

Schema 1. Synthese von (1). a) CuCl, C₆H₅Br, 80 °C. b) CH₃SO(CH₃)₂, CH₃SOCH₃, 75 °C. c) TsNHNNH₂, CH₃OH, 25 °C. d) CH₃Li, Et₂O, 25 °C. e) Pb(OAc)₄, C₆H₆/HOAc (4:1), 0 °C. f) Katalytische Mengen Pd(OAc)₂, (C₆H₅)₃P, Na₂CO₃, nC₇H₁₆, 85 °C. g) CH₃Li, Et₂O, 0 °C. h) CH₃SO₂Cl, Et₃N, CH₂Cl₂, 0 °C. i) tBuOK, tBuOH, 25 °C.

Das aus Hydrozimtsäure in fast quantitativer Ausbeute zugängliche Diazoketon (3) ergibt über eine intramolekulare Carben-Addition^[4] das passend funktionalisierte bicyclische Trienon (4). Eine nucleophile Cyclopropanierung^[5] zu (5) komplettiert das Kohlenstoffgerüst von (1). Das Dienon (5) wird über das Tosylhydrazone in das Trien (6) umgewandelt^[6], dessen Propellan-Bindung mit Bleitetraacetat^[7] in Benzol unter Bildung des kristallinen Diacetats (7) (Fp=90–92 °C) gespalten wird. Die nachfolgende Eliminierung einer Acetoxy-Gruppe über eine intermediaire π-Allyl-Palladium-Verbindung^[8] führt zum Monoacetat (8), aus dem sich mit klassischen Methoden 1,5-Methano[10]annulen (1) erzeugen lässt. Die spektroskopischen Daten des so erhaltenen, orangefarbenen Kohlenwasserstoffs stimmen mit den Literaturdaten überein^[2]; die Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

unserer Meinung wird der Trivialname „Homoazulen“ dieser Ähnlichkeit besser gerecht als der Name „1,5-Methano[10]annulen“, der nur an eine Perimeterkonjugation denken lässt.

Eingegangen am 18. August 1980 [Z 700]

- [1] a) E. Vogel, Chem. Soc. Spec. Publ. (London) 21, 113 (1967); b) Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res. 12, 214 (1969); c) Pure Appl. Chem. 28, 355 (1971); d) Rheinisch-Westfäl. Akad. Wiss. Nat. Ing.-Wirtschaftswiss. Vortr. 288 (1973).
- [2] S. Masamune, D. W. Brooks, Tetrahedron Lett. 1977, 3239.
- [3] Homoazulen-Derivate sind bereits auf zwei Wegen synthetisiert worden: a) S. Masamune, D. W. Brooks, K. Morio, R. L. Sobczak, J. Am. Chem. Soc. 98, 8277 (1976); b) L. T. Scott, W. R. Brunsbold, ibid. 100, 4320 (1978).
- [4] a) L. T. Scott, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 882; b) L. T. Scott, M. A. Minton, M. A. Kirns, J. Am. Chem. Soc. 102, 6311 (1980).
- [5] E. J. Corey, M. Chaykowsky, J. Am. Chem. Soc. 87, 1353 (1965).
- [6] R. H. Shapiro, Org. React. 23, 405 (1976).
- [7] Siehe z. B.: a) S. Moon, J. Org. Chem. 29, 3456 (1964); b) R. J. Ouellette, D. Miller, A. South, Jr., R. D. Robins, J. Am. Chem. Soc. 91, 971 (1969).
- [8] J. Tsuji, T. Yamakawa, M. Kaito, T. Maudai, Tetrahedron Lett. 1978, 2075.
- [9] L. T. Scott et al., unveröffentlicht.

Polymethinische Ringverbindungen und die polymethinische Carbonylgruppe

Von Siegfried Kulpe^[*]

Für die tieffarbigen und stabilen Tetraaminochinone war von Wallenfels und Draber^[1] der Name „Stellachinone“ vorgeschlagen worden. Aus der Mesomerie der drei Grenzstrukturen (1a)–(1c) wurde auf ein resonanzfähiges Bindungssystem mit hexagonaler Symmetrie geschlossen.

