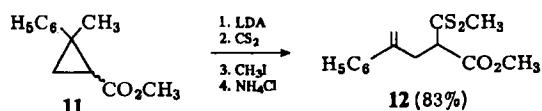


Fehlt die Trimethylsiloxygruppe am Cyclopropanring, so findet eine andere Reaktion statt: **11** liefert bei analogen Vorgehen den ringgeöffneten Dithioester **12**^[7].



Da in den 3-Thiophencarbonsäureestern die SCH_3 -Gruppe in 2-Position substituierbar sein sollte^[8], zeichnen sich neue Möglichkeiten zur Synthese hochsubstituierter Thiophenderivate ab^[9, 10].

Eingegangen am 11. März,
ergänzt am 6. Mai 1985 [Z 1214]

- [1] a) H.-U. Reiβig, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2981; b) E. L. Grimm, H.-U. Reiβig, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 242; c) C. Brückner, H. Lorey, H.-U. Reiβig, unveröffentlicht.
 [2] I. Reichelt, H.-U. Reiβig, *Synthesis* 1984, 786.
 [3] D. Seebach, *Angew. Chem.* 91 (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 239.
 [4] I. Reichelt, H.-U. Reiβig, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 531.
 [5] Man kann die Ringerweiterung als intramolekulare Substitution oder als anionische Heterovinylcyclopropan-Heterocyclopenten-Umlagerung klassifizieren. Vgl. S. Danishefsky, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 66 und R. V. Stevens, *ibid.* 10 (1977) 193.
 [6] D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, N. M. Loim, *Synthesis* 1974, 633.
 [7] Möglicherweise liegt eine Homo-1,5-sigmatrope Wasserstoffverschiebung mit anschließender Prototropie vor. Vgl. dazu D. E. McGreer, N. W. K. Chin, *Can. J. Chem.* 46 (1968) 2217.
 [8] Zur nucleophilen Verdrängung von SCH_3 -Gruppen: E. Wenkert, J. M. Hanna, Jr., M. H. Leffin, E. L. Michelotti, K. T. Potts, D. Usifer, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 1125, zit. Lit. Einbau von Elektrophilen über reduktive Spaltung einer C–S-Bindung siehe A. Krief, *Tetrahedron* 36 (1980) 2531, zit. Lit.
 [9] Übersicht: S. Gronowitz (Hrsg.): *Thiophen and its Derivatives* in A. Weissberger, E. C. Taylor (Hrsg.): *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 44, Part A, Wiley, New York 1985.
 [10] Alle isolierten neuen Verbindungen (gereinigt durch Kugelrohr-Destillation und Umkristallisieren) ergaben befriedigende Elementaranalysenwerte sowie passende Spektren. 3: $\text{Fp} = 126\text{--}127^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz , CDCl_3): $\delta = 5.00$ (s, 1H, 5-H), 3.71 (s, 3H, CO_2CH_3), 2.86 (s, 1H, OH), 2.41 (s, 3H, SCH_3), 1.38, 1.22 (2s, je 3H, 2CH_3); IR (CCl_4): $\nu = 3580$ (OH), 1705 cm^{-1} (CO_2CH_3). 4: $\text{Fp} = 68\text{--}69^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz , CDCl_3): $\delta = 3.78$ (s, 3H, CO_2CH_3), 2.50 (s, 3H, SCH_3), 1.45 (s, 6H, 2CH_3). 5: $\text{Fp} = 66\text{--}67^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz , CDCl_3): $\delta = 3.72$ (s, 3H, CO_2CH_3), 2.39 (s, 3H, SCH_3), 2.13, 2.19 (2s, je 3H, 2CH_3). IR (CCl_4): $\nu = 1710\text{ cm}^{-1}$ (CO_2CH_3). 12: $\text{Kp} = 150^\circ\text{C}/0.02\text{ Torr}$; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , CDCl_3): $\delta = 7.30$ (m, 5H, C_6H_5), 5.26, 5.08 (2s, je 1H, $=\text{CH}_2$), 4.29 (t, $J = 7.0, 14.5\text{ Hz}$, 1H, CH), 3.61 (s, 3H, CO_2CH_3), 3.42, 3.19 (2dd, $J = 7.0, 14.5\text{ Hz}$, je 1H, CH_2), 2.56 (s, 3H, CS_2CH_3); IR (CCl_4): $\nu = 1745$ (C=O), 1630 cm^{-1} (C=C).

