

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]).

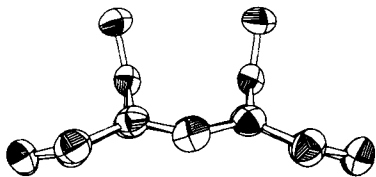


Abb. 1. Längsseiten-Profil von 15,16-Dioxo-syn-1,6:8,13-bismethano[14]annulen (11).

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]

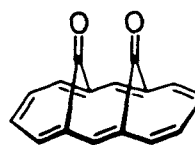
- [1] E. Vogel, F. Weyres, H. Lepper, V. Rautenstrauch, *Angew. Chem.* 78, 754 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed.* 5, 732 (1966).
- [2] S. Ito, H. Ohtani, S. Narita, H. Honma, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2223.
- [3] Cyclopropanole bilden mit Metallionen wie Fe^{3+} , Cu^{2+} u. a. leicht Radikale (H-Abstraktion 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

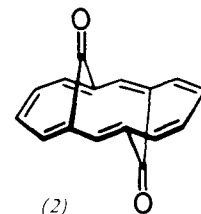
Von Emanuel Vogel, Rudolf Nitsche und Hans-Ulrich Krieg^[*]

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)



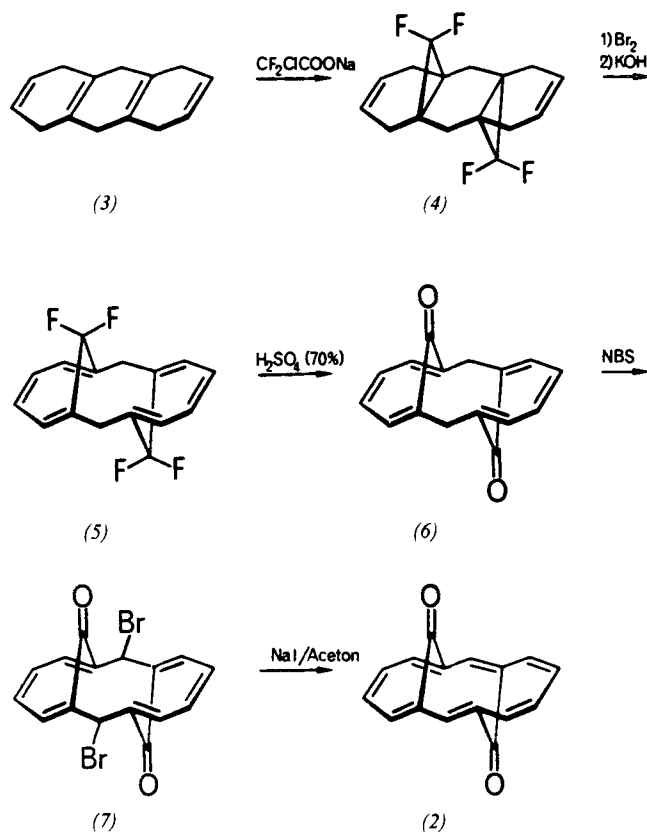
(2)

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



tun hat, wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eindrucksvoll bestätigt. Dieses zeigt zwar das gleiche Absorptionsmuster wie das von (1) (Singulett und AA'BB'-System), doch sind alle Signale um $\Delta\delta \approx 1$ nach höherem Feld verschoben, wie es dem Übergang von einem Aren zu einem Olefin entspricht (Abb. 1). Die aus der Gegenwart von nur einem

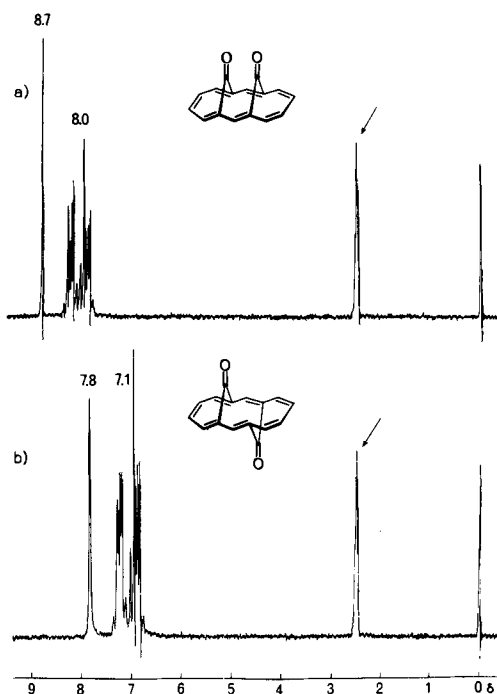


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrn (90 MHz) von a) 15,16-Dioxo-syn-1,6:8,13-bismethano[14]annulen (1) [4] und b) 15,16-Dioxo-anti-1,6:8,13-bismethano[14]annulen (2) (jeweils in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (Pfeil), TMS als interner Standard).