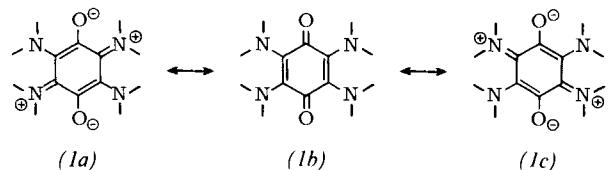


Tabelle 1. Spektroskopische Daten der neuen Verbindungen (5)–(9) [a].

| Verb. | ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS, δ-Werte) | IR [cm ⁻¹] | UV (λ _{max} [nm]) [b] |
|-------|---|--|--------------------------------|
| (5) | 1.15 (d, <i>J</i> =4 Hz, 1H), 2.0 (s, 4H), 2.50 (d, <i>J</i> =4 Hz, 1H), 2.62 (d, <i>J</i> =6 Hz, 2H), 5.3–6.0 (m, 3H), 6.35 (d, <i>J</i> =11 Hz, 1H) | 3010, 2915, 1710, 1595, 1420, 1285, 1250, 1080, 1048, 1012, 920, 848, 775, 702 | 245 |
| (6) | 0.30 (d, <i>J</i> =3 Hz, 1H), 2.26 (d, <i>J</i> =3 Hz, 1H), 2.4–2.8 (m, 4H), 5.1–5.9 (m, 5H), 6.0 (d, <i>J</i> =12 Hz, 1H) | 3050, 2940, 2860, 1600, 1425, 948, 937, 900, 848, 738, 705, 682 | 275 |
| (7) | 1.93 (s, 6H), 2.0–3.0 (m, 5H), 3.36 (d, <i>J</i> =13 Hz, 1H), 5.3–5.9 (m, 5H), 6.10 (dd, <i>J</i> =4 Hz, 10 Hz, 1H) | 2950, 1730, 1365, 1255, 1225, 1190, 1020, 1005, 957, 940, 880, 791, 742 | 247 |
| (8) | 2.00 (s, 3H), 2.34 (dd, <i>J</i> =8 Hz, 14 Hz, 1H), 3.50 (br. s, 2H), 3.99 (dd, <i>J</i> =8 Hz, 14 Hz, 1H), 5.1–5.9 (m, 6H), 6.01 (d, <i>J</i> =10 Hz, 1H) | 3015, 1735, 1450, 1370, 1238, 1050, 1017, 736, 708 | 244, 276, 355 |
| (9) | 1.80 (dd, <i>J</i> =7 Hz, 13 Hz, 1H+OH), 2.95 (dt, <i>J</i> =12 Hz, 2 Hz, 1H), 3.52 (dd, <i>J</i> =1 Hz, 12 Hz, 1H), 3.91 (dd, <i>J</i> =7 Hz, 13 Hz, 1H), 5.2–5.8 (m, 6H), 5.95 (d, <i>J</i> =12 Hz, 1H) | 3500, 3030, 1380, 1282, 1088, 1061, 930, 742, 709 | 246, 282, 356 |

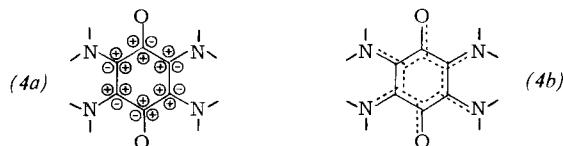
[a] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und/oder massenspektroskopisch bestimmte Molekulargewichte. [b] In Ethanol.

Die bisher gefundenen physikalischen und chemischen Eigenschaften von (1) und seiner Derivate weisen auf die Ähnlichkeit des 10-π-Systems in (1) und in Azulen hin^[9]. Nach

[*] Prof. Dr. S. Kulpe

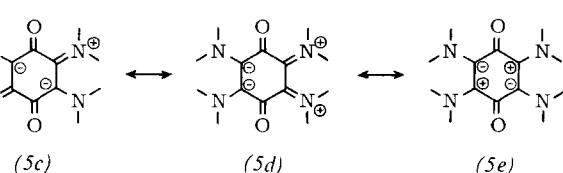
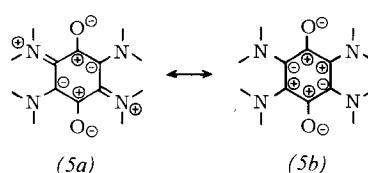
Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für physikalische Chemie
Rudower Chaussee 5, DDR-1199 Berlin-Adlershof

