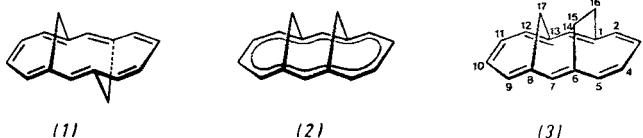


Geometriebedingter Aromatizitätsverlust bei überbrückten [14]Annulen: *syn*-1,6-Ethano-8,13-methano[14]annulen

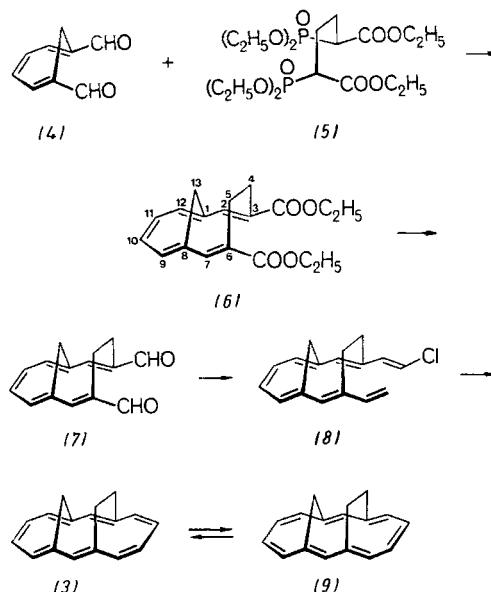
Von Emanuel Vogel, Hans M. Deger, Peter Hebel und Johann Lex^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die starren überbrückten [14]Annulene mit Acen-Perimeter sind ideale Substrate für Untersuchungen der Zusammenhänge zwischen Aromatizität und molekularer Geometrie, da es die Wahl des Brückentyps sowie die sterische Anordnung der Brücken (*syn*- oder *anti*-Konfiguration) ermöglichen, die Konformation des Annulenrings innerhalb relativ weiter Grenzen zu variieren^[1].



Der Einfluß der Ringkonformation auf die π -Elektronenstruktur eines überbrückten [14]Annulens manifestiert sich eindrucksvoll bei *syn*- und *anti*-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen [(2) bzw. (1)]. Während (2) aromatisch ist, obwohl es einen abgebeugten Annulenring enthält^[2a], ist (1) mit seinem stark gewellten Ring ein olefinisches Moleköl mit fluktuierenden π -Bindungen^[2b]. Das Ausbleiben eines geometriebedingten Aromatizitätsverlusts bei (2) entspricht der an anderen überbrückten [14]Annulenen gewonnenen Erkenntnis, daß ein [4n+2]Annulen eine erhebliche Deformation des Ringgerüsts ohne gravierende Schwächung der π -Elektronenlokalisierung verträgt, sofern die Torsionswinkel der $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ -Bindungen im Ring nicht größer als ca. 45–55° sind^[1a,3]. Der Maximalwert dieser Torsionswinkel beträgt bei (2) 34° und bei (1) ca. 70°!



Wir haben jetzt gefunden, daß die Titelverbindung, für die sich stärkere Torsionen im Annulenring als in (2) voraussehen lassen^[4], ähnlich (1) ein olefinisches [14]Annulen ist [(3) und/oder (9)]. Die Herstellung gelang nach dem kürzlich entwickelten Baukasten-Syntheseprinzip für überbrückte Annulene^[5].

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

Ließ man (4)^[5] mit (5)^[6] reagieren (Bedingungen siehe^[5]), so bildete sich glatt der Diester (6) (Ausb. 69%, siehe Tabelle 1), der durch sukzessive Behandlung mit Diisobutylaluminiumhydrid und Mangandioxid^[5] in den Dialdehyd (7) umgewandelt werden konnte [Ausbeute an Diol und (7) 83 bzw. 80%; (7): dunkelgelbe Rhomben (Essigester) vom Fp = 150–151 °C].

Tabelle 1. Physikalische Daten des Diesters (6) und des *syn*-1,6-Ethano-8,13-methano[14]annulens [(3) \rightleftharpoons (9)].

(6). Fp = 88 °C (Methanol); gelbe Nadeln; 1 H-NMR ($CDCl_3$): δ = 1.53 und 3.15 (AX-System, J = 13.5 Hz, 2H, H-13), 2.17–2.78 (AA'BB'-System, 4H, H-4, 5), 6.45–6.85 (AA'XX'-System, 4H, H-9, 10, 11, 12), 7.77 (s, 2H, H-2, 7), 1.33 und 4.23 (t bzw. q, 10H, 2 C_2H_5); UV (Dioxan): λ_{max} = 275 nm (ϵ = 41400), 356 (7650); IR (KBr): 1700 cm^{-1} (C=O); MS: m/e = 314 (M^+ , 11%).

