

len von $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$ -Komplexen besetzt meist ein Sauerstoffatom des Nachbarmoleküls diese Position^[2]. Dafür spricht auch, daß mit chiralen Säuren wie Phenylalanin in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ praktisch kein CD gemessen werden konnte.

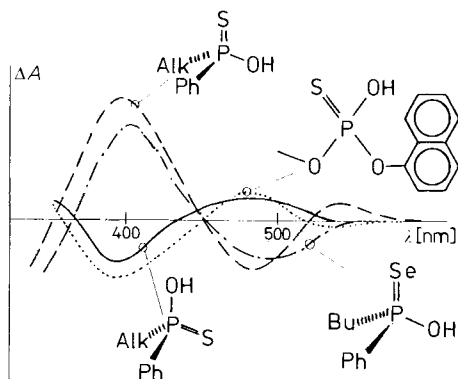


Abb. 1. CD-Spektren von Alkyl(phenyl)thiophosphinsäuren [(R)- und (S)-Form], von (R)-tert-Butyl(phenyl)selenophosphinsäure und von Thiophosphorsäure-methyl- α -naphthylester in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Alle (+)-(R)-Säuren geben um 490 nm einen negativen, um 400 nm einen etwa zwei- bis dreimal stärkeren positiven Cotton-Effekt, und bei größerer Konzentration kann man um 540 nm noch einen zusätzlichen schwachen positiven Cotton-Effekt finden (Abb. 1). Das Seleno-Analogon verhält sich genauso. Für die (-)-(S)-Enantiomere sind die CD-Kurven dazu enantiomorph. In Essigsäure findet man ähnliche Cotton-Effekte, die aber nicht so intensiv sind.

In Pyridin waren die Cotton-Effekte erkennbar, aber deutlich kleiner; sie änderten schnell ihre Form und wurden schwächer. Dennoch sind auch diese CD-Kurven charakteristisch und können zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von (2) herangezogen werden: die (+)-(R)-Formen geben drei breite positive Cotton-Effekte um 590 nm (schwach), 450 nm (stark) und 360 nm (mittel). Es ist bekannt, daß Pyridin als zusätzlicher axialer Ligand in den Komplex eingebaut wird^[3].

Optisch aktive Alkyl-thiophosphon-O-säure-alkylester (3) geben mit (1) in Pyridin oder Trifluoressigsäure gleichfalls Cotton-Effekte, nicht hingegen in DMSO. Sie sind aber auch in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ viel kleiner als im Falle von (2) und verschwinden rasch, wahrscheinlich wegen Hydrolyse der Estergruppe. Interessanterweise erhielten wir aber vom (+)-Methyl- α -naphthyl-diester der Monothiophosphorsäure unter diesen Bedingungen einen deutlichen CD (Abb. 1). In Pyridin geben die (+)-(R)-Säuren in Gegenwart von (1) einen stärkeren, breiten, negativen Cotton-Effekt um 480 nm und einen ebenfalls negativen, aber schwächeren, um 400 nm; bei kürzeren Wellenlängen ist der An-

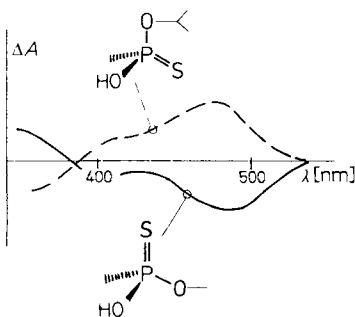


Abb. 2. CD-Spektren von (+)-(R)-(3a) und (-)-(S)-(3c) in Pyridin.

satz eines weiteren positiven Cotton-Effekts erkennbar (Abb. 2). Die in-situ-Komplexe der (-)-(S)-Verbindungen ergeben die dazu enantiomorphen CD-Kurven.