Später versuchten die Autoren^[2] dagegen, die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Di- und Tetraaminobenzochinone durch sterische Effekte bei rein chinoider (polyenischer) Elektronenstruktur zu erklären. Einziger Grund für den Widerruf war die unerwartet geringe Rotverschiebung der so wichtigen C=O-Valenzschwingungen, die alle untersuchten Diaminochinone ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ zwischen 1653 und 1667 cm⁻¹) und Tetraaminochinone ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ zwischen 1620 und 1639 cm⁻¹) im Vergleich zur Carbonylfrequenz im *p*-Benzochinon ($\nu_{\text{C}=\text{O}}=1681 \text{ cm}^{-1}$) zeigen. Die C=O-Bindungslänge im *p*-Benzochinon (1.222(24) Å^[3]) gilt als ideal für einen ungesättigten sechsgliedrigen Kohlenstoffring. Gerade diese Art symmetrischer Sauerstoff-Substitution am Benzolring lässt aus der aromatischen eine chinoide (polyenische) Elektronenstruktur werden. Nach den mesomeren Grenzstrukturen (4a)–(4c) müßte die Carbonylbindung drastisch aufgeweitet sein. Dies sollte zu einer starken Rotverschiebung ihrer Valenzschwingungsfrequenzen führen, die jedoch nicht beobachtet wird.

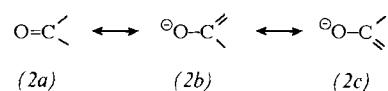


Ohne genaue Röntgen-Strukturanalysen ist es schwierig, in solchen gekreuzt gekoppelten, nichtalternierenden Systemen wie (4) genauere Ladungsverteilungen anzugeben. Es ist naheliegend, daß die C-Atome im sechsgliedrigen Ring partiell positiv, die O-Atome partiell negativ geladen sind; schwieriger ist die Aussage für die N-Atome^[6].

Zur resonanztheoretischen Deutung dieser polymethinischen Elektronenstrukturen müssen viele polare Grenzstrukturen herangezogen werden, z. B. (5a)–(5e). Polymethinische Atome sind in der Regel elektrisch nicht neutral (π -Ladungsalternierung!).



Wesentlich für diese dem Experiment widersprechende Hypothese für die Di- und Tetraaminochinone war, daß nur Mesomerie zwischen den drei Bausteinen (2a)–(2c)^[10] angenommen wurde^[1,2].



Trotzdem waren Wallenfels und Draber auf dem richtigen Wege: Die Diaminochinone sind eine *nicht-chinoide* Verbindungsklasse. Ihre Eigenschaften lassen sich verstehen, wenn man sie als *gekoppelte polymethinische* Elektronensysteme auffaßt^[4].

Nimmt man für Tetraaminochinone ebenfalls eine *polymethinische* Elektronenstruktur an, so wird neben ihren allgemeinen Eigenschaften auch das Verhalten ihrer Carbonylgruppe plausibel. Tetraaminochinone können als gekreuzt-konjugierte, nichtalternierende Polymethine angesehen werden. Als Polymethinelemente, die sich im sechsgliedrigen Ring überlagern und verzweigen, kann man formal die beiden nichtalternierend substituierten Trimethinbausteine (3a) und (3b) ansehen (Schema 1).



Schema 1. X¹=N, X²=O, kleine π -Elektronendichten an den Methin-C-Atomen entsprechen einer positiven δ^+ und große π -Elektronendichten einer negativen δ^- Partialladung.

Die Überlagerung der Bausteine (3a) und (3b) folgt den Regeln in^[5]. Sie ergibt hinsichtlich der π -Ladungsvorzeichen (4a), hinsichtlich der π -Elektronenverteilung (4b); es gibt also eine hohe π -Elektronendelokalisierung über alle Nichtwasserstoffatome polymethinischen Charakters, was die Ursache für die tiefe Farbe der Verbindung ist.

Carbonylgruppen in polymethinischen Strukturen mit Mesomeriebeteiligung von Grenzstrukturen wie (5a) und (5b) enthalten den bekannten dipolaren Baustein (6).



Die Heteropolarität dieser Bindung wirkt einer Dehnung, wie sie nach (2b) und (2c) existieren müßte, entgegen. Wir nennen eine derartige C=O-Gruppe *polymethinische Carbonylgruppe*^[7] und stellen sie durch (7) dar.

Diese Beschreibung bringt die MO-Auffassung besser zum Ausdruck und entspricht einer Mesomerie der vier Grenzstrukturen (2a)–(2c) und (6) in der VB-Auffassung.

