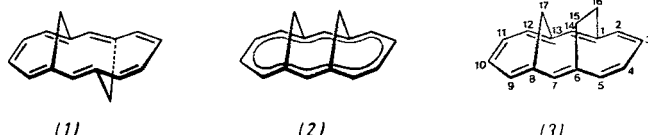


# Geometriebedingter Aromatizitätsverlust bei überbrückten [14]Annulenen: *syn*-1,6-Ethano-8,13-methano[14]annulen

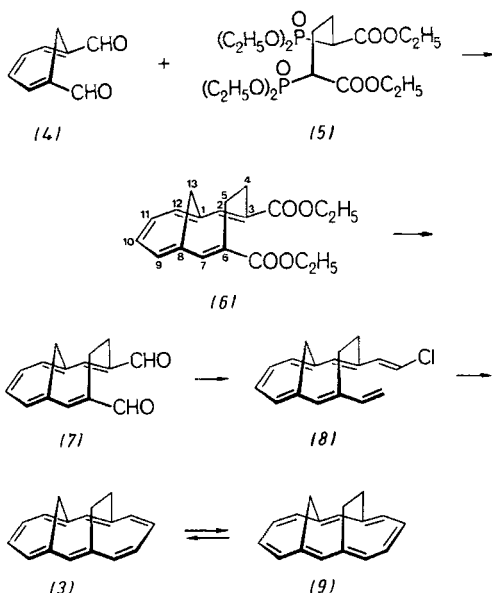
Von Emanuel Vogel, Hans M. Deger, Peter Hebel  
und Johann Lex<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>.



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



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

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

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

(6),  $F_p = 88^\circ C$  (Methanol); gelbe Nadeln;  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 1.53$  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):  $\lambda_{max} = 275$  nm ( $\epsilon = 41400$ ),  $356$  (7650); IR (KBr):  $1700$   $cm^{-1}$  (C=O); MS:  $m/e = 314$  ( $M^+$ , 11%)

[(3)  $\rightleftharpoons$  (9)], Zers.  $>250^\circ C$  (Hexan); rote, quaderförmige Kristalle;  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta = 1.53$  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 ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 141.7, 133.9, 133.7, 132.0, 128.4, 126.4, 123.6, 32.1, 29.9$ ; UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max} = 287$  nm ( $\epsilon = 28000$ ),  $381$  (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  $F_p = 85^\circ C$ ; 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]annulene (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  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren (siehe Tabelle 1). Das 90 MHz- $^1H$ -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  $^1H$ -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 Annulene-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 hochaufgelöster 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<sup>[9]</sup>, weist sie ein Zweibandenspektrum ohne Schwingungsfinestruktur 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]annulene-Struktur (transannuläre

[\*] 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

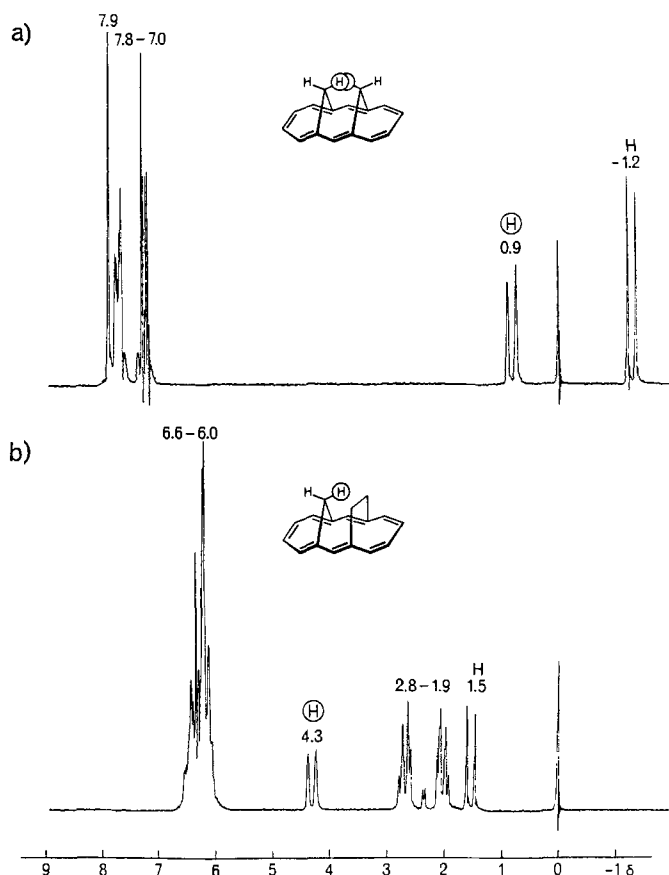


Abb. 1. 90 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von a) *syn*-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen (2) und b) *syn*-1,6-Ethano-8,13-methano[14]annulen [(3)  $\pm$  (9)] (jeweils in  $\text{CCl}_4$ , TMS als innerer Standard).

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 Tieftemperatur-Röntgen-Strukturanalyse ist beabsichtigt.

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

- [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, *Ireland*, *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  $\alpha,\alpha'$ -Dibromadipinsäure-diethylester (Meso- und Racemform) (1 mol) langsam in auf 160 °C erhitztes Triethylphosphit (4 mol) ein und behielt die Mischung 6 h bei dieser Temperatur; Destillation über eine 30 cm-Vigreux-Kolonnen 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  $^{31}\text{P}$ -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. Kolc, 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).

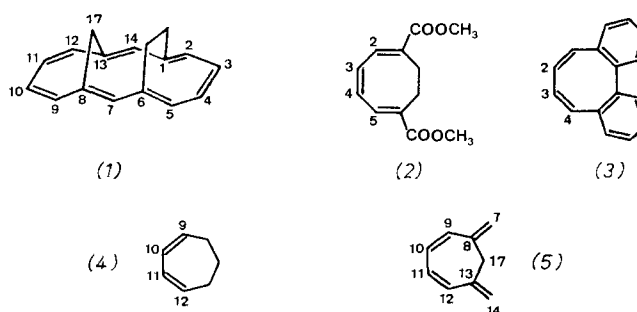
## Struktur und dynamisches Verhalten von *syn*-1,6-Ethano-8,13-methano[14]annulen<sup>[\*\*]</sup>

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

Die Bindungslängen- und Bindungsordnungsrelation vicinaler H,H-Kopplungskonstanten<sup>[1]</sup> ist für cyclische  $\pi$ -Systeme gut untersucht<sup>[2]</sup>, so daß über die  $^3J(\text{H,H})$ -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  $^3J(\text{H,H})$ -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)<sup>[3]</sup> Gebrauch gemacht. Hier interessierte die komplette Analyse des  $^1\text{H}$ -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<sup>[3]</sup>.

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

- [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. Umamoto, *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. Gramaccioni, 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  $\text{C}_{sp^2}\text{—C}_{sp^2}$ -Bindungen des Annulenrings 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  $10\pi$ -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. Brunsdold, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4320 (1978).



[\*] Prof. Dr. H. Günther<sup>[+]</sup>, Dipl.-Chem. H. von Puttkamer  
Universität-Gesamthochschule Siegen, FB 8, OC II,  
Postfach 21 02 09, 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. Mondeshka, H. Schmickler, F. Sondheimer, N. Darby, T. M. Cresp, *Chem. Ber.* 112, 71 (1979).