In-situ-Komplexe mit (1) eignen sich daher nicht nur zur Bestimmung der absoluten Konfiguration optisch aktiver Carbonsäuren^[1], Glykole^[1] und Aminoalkohole^[4], sondern auch von substituierten Thiophosphinsäuren (2) und von Estern der Thiophosphorsäure (3). Messungen an diesen Komplexen sind sogar günstiger als die direkten CD-Messungen^[5], da die Cotton-Effekte in einem viel besser zugänglichen Wellenlängenbereich liegen und durch Banden der Liganden nicht gestört werden.

Arbeitsvorschrift

0.5 bis 1.5 mg der Säure^[9] werden in etwa 1 bis 2 mL einer Lösung von (1) in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ oder Pyridin (etwa 3 bis 5 mm) gelöst. Der CD wird sofort danach in Küvetten der Schichtdicke 2.00 bis 0.10 mm mit dem Dichrographen Mark III von ISA-Jobin-Yvon gemessen.

Eingegangen am 26. Januar 1981 [Z 846]

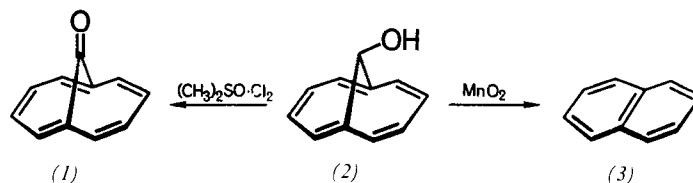
- [1] G. Snatzke, U. Wagner, H. P. Wolff, *Tetrahedron* 37, 349 (1981).
- [2] F. A. Cotton, M. Extine, L. D. Gage, *Inorg. Chem.* 17, 172 (1978).
- [3] F. A. Cotton, J. G. Norman Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5697 (1972).
- [4] J. Engel, G. Snatzke, *Chem.-Ztg.* 105, 85 (1981).
- [5] M. Mikolajczyk, M. Para, J. Omelańczuk, M. Kajtar, G. Snatzke, *Tetrahedron* 28, 4357 (1972).
- [6] Übersicht: M. Mikolajczyk, M. Leitloff, *Russ. Chem. Rev.* 44, 670 (1975).
- [7] B. Krawiecka, Z. Skrzypczyński, J. Michalski, *Phosphorus* 3, 177 (1973).
- [8] J. Omelańczuk, P. Kielbasiński, J. Michalski, J. Mikolajczyk, M. Mikolajczyk, A. Skowrońska, *Tetrahedron* 31, 2809 (1975).
- [9] Verwendete Säuren: (+)-(R)-(2a) [6], (-)-(S)-(2b) [6], (+)-(R)-(2c) [6], (-)-(S)-(2c) [6], (+)-(R)-tert-Butyl(phenyl)selenophosphinsäure [7], (+)-(R)-(3a) [6], (-)-(S)-(3b) [6], (-)-(S)-(3c) [6], (+)-O-Methyl-O- α -naphthylthiophosphorsäure [8].

15,16-Dioxo-syn-1,6:8,13-bismethano[14]annulen

Von Metin Balci, Rolf Schalenbach und Emanuel Vogel^[*]

Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

Von 11-Oxo-1,6-methano[10]annulen (1) war angenommen worden, daß es thermisch sehr leicht zu Naphthalin (3) und Kohlenmonoxid^[1] fragmentiert, da bei der Oxidation von 11-Hydroxy-1,6-methano[10]annulen (2) mit Mangandioxid (in Aceton), Chromtrioxid-Pyridin-Komplex (in Dichlormethan) oder Bleitetraacetat (in Pyridin) stets (3) erhalten wurde.