Die *polymethinische Carbonylgruppe* hat folgende Eigenschaften: 1) Ihre C=O-Bindung ist nicht drastisch aufgeweitet; 2) ihre Valenzschwingungsfrequenz ist nicht drastisch bathochrom verschoben; 3) sie wirkt trotzdem als Elektronenacceptor, mesomeriestabilisierend und als Glied eines polymethinischen Grundchromophors, was in langwelliger und besonders intensiver Lichtabsorption resultiert, wie es für die Di- und Tetraaminochinone beobachtet wird.

Bei hochsymmetrischen Polymethinen (z. B. offenkettigen, unsubstituierten „Oxonolen“) kann es zu einer Aufweitung der Carbonylbindung kommen, die aber nicht so drastisch ist, wie es bei Vernachlässigung ihres Ionencharakters nach (6) und (7) folgen würde.

Eine unzutreffende Zuordnung der C=O-Valenzschwingung kommt immer dann vor, wenn der *polymethinische* Charakter der Carbonylgruppe übersehen wird^[8]. Derartige *polymethinische Carbonylgruppen* können natürlich an beliebigen Ring- und auch offenkettigen Systemen auftreten. Man kann sie von *polyenischen Carbonylgruppen* unterscheiden, die wesentlich durch (2a) beschrieben werden, nicht ionisch sind, nicht mit ausgedehnten Elektronensystemen konjugiert sind und dementsprechend andere Eigenschaften haben. Beide Arten von Carbonylgruppen sind in ihren Bindungslängen und IR-Spektren nicht leicht zu unterscheiden; röntgen-strukturanalytisch kann jedoch eine Zuordnung getroffen werden.

Drastische Bindungsaufweitung wegen Homöopolarität polymethinischer Bindungspartner wurde bereits beschrieben^[4b,9]. Diese Erscheinung steht in engem Zusammenhang mit dem erörterten Problem.

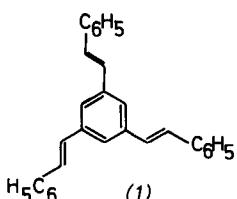
Eingegangen am 1. August 1980,
in geänderter Fassung am 8. Januar 1981 [Z 703]

- [1] K. Wallenfels, W. Draber, Angew. Chem. 70, 313 (1958).
- [2] K. Wallenfels, W. Draber, Tetrahedron 20, 1889 (1964).
- [3] J. Trotter, Acta Crystallogr. 13, 86 (1960).
- [4] a) S. Dähne, S. Kulpe, Abh. Akad. Wiss. DDR N 8, 1 (1977); b) Acta Crystallogr. B 34, 3616 (1978); c) J. Fabian, G. Tröger-Naake, J. Prakt. Chem. 318, 801 (1976).
- [5] S. Dähne, S. Kulpe, J. Prakt. Chem. 320, 395 (1978).
- [6] K.-D. Nolte, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin 1972.
- [7] S. Kulpe, Z. Chem. 20, 377 (1980).
- [8] a) S. Dähne, D. Leupold, Angew. Chem. 78, 1029 (1960); b) H. Dorn, A. Otto, Chem. Ber. 101, 3287 (1968).
- [9] S. Dähne, Z. Chem., im Druck.
- [10] Die beiden zusätzlichen Elektronen in (2b) und (2c) stammen aus dem angrenzenden Chromophorbereich.

Ein einfacher Weg zu einem neuen Cyclophantyp^[**]

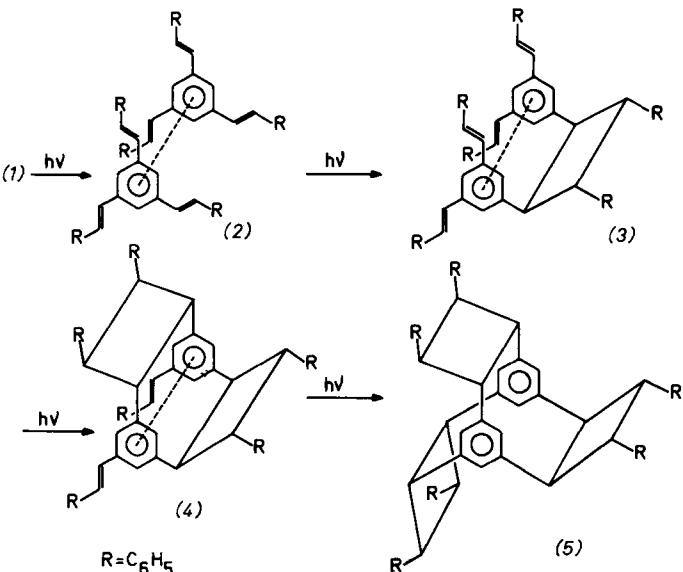
Von Juri Juriew, Tatjana Skorochodowa, Jewgeni Merkushev,
Werner Winter und Herbert Meier^[+]