[(3) \rightleftharpoons (9)]. Zers. > 250 °C (Hexan); rote, quaderförmige Kristalle; 1 H-NMR (CCl_4): δ = 1.53 und 4.28 (AX-System, J = 12.5 Hz, 2H, H-17), 1.90–2.82 (AA'BB'-System, 4H, H-15, 16), 5.98–6.55 (m, 10H, 10 Perimeter-H); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): δ = 141.7, 133.9, 133.7, 132.0, 128.4, 126.4, 123.6, 32.1, 29.9; UV (Cyclohexan): λ_{max} = 287 nm (ϵ = 28000), 381 (3500); IR (CsJ): 1599 cm^{-1} (C=C); MS: m/e = 220 (M^+ , 30%), 205 (38), 191 (76), 178 (67), 165 (95), 152 (41), 142 (100), 128 (85), 115 (72), 91 (56)

Zur Umwandlung in (8) (Vorschrift siehe^[7]) wurde (7) mit Methylen(triphenyl)phosphoran (Molverhältnis 1:1.3) zum Vinylaldehyd (6-Vinyl-bicyclo[6.4.1]trideca-1(12),2,6,8,10-pentaen-3-carbaldehyd) umgesetzt [tiefgelbe Kristalle (aus Essigester) vom Fp = 85 °C; Ausbeute 45%], der mit Chlormethylen(triphenyl)phosphoran zu (8) reagierte. Das chromatographisch (Silicagel, Dichlormethan/Hexan) abgetrennte (8) wurde wegen starker Polymerisationsneigung ohne weitere Reinigung „cyclodehydrochloriert“, indem man es in siedendem Dimethylformamid thermolysierte (1 h). Es entstand stereoselektiv leicht isolierbares *syn*-1,6-Ethano-8,13-methano[14]annulen (Ausbeute 23% bezogen auf den Vinylaldehyd), das an der Luft verhältnismäßig rasch polymerisiert, unter Schutzgas bei tieferer Temperatur jedoch haltbar ist.

Der Strukturbeweis ergibt sich hauptsächlich durch Kombination der 1 H- und ^{13}C -NMR-Spektren (siehe Tabelle 1). Das 90 MHz- 1 H-NMR-Spektrum läßt sofort die olefinische Natur erkennen, denn im Vergleich zum Spektrum von (2) sind die Resonanzen der Annulen-Protonen um ca. 1.2 ppm nach höherem Feld und die der CH_2 -Brücken-Protonen um 2.7 (H_{exo}) und 3.4 (H_{endo}) ppm nach tieferem Feld verschoben (siehe Abb. 1). Die ungewöhnliche Entschirmung von H_{endo} [um 1.7 ppm gegenüber den entsprechenden Protonen von (1)] verbunden mit einem positiven Kern-Overhauser-Effekt ist nur mit der Annahme zu erklären, daß H_{endo} sterisch stark komprimiert wird. Die Titelverbindung muß folglich *syn*-Konfiguration haben. Da das 1 H-NMR-Spektrum das Valenzisomer von (9) mit Cyclobutanring nicht völlig ausschließt – das Norcaradien-Valenzisomer von (3) scheidet aufgrund der geminalen Kopplung der CH_2 -Protonen aus –, wurde das ^{13}C -NMR-Spektrum hinzugezogen. In Bestätigung der Annulen-Struktur erscheinen neun Resonanzen, von denen sieben sp^2 - und zwei sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen zukommen. Die Frage, ob (3) und/oder (9) vorliegt, konnte erst durch eingehende Analyse hochauflöster Spektren im Sinne einer schnellen Valenztautomerisierung (3) \rightleftharpoons (9) geklärt werden (siehe^[8]).

Auch durch das Elektronenspektrum wird die Titelverbindung als Olefin charakterisiert. Während (2) ein aus drei Hauptbanden bestehendes Spektrum zeigt^[9], weist sie ein Zweibandenspektrum ohne Schwingungsfeinstruktur auf.

Die Röntgen-Strukturanalyse des neuen überbrückten [14]Annulens hatte ein Ergebnis, das im Hinblick auf die übereinstimmenden Aussagen der NMR- und Elektronenspektren überrascht. Die Analyse bestätigte zwar die *syn*-1,6-Ethano-8,13-methano[14]annulen-Struktur (transanulare