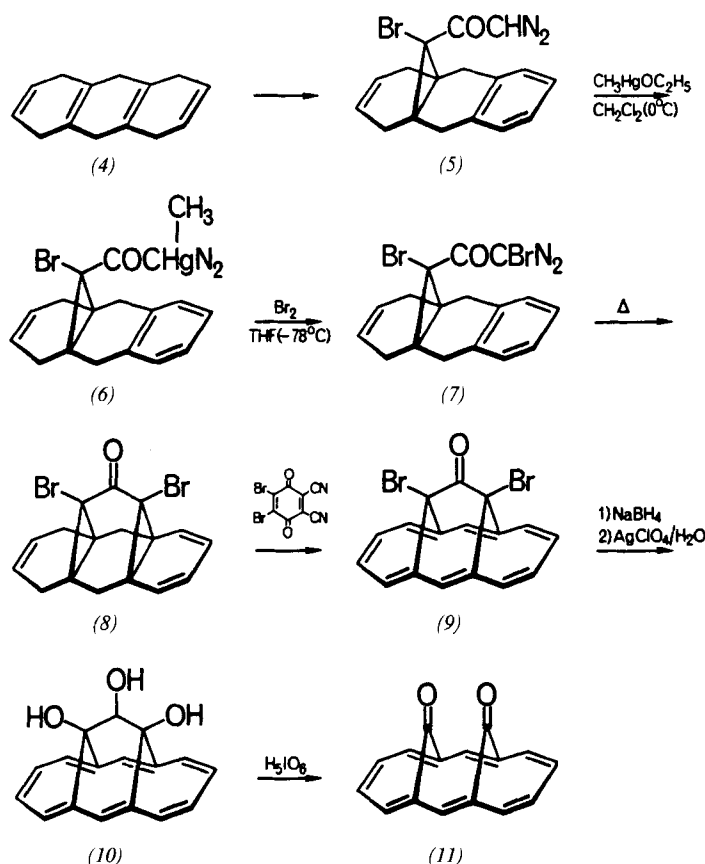


In Wirklichkeit handelt es sich bei (1) – 1972 von Itô et al.^[2] aus dem [6+4]-Addukt von Tropon und Butadien synthetisiert – um eine beständige aromatische Verbindung, deren Decarbonylierung Erhitzen auf mehr als 200 °C erfordert! Das bei der Oxidation von (2) mit den genannten Agentien gebildete Naphthalin kann daher nicht über (1) entstanden sein, sondern ist aller Wahrscheinlich-

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

keit nach aus Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2,4,7,9-tetraen-11-ol, dem Valenztautomer von (2) mit Cyclopropanol-Strukturelement, hervorgegangen^[3]. Mit Pfitzner-Moffat-Reagens sowie dem Dimethylsulfoxid-Chlor-Komplex von Corey ist es nunmehr gelungen, (2) glatt zu (1) zu oxidieren (Ausb. 77 bzw. 87%; keine Naphthalin-Bildung).

Die Eigenschaften von (1) lassen vermuten, daß dessen nächsthöheres Homologes mit *syn*-Carbonylgruppen^[4], 15,16-Dioxo-*syn*-1,6:8,13-bismethano[14]annulen (11), unter Normalbedingungen existenzfähig ist und sich durch aromatischen Charakter auszeichnet. Der Annulenring in (11) dürfte zwar als Folge der sterischen und elektrostatischen Abstoßung der Carbonylgruppen abgebeugt sein, doch ist nach den Erfahrungen beim *syn*-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen^[5a] hierdurch kein gravierender Resonanzverlust zu erwarten. Mögliche konjugative Wechselwirkungen zwischen den Carbonylgruppen und dem Annulenring sollten gering sein, da die 2p_z-Orbitale der Carbonylgruppen und der betreffenden Brückenbasis-C-Atome nach Molekülmodellen annähernd orthogonal zueinander angeordnet sind. Wir fanden, daß diese Vorstellungen über (11) zutreffen, und berichten über seine Synthese.