Obwohl das erste Cyclophan bereits 1899^[1] synthetisiert wurde, hat diese Verbindungsklasse erst in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit gefunden^[2]. Der schrittweise Aufbau von mehreren Brücken zwischen zwei aromatischen Ringsystemen ist synthetisch recht aufwendig. Besonders bewährt haben sich daher Methoden, mit denen mehrere Brücken in einem Schritt geschlossen werden^[2]. Um zu prüfen, ob dies auch durch photochemische Cycloaddition möglich ist, haben wir das aus 1,3,5-Trimethylbenzol nach mehreren Methoden^[3,4] direkt zugängliche (*E,E,E*)-1,3,5-Tristyrylbenzol (1) untersucht.



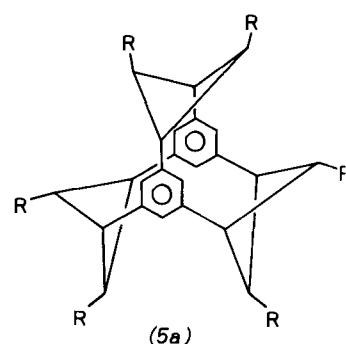
Das UV-Spektrum von (1) [$\lambda_{\max} = 317 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4.96$)] zeigt den charakteristischen π,π^* -Übergang des *trans*-Stilbens; die Wechselwirkung der drei Styrylgruppen ist gering^[5]. Bestraht man bei dieser Wellenlänge, dann kann man außer der Fluoreszenz ($\lambda_{\max} = 410 \text{ nm}$) eine Photoreaktion beobachten, bei der die olefinischen Doppelbindungen verschwinden. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen Signal-

gruppen gesättigter aliphatischer Protonen. Es ist anzunehmen, daß sich durch $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen unter Erhaltung der *E*-Konfigurationen Dimere mit einem, zwei und schließlich drei Vierringen bilden (Schema 1). Dabei sind Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Addukte möglich. Die stereochemische Vielfalt ergibt sich daraus, daß z. B. zwei Kopf-Substituenten zueinander *cis* oder *trans* angeordnet sein können. Die sukzessive Vierringbildung schränkt diese Möglichkeiten jedoch stark ein.



Schema 1

Über lose Singulett-Excimere (2), die eine effiziente Photoreaktion unter Kontrolle der Stereochemie gewährleisten, verläuft die Reaktion über (3) und (4) zu (5). Als Hauptprodukt (25–30%) läßt sich nach der Bestrahlung von (1) in ca. 0.02 M benzonischer Lösung eine Verbindung vom $F_p = 280^\circ\text{C}$ isolieren. Das FD-Massenspektrum deutet auf ein Dimer; nach dem UV-Spektrum enthält das Produkt keine Stilben-Gruppen mehr. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum kann man auf drei Vierringe mit 12 Protonen (scharfes Signal bei $\delta = 4.45$) schließen. Im ¹³C-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂) treten im Hochfeldteil lediglich zwei Signale ($\delta = 56.2$ und 43.0) auf, die unter „off-resonance-Bedingungen“ in je ein Dublett aufspalten. Mit diesen Ergebnissen ist neben (5) (C_{3h}-Symmetrie) noch (5a) (D_{3h}-Symmetrie) vereinbar; (5a) würde bei dreifacher stereospezifischer Kopf-Schwanz-Cycloaddition entstehen. Sowohl (5) als auch (5a) sind Cyclophane eines neuen Typs, bei dem die beiden Benzolringe durch Ringe verbrückt werden.



[*] Prof. Dr. H. Meier^[+], Doz. Dr. W. Winter
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Doz. Dr. J. Juriew, Doz. Dr. J. Merkushev, T. Skorochodowa
Polytechnisches Institut der Chemisch-technologischen Fakultät
634004 Tomsk (UdSSR)

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. J. J. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium.

Es gelang nicht, mit spektroskopischen Methoden zwischen (5) und (5a) zu entscheiden. Die Röntgen-Struktur-