AA'BB'-System gefolgte rasche π -Bindungsverschiebung in (2) entzog sich bisher dem experimentellen Nachweis. Das Spektrum ist bei -130°C ^[7], der tiefsten erreichten Temperatur, noch unverändert, wohingegen das des *anti*-1,6:8,13-Bismethano[14]annulens schon bei -70 bis -120°C starke Austauschverbreiterung zeigt. Die Aktivierungsenergie für die π -Bindungsverschiebung ist demnach bei (2) niedriger als beim Kohlenwasserstoff, was plausibel erscheint, da die durch die CO-Gruppe bewirkte Spreizung des Brücken-Bindungswinkels^[8] die Torsionswinkel der Bindungen C6—C7 und C7—C8 sowie C1—C14 und C13—C14 verkleinern sollte. Das Elektronenspektrum von (2) hat gegenüber dem des Kohlenwasserstoffs eine Rotverschiebung erfahren, als deren hauptsächliche Ursache eine – nach dem Molekülmodell sterisch mögliche – konjugative Wechselwirkung der Carbonylgruppen mit dem Annulerring anzusehen ist. Die CO-Bande bei 1695 cm^{-1} sagt in dieser Hinsicht allerdings nichts aus. Das Fragmentierungsverhalten im Massenspektrum ist durch sukzessiven Verlust der beiden Carbonylgruppen gekennzeichnet (Basis-Massenlinie: $M^+ - 2\text{CO}$).

Tabelle 1. Spektrale Daten von (2), (4), (5) und (6).

(2), $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.78$ (s, 2H), 7.18 und 6.85 (AA'BB'-System, $J_{2,3} = 9.33$, $J_{3,4} = 10.21$, $J_{2,4} = 0.38$, $J_{2,5} = 0.62$ Hz, $2 \times 4\text{H}$); $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{CD}_3]\text{CO}$): $\delta = 205.23$ (C-15,16), 144.89 (C-1,6,8,13), 128.43, 128.29, 125.96; UV (Dioxan): $\lambda_{\text{max}} = 240$ ($\epsilon = 27400$) sh, 318 (21800), 384 nm (4400); IR (CHCl_3): 1695 (C=O), 1595 cm^{-1} (C=C); MS (120°C): $m/z = 234$ (M^+ , 18%), 206 ($M^+ - \text{CO}$, 24), 178 ($M^+ - 2\text{CO}$, 100)
(4), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.57$ (m, 4H), 2.70–1.80 (m, 8H), 1.90 (m, 4H); IR (KBr): 1675 cm^{-1} (C=C); MS: $m/z = 284$ (M^+ , 18%), 264 ($M^+ - \text{HF}$, 6), 91 ($M^+ - 193$, 100)
(5), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.80$ – 6.40 (AA'BB'-System, $2 \times 4\text{H}$), 3.85 (br. s, 4H); UV (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 227$ ($\epsilon = 43400$), 243 (20000), 275 nm (2000); IR (KBr): 1602 cm^{-1} (C=C); MS: $m/z = 280$ (M^+ , 100%), 178 ($M^+ - 2\text{CF}_2$, $-\text{H}_2$, 47)
(6), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.74$ (s, 8H), 4.00 (s, 4H); UV (Dioxan): $\lambda_{\text{max}} = 237$ ($\epsilon = 28000$), 328 nm (3500); IR (KBr): 1670 cm^{-1} (C=O); MS: $m/z = 236$ (M^+ , 38%), 208 ($M^+ - \text{CO}$, 12), 179 ($M^+ - 2\text{CO}$, $-\text{H}$, 100)

Die Röntgen-Strukturanalyse^[2,9] zeigt für den Annulerring überraschenderweise CC-Bindungslängen wie bei Arenen. Da $^1\text{H-NMR}$ - und Elektronenspektrum eindeutig für ein olefinisches Molekül sprechen, ist der Ausgleich der Bindungslängen entweder durch Kristallstörungen vortäuscht (wahrscheinlichster Fall) oder lediglich auf den Kristall beschränkt.