Ausgehend von 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen (4) gelangt man in fünfstufiger Reaktionsfolge zum α -Diazoketon (5), das bereits bei der Synthese von 1,6:8,13-Propan-diyliden[14]annulen^[5b] als Zwischenstufe gedient hat. Das α -Brom- α -diazoketon (7) wird zweckmäßigerweise über die Quecksilber-Verbindung (6) hergestellt. (6) wird dadurch erhalten, daß man (5) in Dichlormethan bei 0°C langsam in eine ethanolische Lösung von Methylquecksilberethanolat einträgt^[6]; das bei Konzentrieren der Reaktionslösung auskristallisierende (6) ist NMR-spektroskopisch rein (Ausb. 85–90%). Aus (6) entsteht bei der Umset-

zung mit der äquivalenten Menge Brom in Tetrahydrofuran (THF) bei -78°C (7), das nicht isoliert, sondern nach weitgehender Entfernung des ursprünglichen Lösungsmittels im Vakuum sogleich in Hexan (der Wechsel zu diesem Solvens bewirkt Abscheidung des Hg-Salzes) thermolysiert wird (Rückfluß, 1 h). Bei der Chromatographie an Silicagel (Dichlormethan) erhält man farbloses (8) [Fp = 189–190°C (Zers.) (aus Acetonitril); Ausb. 17%, bezogen auf (5)]. Wird (8) mit 2,3-Dibrom-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (25% Überschuß) in Chlorbenzol 4 h auf 120°C erhitzt, so erfolgt Dehydrierung zu (9), das durch Chromatographie an Silicagel (Dichlormethan) isoliert wird [orange Nadeln (allmähliche Zersetzung ab 275°C, aus Nitromethan); Ausb. 41%]. (9) läßt sich mit NaBH_4 in THF/Methanol (1:1) bei 0°C glatt zum Alkohol reduzieren [gelbe Nadeln, Fp = 248–250°C (Zers.), aus Essigester; Ausb. 90%]. Obwohl die Bromatome dieses Alkohols aus sterischen Gründen solvolytisch nicht sehr reaktiv sein sollten, führt seine Umsetzung mit Silberperchlorat im Überschuß in Aceton/Wasser (3:1) schon nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur zu praktisch vollständiger Hydrolyse. Das hauptsächlich gebildete (10) wird abgetrennt, indem man das Produkt auf Silicagel aufträgt und dann nacheinander mit Dichlormethan (Entfernung der Nebenprodukte) und Ether/Methanol (5:1) eluiert [gelbe Nadeln, Fp = 219–221°C (aus Ether); Ausb. 56%].

Das Triol (10) wird durch Periodsäure in Wasser/Aceton wie vorgesehen gespalten, wobei (11) und nicht (womit gerechnet werden mußte) ein Hydrat^[7] von (11) gewonnen wird; es bildet luftbeständige, orange-rote rhombische Kristalle (aus Acetonitril), die sich ab 250°C langsam zersetzen (Ausb. 51%).

Tabelle 1. Spektrale Daten von (8), (9), (10) und (11) (vgl. auch [9]).

