}$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (2) ist nur mit der *cis*-Konfiguration zu vereinbaren. Für (3) zeigt das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sechs ungleiche Ring-Kohlenstoffatome an. Dem entspricht, daß (3) unter allen stereoisomeren Dioxaazatri- σ -homobenzolen^[6, 7] die niedrigste Symmetrie hat.

Tabelle 1. ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Verbindungen (2) und (3) in CDCl_3 (δ -Werte).

	CH_2-CH_2		$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \\ \text{cis} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \\ \text{trans} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{N} \end{array}$		$\text{CCl}=\text{CCl}_2$	Kopplungskonstanten [Hz]
(2)	C-5	C-6	C-2 C-4		C-1 C-7		C-9	C-10		
^1H	1.8	— 1.85	3.45	3.12		2.89	2.55		$^3J_{1,7}=6.8; ^3J_{1,2}=3.2; ^3J_{2,4}=4.0$	
^{13}C	20.4	18.5	49.0	46.6		40.8	39.6	138.1 107.2	$^1J_7=168.5; ^1J_1=169.5; ^1J_4=177; ^1J_2=179$	
(3)			C-2	C-4	C-5	C-7	C-1	C-8	C-10	C-11
^1H			3.3		3.45		2.9			
^{13}C	50.6		50.3	47.1	48.0	40.8	39.6	136.6 109.5	$^1J(\text{CH}-\text{O})=182, 185, 183, 183; ^1J(\text{CH}-\text{N})=173, 176$	

dien (2) und von *trans*-3,6-Dioxa-9-aza-tris- σ -homobenzol (3) durch Umsetzung von Trichlor(nitroso)ethen (1) mit 1,3-Cyclohexadien bzw. mit Oxepin^[5]. Die Nitrosoverbindung (1) ist in reiner Form bei Raumtemperatur unbeständig und wird daher *in situ* aus Trichloracethyloxamsäure-chlorid (4)^[3] erzeugt.

Während Oxepin mit (1) direkt zu (3) reagiert, läßt sich bei der Umsetzung von (1) mit 1,3-Cyclohexadien die Zwischenstufe (5) isolieren. Sie lagert sich bereits bei Raumtemperatur, rascher beim Erhitzen, mit quantitativer Ausbeute in (2) um.

Die Strukturen der Produkte (2) und (3) werden durch ihre ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (siehe Tabelle 1) belegt. Im Fall von (2) sind die NMR-Daten mit denen des Adduktes aus 1,1-Dichlor(nitroso)ethen und Cyclopentadien^[1] sowie mit denen des Diepoxy-1,3-cyclohexadiens^[4] vergleichbar. Die vi-

Arbeitsvorschrift

Trichlor(nitroso)ethen (1): Eine Lösung von 2.0 g Trichloracethyloxamsäure-chlorid (4)^[3] in 50 ml Dichlormethan wird mit 5 g NaHCO_3 10 min bei Raumtemperatur gerührt. – IR (CH_2Cl_2): $\nu=1610, 1460, 1050, 920, 830 \text{ cm}^{-1}$. – UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}=320, 740 \text{ nm}$.

8-Trichlorethenyl-*cis*-3-oxa-8-azatricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan (2): (4)^[3] (0.01 mol), 1,3-Cyclohexadien (0.015 mol) und 4 g Na_2CO_3 werden 10 h bei Raumtemperatur in 50 ml Dichlormethan gerührt. Man dampft das Lösungsmittel ab, chromatographiert das zurückbleibende Öl an Kieselgel mit Cyclohexan/Ether (1:1) und erhält die Verbindungen (2) und (5) in unterschiedlichen Mengenverhältnissen mit einer Gesamtausbeute von 85 %. Durch Vakuumdestillation bei 90 °C läßt sich (5) quantitativ in (2) umlagern. (5): Farblose Flüssigkeit; IR (CHCl_3): $\nu=2980, 1590 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=2.33-1.17$ (4 H, m), 3.90 (1 H, m), 4.57 (1 H, m), 6.45 (2 H, d von m). (2): Weißer Feststoff, Fp=64 bis 65 °C; IR (CHCl_3): $\nu=2990, 1595 \text{ cm}^{-1}$; MS: $m/e=239 (M^+)$, 204, 136, 95, 77, 67.

9-Trichlorethenyl-*trans*-3,6-dioxa-9-azatetracyclo-[6.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}]nonan (3): 50 ml der wie oben beschrieben

[*] Prof. H. G. Viehe, Dr. E. Francotte, Dipl.-Ing. R. Merényi
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain
Place Louis Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

[**] Aza-Analogie zu Singulett-Sauerstoff, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung:
[1a].