Eingegangen am 31. Mai 1981 [Z 847b]

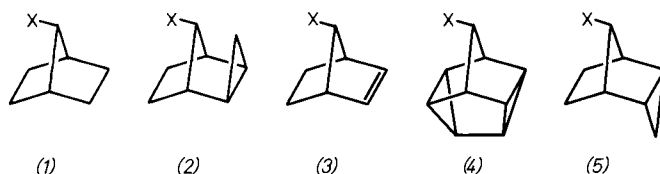
- a) E. Vogel, J. Sombroek, W. Wagemann, Angew. Chem. 87, 591 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 564 (1975); b) E. Vogel, Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res. 12, 215 (1968); E. Vogel, U. Haberland, H. Günther, Angew. Chem. 82, 510 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 513 (1970).
- Zusammenfassung über Röntgen-Strukturanalysen von aromatischen und von olefinischen überbrückten [14]Annulenen mit Anthracen-Perimeter: M. Simonetta, Pure Appl. Chem. 52, 1597 (1980).
- syn-1,6-Ethano-8,13-methano[14]annulen, das im Vergleich zu syn-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen verstärkte Torsionen im Annulerring aufweist, wurde ähnlich dem *anti*-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen als olefinisches Molekül mit fluktuierenden π -Bindungen erkannt, E. Vogel, H. M. Deger, P. Hebel, J. Lex, Angew. Chem. 92, 943 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 919 (1980); H. Günther, H. von Puttkamer, H. M. Deger, P. Hebel, E. Vogel, ibid. 92, 944 (1980) bzw. 19, 921 (1980).
- M. Balci, R. Schalenbach, E. Vogel, Angew. Chem. 93, 816 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 9 (1981).
- J. Hine, D. C. Duffey, J. Am. Chem. Soc. 81, 1131 (1959); J. M. Birchall, G. W. Cross, R. N. Haszeldine, Proc. Chem. Soc. (London) 1960, 81.
- Zur Hydrolyse geminaler allylischer Fluoride siehe: J. J. Drysdale, W. W. Gilbert, H. K. Sinclair, W. H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc. 80, 3672 (1958); J. D. Park, S. Cohen, J. R. Lacher, ibid. 84, 2919 (1962).

- [7] Diese Messungen verdanken wir Professor H. Günther (Gesamthochschule Siegen).
 [8] Die gemittelten Brücken-Bindungswinkel in *anti*-1,6:8,13-Bismethan[14]annulen und (2) betragen 108.8 bzw. 119.8° [9] und zeigen somit bemerkenswerte Übereinstimmung mit den für sp^3 - bzw. sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome zu erwartenden Werten.
 [9] R. Destro, T. Pilati, M. Simonetta, *Tetrahedron* 36, 3301 (1980).

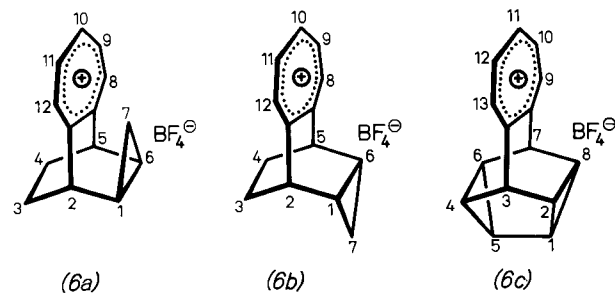
Intramolekulare Wechselwirkung zwischen einem Tropylium-Ion und einem nicht direkt benachbarten Cyclopropanring^[**]

Von Tomoo Nakazawa, Keiji Kubo, Atsuko Okimoto, Jun Segawa und Ichiro Murata^[*]

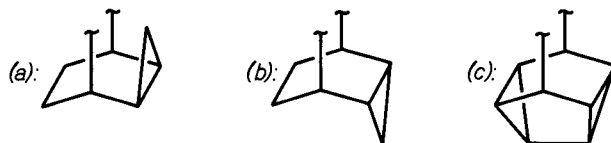
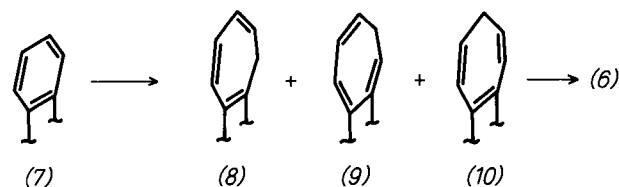
Für die Wechselwirkung zwischen einem Cyclopropanring und einem nicht direkt benachbarten, im gleichen Molekül entstehenden Carbenium-Ion gibt es zahlreiche Beispiele^[1a]. In der Reihe der Norbornyl-Derivate (1)–(5) betragen die relativen Solvolysegeschwindigkeiten 1, 1.7, 10^9 , 10^{10} , 10^{12} ^[1]. Alle Versuche, das aus (5) entstehende Carbenium-Ion direkt spektroskopisch zu beobachten, schlugen fehl, da die möglichen Vorläufer in den stark sauren Medien nicht stabil sind^[2].