(8), ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 6.23 und 5.70 (AA'BB'-System, 4H), 5.58 (m, 2H), 2.55 (AB-System, 2 × 2H), 2.33 (m, 4H); IR (KBr): 1670 cm ⁻¹ (C=O); MS: m/z = 396/394/392 (M^+ , 5, 10, 5%), 315/313 (M^+ - Br, 9), 287/285 (M^+ - Br, -CO, 17), 206 (M^+ - 2 Br, -CO, 100)
(9), ¹ H-NMR (D ₂ O/DMSO): δ = 8.10 (s, 2H), 7.97–7.54 (AA'BB'-System, 2 × 4H); UV (Dioxan): λ_{max} = 242 (ϵ = 14250), 310 (98250), 330 (20600) sh, 362 (9300), 445 (220) sh, 506 nm (1200); IR (CsI): 1750 cm ⁻¹ (C=O); MS: m/z = 392/390/388 (M^+ , 2, 5, 2%), 311/309 (M^+ - Br, 1), 283/281 (M^+ - Br, -CO, 1), 202 (M^+ - 2 Br, -CO, 100)
(10), ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 7.93–7.46 (m, 2 × 4H), 7.78 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 1.96 und 1.50 (AB-System, J = 3 Hz, 2H), 0.43 (s, 2H); UV (Dioxan): λ_{max} = 228 (ϵ = 7700), 301 (145600), 313 (35550), 252 (7400), 364 (7200) sh, 463 nm (260); IR (KBr): 3500 cm ⁻¹ (O—H); MS: m/z = 266 (M^+ , 61%), 202 (M^+ - CO, -2H ₂ O, 36), 178 (M^+ - C ₃ H ₄ O ₃ , 100)
(11), ¹ H-NMR (D ₂ O/DMSO): δ = 8.53 (s, 2H), 8.11 und 7.81 (AA'BB'-System, $J_{2,3}$ = 9.63, $J_{3,4}$ = 9.81, $J_{2,4}$ = 0.18, $J_{2,5}$ = 0.89 Hz, 2 × 4H); ¹³ C-NMR [(CD ₃) ₂ CO]: δ = 194.71 (C-15,16), 129.22 (C-7,14), 129.53, 127.15 (C-2,3,4,5,9,10,11,12), 125.32 (C-1,6,8,13); UV (Dioxan): λ_{max} = 292 (ϵ = 139100), 312 (24200), 365 (7550), 442 (80), 509 nm (300); IR (CsI): 1713 (C=O), 1540 cm ⁻¹ (C=C); MS (120°C): m/z = 234 (M^+ , 58%), 218 (M^+ - O, 2), 206 (M^+ - CO, 11), 202 (M^+ - 2O, 45), 178 (M^+ - 2CO, 100)

(11) wird durch die Spektren (vgl. Tabelle 1) sowie durch die Röntgen-Strukturanalyse eindeutig als Aren ausgewiesen. Das ¹H-NMR-Spektrum, das erwartungsgemäß aus einem Singulett und einem AA'BB'-System besteht, zeigt – ausgenommen die chemischen Verschiebungen von H-7, H-14 – qualitative Übereinstimmung mit dem die Annulen-Protonen betreffenden Teilspektrum von 1,6:8,13-Propan-diyliden[14]annulen^[5b]. Das Singulett von H-7, H-14 erscheint bei ungewöhnlich niedriger Feldstärke, was hauptsächlich darauf zurückzuführen sein dürfte, daß diese Protonen dem induktiven Effekt beider Carbonylgruppen ausgesetzt sind. Die Verwandtschaft von (11) und 1,6:8,13-Propan-diyliden[14]annulen erstreckt sich auch auf das Elektronenspektrum. Die π -Systeme von Carbonylgruppen

und Annulenring in (11) existieren somit in Einklang mit den Modellbetrachtungen weitgehend unabhängig voneinander. Im gleichen Sinne läßt sich die Carbonylbande bei 1713 cm^{-1} interpretieren. Bei der massenspektroskopischen Fragmentierung von (11) tritt zwar der vermutete sukzessive Verlust der Carbonylgruppen ein, doch erfolgt interessanterweise parallel zur Decarbonylierung eine schrittweise Abspaltung der Sauerstoffatome, die bei Proben temperaturen unterhalb 100°C sogar überwiegt (Basis-Massenlinie: $M^+ - 2\text{O}$)^[8] (dieses Zerfallsmuster wird beim *anti*-Isomer von (11) nicht beobachtet^[9]).

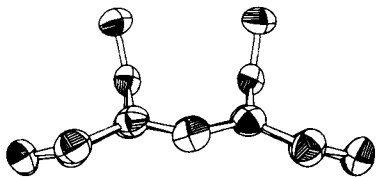


Abb. 1. Längsseiten-Profil von 15,16-Dioxo-syn-1,6:8,13-bismethano[14]annulen (11).