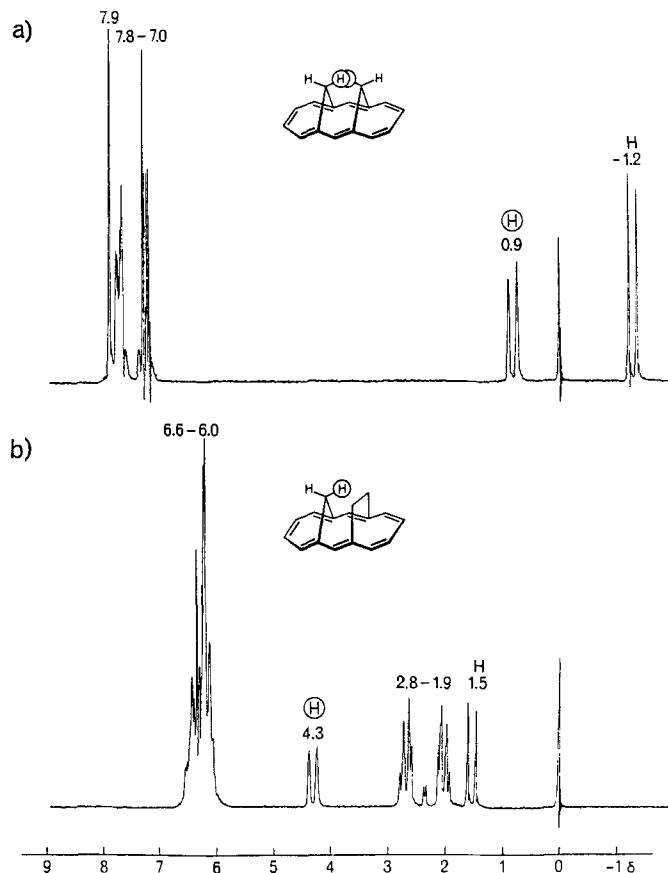


Abb. 1. 90 MHz-¹H-NMR-Spektren von a) *syn*-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen (7) und b) *syn*-1,6-Ethano-8,13-methano[14]annulen [(3) \rightleftharpoons (9)] (jeweils in CCl₄, TMS als innerer Standard).

Abstände C1—C6 und C8—C13: 2.744 bzw. 2.392 Å, doch wurden für den Annulenring C—C-Bindungslängen (1.368—1.417 Å) gefunden, die auf ein aromatisches Molekül hindeuten. Dieser Widerspruch löst sich auf, wenn man annimmt, daß im Kristall bei Raumtemperatur (3) und (9) nebeneinander existieren. Eine Tiefenstruktur-Röntgen-Strukturanalyse ist beabsichtigt.

Eingegangen am 29. Mai,
in geänderter Fassung am 21. August 1980 [Z 601 a]

[1] a) Zusammenfassungen: E. Vogel, Pure Appl. Chem. 28, 355 (1971); Isr. J. Chem. 20, 215 (1980); b) zur Deformation von benzoiden Ringen in Cyclophanen siehe: D. J. Cram, J. M. Cram, Acc. Chem. Res. 4, 204 (1971); H. Iwamura, H. Kihara, S. Misumi, Y. Sakata, T. Umemoto, Tetrahedron 34, 3427 (1978); Y. Sekine, M. Brown, V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc. 101, 3126 (1979); H. Iwamura, M. Katoh, H. Kihara, Tetrahedron Lett. 1980, 1757; vgl. geometriebedingten Aromatizitätsverlust bei [10]Annulen: S. Masamune, N. Darby, Acc. Chem. Res. 5, 272 (1972).
 [2] a) E. Vogel, J. Sombroek, W. Wagemann, Angew. Chem. 87, 591 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 564 (1975); R. Destro, T. Pilati, M. Simonetta, Acta Crystallogr. B 33, 940 (1977); b) E. Vogel, U. Haberland, H. Günther, Angew. Chem. 82, 510 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 513 (1970); C. M. Gramaccioli, A. S. Mimun, A. Mugnoli, M. Simonetta, J. Am. Chem. Soc. 95, 3149 (1973); die Röntgen-Strukturanalyse wurde am 7-Methoxycarbonyl-Derivat von (1) durchgeführt.
 [3] Zusammenfassungen: M. Simonetta, Pure Appl. Chem., im Druck; A. Gavezotti, M. Simonetta, Helv. Chim. Acta 59, 2984 (1976); beim 1,5-Methano[10]annulen ergaben Kraftfeld-Rechnungen für die C_{sp}²—C_{sp}²-Bindungen des Annuleringes Torsionswinkel bis zu 54°, was zur Voraussage von Bindungsalternanz führte; N. L. Allinger, J. T. Sprague, J. Am. Chem. Soc. 95, 3893 (1973). Das 1976 von Masamune synthetisierte 1,5-Methano[10]annulen, von dem noch keine Röntgen-Strukturanalyse vorliegt, hat jedoch ein delokalisiertes 10π-Elektronensystem: S. Masamune, D. W. Brooks, K. Morio, R. L. Sobczak, J. Am. Chem. Soc. 98, 8277 (1976); S. Masamune, D. W. Brooks, Tetrahedron Lett. 1977, 3239; L. T. Scott, W. R. Brunsold, J. Am. Chem. Soc. 100, 4320 (1978).