Wir berichten über die Synthese und einige Eigenschaften der Verbindungen (6a)–(6c), die das Tropylium-Ion und den Cyclopropanring in einem Bicyclo[2.2.2]octan-System fixiert enthalten. Ausgehend von den Benzoanellierten Derivaten (7) können die Tropylium-Ionen (6)

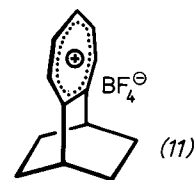


durch Ringerweiterung mit Diazomethan und anschließende Hydrid-Abstraktion hergestellt werden. So reagiert *endo*-Benzotricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en (7a)^[3a] mit CH_2N_2 in Gegenwart von CuCl in CH_2Cl_2 mit 28% Ausbeute zu den beiden Cycloheptatrien-Isomeren (9a) und (10a). Die gleiche Cyclopropanierung des *exo*-Derivats (7b)^[3a] und von 9,10-Benzopentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]dec-9-en (Benzosnouten) (7c)^[3b] führte jeweils zu einem Gemisch der drei möglichen Isomere (8b), (9b) und (10b) (23%) bzw. (8c),



(9c) und (10c) (25%). Die Isomere konnten säulenchromatographisch an mit $AgNO_3$ -imprägniertem Silicagel (Hexan-Benzol) getrennt und 1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Die Erzeugung der Tropylium-Ionen aus den Cycloheptatrienen gelang problemlos mit Trityl-tetrafluoroborat in CH_2Cl_2 : (6a)^[4] (gelbe Blättchen, Fp = 126–127 °C); (6b)^[4] (schwachgelbe Prismen, Fp = 201–203 °C, Zers.); (6c)^[4] (zitronengelbe Blättchen, Fp = 160.5 °C, Zers.).



In den Tropylium-Ionen (6b) und (6c) sind Cyclopropan- und Tropylium-Ion-Einheit so angeordnet, daß eine Wechselwirkung über eine Kante des Dreirings möglich ist; in (6a) ist dies nicht der Fall. Die Auswirkungen zeigen sich in den UV/VIS-Spektren von (6a)–(6c) (Abb. 1). Sowohl

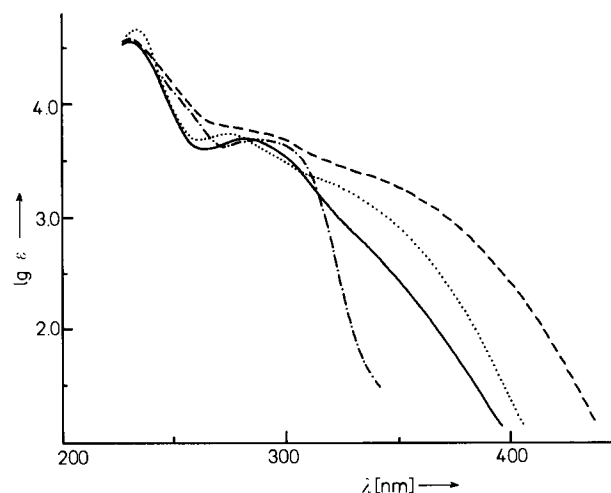


Abb. 1. UV/VIS-Spektren von (6a) (—), (6b) (·····), (6c) (---) und (11) (-·-·-) in CH_2Cl_2 .

(6b) ($\epsilon_{350} = 900$) als auch (6c) ($\epsilon_{350} = 2000$) haben in CH_2Cl_2 eine starke und breite Endabsorption im langwelligen Bereich, die sich bis 400–450 nm hinzieht; sie ist im Spektrum der Referenzverbindung (11) nicht vorhanden. Mißt man im stärker polaren Acetonitril, zeigen die Absorptionen eine Blauverschiebung^[8]. Dies und die Konzentrationsunabhängigkeit der Intensitäten deuten darauf hin, daß die

[*] Prof. Dr. I. Murata [⁺], K. Kubo, A. Okimoto, J. Segawa
 Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
 Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Prof. Dr. T. Nakazawa
 Department of Chemistry, Medical University of Yamanashi
 Nakakoma-gun, Tamohomura, Yamanashi 409-38 (Japan)

[⁺] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Erziehungsministerium (Nr. 343 007) unterstützt.