Die Röntgen-Strukturanalyse^[10] von (11) bestätigt die spektralen Befunde durch den Nachweis aromatischer CC-Bindungen (Länge $1.376\text{--}1.413\text{ \AA}$) im Annulenring. Nach Abbildung 1 ist der Annulenring nur wenig abgebeugt, obwohl zwischen den Carbonylgruppen eine starke, durch elektrostatische Wechselwirkungen bedingte Abstoßung bestehen muß, da die Sauerstoffatome aus der Ebene der betreffenden Brücken- und Brückenbasis-C-Atome herausgedrängt sind. Der Brückenbindungswinkel in (11) (112.4°) ist größer als im 1,6:8,13-Propandiyliden[14]annulen (104.2°), und dementsprechend ist in (11) der transannuläre Abstand C1—C6 sowie C8—C13 größer (2.470 \AA) als in der Vergleichsverbindung (2.359 \AA).

Das hervorstechende chemische Merkmal von (11) ist die thermische Beständigkeit. (11) übersteht eine Kurzzeit-Pyrolyse bei 500°C im Vakuum ohne Fragmentierung zu Anthracen und Kohlenmonoxid oder sonstige Veränderungen.

Eingegangen am 31. Mai 1981 [Z 847 a]

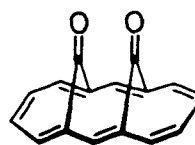
- [1] E. Vogel, F. Weyres, H. Lepper, V. Rautenstrauch, *Angew. Chem.* 78, 754 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed.* 5, 732 (1966).
- [2] S. Ito, H. Ohtani, S. Narita, H. Honma, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2223.
- [3] Cyclopropanole bilden mit Metallionen wie Fe^{3+} , Cu^{2+} u. a. leicht Radikale (H-Abstraktion aus der OH-Gruppe), die unter Öffnung des Cyclopropanrings weiterreagieren; S. E. Schaafsma, H. Steinberg, Th. J. De Boer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 85, 70 (1966).
- [4] Zur Abhängigkeit der π -Elektronendelokalisation in überbrückten [14]Annulen mit Anthracen-Perimeter von der sterischen Anordnung der Brücken siehe: E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* 28, 355 (1970).
- [5] a) E. Vogel, J. Sombroek, W. Wagemann, *Angew. Chem.* 87, 591 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 564 (1975); b) E. Vogel, A. Vogel, K.-H. Kübbeler, W. Sturm, *ibid.* 82, 512 (1970) bzw. 9, 514 (1970).
- [6] Diese Vorschrift für die Umwandlung eines α -Diazoketons in ein α -Brom- α -diazoketon verdanken wir Professor S. Masamune, MIT, Cambridge (USA).
- [7] Die Monohydratisierung von (11) zu einem Halbacetal mit Sauerstoffbrücke zwischen C-15 und C-16 erfordert relativ drastische Bedingungen [Erhitzen in Eisessig/konz. HCl (5:1)]. Analoge Hydratisierungen kennt man beim 7H,14H-Cycloocta[1,2,3-de:5,6,7-d'e']dinaphthalin-7,14-dion [W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3505 (1967)] sowie bei einigen Käfig-Diketonen mit räumlich benachbarten, parallel orientierten Carbonylgruppen [R. C. Cookson, E. Crundwell, R. R. Hill, J. Hudec, *J. Chem. Soc.* 1964, 3062].
- [8] Für die massenspektroskopischen Untersuchungen danken wir Dr. M. Linscheid (Universität Köln).
- [9] E. Vogel, R. Nitsche, H.-U. Krieg, *Angew. Chem.* 93, 818 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, Nr. 9 (1981).
- [10] R. Destro, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* 33, 3219 (1977); M. Simonetta, *Pure Appl. Chem.* 52, 1597 (1980).