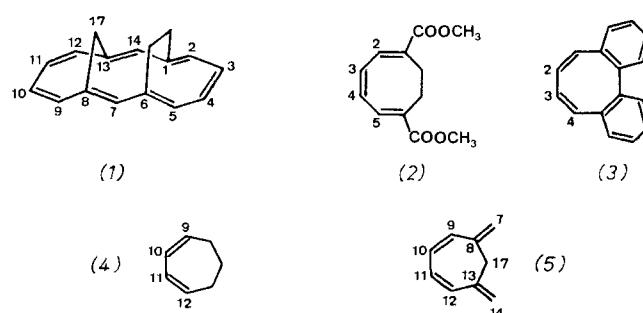
[4] Vgl. den Übergang vom 1,6-Methano- zum 1,6-Ethano[10]annulen, der aufgrund der Verschlechterung der 2p_z-Orbital-Überlappung mit einer [10]Annulen-/cis-9,10-Dihydronaphthalin-Valenzisomerisierung verbunden ist; E. Vogel, W. Maier, J. Eimer, Tetrahedron Lett. 1966, 655; J. J. Bloomfield, J. R. Smiley Irelan, ibid. 1966, 2971.
 [5] E. Vogel, H. M. Deger, J. Sombroek, J. Palm, A. Wagner, J. Lex, Angew. Chem. 92, 43 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 41 (1980).
 [6] Zur Synthese von (5) trug man geschmolzenen α,α' -Dibromadipinsäure-diethylester (Meso- und Racemform) (1 mol) langsam in auf 160°C erhitztes Triethylphosphit (4 mol) ein und beließ die Mischung 6 h bei dieser Temperatur. Destillation über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne ergab (5) in der für synthetische Zwecke ausreichenden Reinheit von ca. 98% [Kp = 198—205°C/5 \times 10⁻⁵ Torr; Ausb. 49%; m/e = 474 (M⁺)]. Nach dem ³¹P-NMR-Spektrum liegt ein Stereoisomeren-Gemisch vor.
 [7] W. Wagemann, M. Iyoda, H. M. Deger, J. Sombroek, E. Vogel, Angew. Chem. 90, 988 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 956 (1978).
 [8] H. Günther, H. von Puttkamer, H. M. Deger, P. Hebel, E. Vogel, Angew. Chem. 92, 944 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 11 (1980).
 [9] J. Koc, J. Michl, E. Vogel, J. Am. Chem. Soc. 98, 3935 (1976); H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel, J.-P. Weber, Helv. Chim. Acta 49, 2017 (1966).

Struktur und dynamisches Verhalten von *syn*-1,6-Ethano-8,13-methano[14]annulen^[**]

Von Harald Günther, Henning von Puttkamer,
Hans M. Deger, Peter Hebel und Emanuel Vogel^[*]
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Bindungslängen- und Bindungsordnungsrelation vicinaler H,H-Kopplungskonstanten^[1] ist für cyclische π -Systeme gut untersucht^[2], so daß über die ³J(H,H)-Werte ungesättigter Ringsysteme detaillierte Strukturinformationen zugänglich sind. Während die chemischen Verschiebungen in der Regel nur gestatten, zwischen diatropem, paratropem oder olefinischem Charakter zu unterscheiden, ermöglichen die ³J(H,H)-Daten darüber hinaus auch Aussagen über die relativen Bindungslängen und die Konformation. Davon haben wir bei 1,6-Ethano-8,13-methano[14]annulen (1)^[3] Gebrauch gemacht. Hier interessierte die komplete Analyse des ¹H-NMR-Spektrums insbesondere deshalb, weil die Lage der Protonenresonanzen im 90 MHz-Spektrum deutlich olefinischen Charakter anzeigte, während die Röntgen-Strukturdaten mit ähnlichen Bindungslängen auf einen durch Delokalisation bedingten Bindungsausgleich – d. h. aromatischen Charakter – hinwiesen^[3].

Das bei 90 MHz stark gekoppelte Spinsystem der Ringprotonen von (1) ist bei 400 MHz gut aufgelöst und zeigt ne-



[*] Prof. Dr. H. Günther [+], Dipl.-Chem. H. von Puttkamer
Universität-Gesamthochschule Siegen, FB 8, OC II,
Postfach 210209, D-5900 Siegen 21

Prof. Dr. E. Vogel, Dr. H. M. Deger, Dipl.-Chem. P. Hebel
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

[+] Korrespondenzautor.

[**] Protonenresonanz-Spektroskopie ungesättigter Ringsysteme, 28. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 27. Mitteilung: H. Günther, M.-E. Günther, D. Mondeska, H. Schmidkler, F. Sontheimer, N. Darby, T. M. Cresp, Chem. Ber. 112, 71 (1979).