15,16-Dioxo-*anti*-1,6:8,13-bismethano[14]annulen

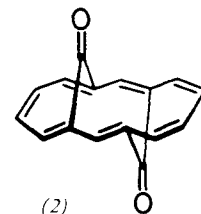
Von Emanuel Vogel, Rudolf Nitsche und Hans-Ulrich Krieg^[*]

Professor Herbert Grünewald zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Eigenschaften der *syn-anti*-isomeren 1,6:8,13-Bismethano[14]annulene^[1] sind ein Musterbeispiel dafür, daß die Bindungsverhältnisse in einem cyclisch-konjugierten $(4n+2)\pi$ -Elektronensystem durch die molekulare Geometrie entscheidend beeinflusst werden können. Während das *syn*-Isomer^[1a] aromatisch ist, obwohl es einen abgebeugten Annulenring hat^[2], ist das *anti*-Isomer, das einen stark gewellten Annulenring aufweist^[2], eine olefinische Verbindung mit fluktuierenden π -Bindungen^[3].



(1)



(2)

Wir fanden, daß der Übergang vom aromatischen 15,16-Dioxo-*syn*-1,6:8,13-bismethano[14]annulen (1)^[4] zum *anti*-Isomer (2) ebenfalls mit einem Verlust der Aromatizität verbunden ist.

Die Synthese von (2) gelang – in Anlehnung an die des *anti*-1,6:8,13-Bismethano[14]annulens^[1b] – ausgehend von 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen (3). Dieses ergibt mit Natriumchlordifluoracetat^[5] in Diglyme bei ca. 165°C (Molverhältnis 1:2.5) ein Gemisch von Mono- und Bis(difluorcarben)-Addukten, aus dem (4) durch Chromatographie an Silicagel mit Pentan abgetrennt werden konnte [farblose Rhomben, $\text{Fp} = 154\text{--}155^\circ\text{C}$ (aus Ethanol), Ausb. 22%]. (4) bildet bei -78°C in Dichlormethan mit Brom leicht das Tetrabromid (vermutlich beide Stereoisomere) [farblose Kristalle, $\text{Fp} = 234\text{--}236^\circ\text{C}$ (Zers.) (aus Essigester), Ausb. 91%]. Trägt man das Tetrabromid langsam in eine 15proz. methanolische KOH-Lösung ein (fünffacher Überschuß) und erhitzt danach 4 h unter Rückfluß, so findet Dehydrohalogenierung zu (5) statt, das in farblosen Rhomben [Zers. ab 270°C (aus Essigester), Ausb. 35%] erhalten wird. (5) hydrolysiert zu (6), wenn man es 10 d bei Raumtemperatur in 70proz. (Vol.-%) Schwefelsäure rührt^[6] [Ausb. 95% NMR-spektroskopisch reines (6); farblose Rhomben (Zers. ab 290°C , aus Dichlormethan)]. Zur Bromierung wird (6) in siedendem Benzol in Gegenwart von Dibenzoylperoxid mit *N*-Bromsuccinimid umgesetzt. Anschließend Chromatographie an Silicagel mit Ether/Pentan ergibt kristallines (7) (vermutlich Gemisch der beiden Stereoisomere) in 35% Ausbeute, das sogleich durch Erhitzen (7 h) mit Natriumiodid im Überschuß in Aceton enthalogeniert wird; nach üblicher Aufarbeitung und Umkristallisation aus Aceton gewinnt man (2) in karminroten Nadeln [allmähliche Zersetzung ab 138°C ; Ausb. 35–45%]. (2) polymerisiert an der Luft sehr rasch und ist überdies lichtempfindlich. Bei ca. 40°C ist es unter Argon einige Zeit haltbar.

Die durch die Polymerisation von (2) nahegelegte Annahme, daß man es mit einer olefinischen Verbindung zu

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. R. Nitsche, Dipl.-Chem. H.-U. Krieg
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41