1,5-Diazocine**

Von Christoph Schnieders, Walter Huber, Johann Lex und Klaus Müllen*

Diazocine, Diaza-Abkömmlinge von Cyclooctatetraen, sind wenig bekannt^[1]. Die von Paquette et al. durchgeführte Thermolyse von Semibullvalenen macht spezifisch

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. C. Schnieders
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz

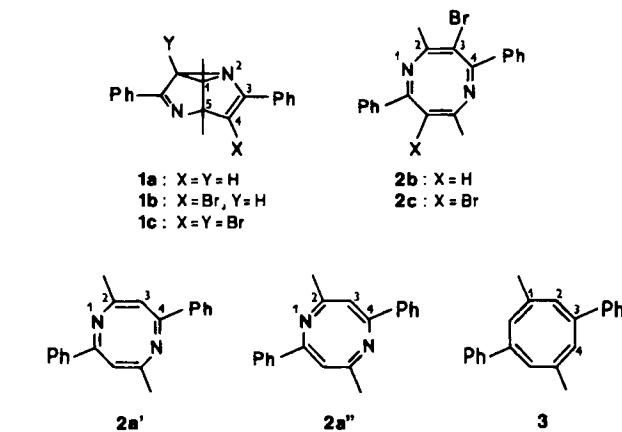
Dr. W. Huber
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

substituierte Cyclooctatetraene zugänglich^[2]. Mit den von uns beschriebenen 2,6-Diazasemibullvalenen **1**^[3] eröffnete sich nun auch ein Weg zu 1,5-Diazocinen **2**. Wir beschreiben Synthese, Struktur und Reduktion der ersten Verbindungen dieser Klasse.

Hält man eine entgaste Tetrahydrofuran(THF)-Lösung des Diazasemibullvalens **1a** 8 h bei 90°C , so entsteht quantitativ 2,6-Dimethyl-4,8-diphenyl-1,5-diazocin **2a**. Die Kinetik dieser Umwandlung kann NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Die Aktivierungsparameter betragen $\Delta G^+ = 27 \pm 0.5\text{ kcal/mol}$ (25°C) und $\Delta S^+ = 2 \pm 2\text{ cal K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ (25°C). Zunehmend rascher wandeln sich **1b** und **1c** [$t_{1/2}$ (25°C) ca. 12 h] in **2b** bzw. **2c** um. Die thermische Instabilität von **1b** und **1c** ist in Einklang mit Beobachtungen von Gompper et al. bei der Synthese eines Tetrazocins^[4]. Verbindung **2c**, gelbe, quaderförmige Kristalle, schmilzt bei 105°C unter Zersetzung.



Das 1,5-Diazocin **2a** bildet zwei Doppelbindungsisomere^[5], **2a'** und **2a''**, die bei der Thermolyse (unabhängig von der Temperatur) im Verhältnis 3:2 entstehen^[6]. Die Zuordnung beruht auf dem Befund, daß nur in **2a'** eine ausgeprägte Allylkopplung ($J_{\text{HH}} = 2.5\text{ Hz}$) zwischen dem Ringproton und den Methylprotonen auftritt. Die Isomere lassen sich nicht trennen, doch kann **2a'** gesondert synthetisiert werden. Dazu wird das Salz $2\text{a}'^{2+}/2\text{K}^+$ bei tiefen Temperaturen mit Sauerstoff oder Iod reoxidiert. Beim Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur stellt sich rasch wieder das Gleichgewicht zwischen **2a'** und **2a''** ein.

Von den Bromdiazocinen **2b** und **2c** liegt nach den NMR-Spektren jeweils nur ein Doppelbindungsisomer vor. Die Röntgen-Strukturanalyse^[7] von **2c** führt zum gleichen Schluß und zeigt darüber hinaus, daß der Ring wanenförmig mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen ist. Bezeichnend für **2a** und **2c** sind die Tieffeldresonanz von C-2 und C-4 sowie die Hochfeldresonanz von C-3^[8].

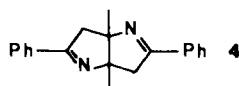
Das Kohlenstoff-Analogon von **2a**, 1,4-Dimethyl-3,7-diphenylcyclooctatetraen **3**^[9], konnten wir durch Kurzzeit-thermolyse aus dem **1a** entsprechenden Semibullvalen^[10] herstellen. Allerdings erfordert diese Reaktion wesentlich höhere Temperaturen ($340\text{--}360^\circ\text{C}$) als die Reaktion **1a** \rightarrow **2a**.

Bei der Reduktion mit Alkalimetall wandeln sich **2a** und **3** in stabile Dianionen um, die aufgrund ihrer spektroskopischen Daten^[11] als bindungsdelokalisierte, diatropie 10 π -Systeme^[12] beschrieben werden können^[13].

Angesichts der Dianionstruktur **2a**²⁻/2 K⁺ zeigt das Produkt der Einelektronenreduktion von **2a**, das Radikalanion **2a**¹⁻/K⁺, ein überraschendes Verhalten. Hier belegen Anzahl und Multiplizität der ESR-spektroskopisch bestimmten ¹H- und ¹⁴N-Kopplungskonstanten^[14] eine unsymmetrische Struktur, welche durch die Lokalisation von Spin (oder Ladungs) dichte in einem Teil des Ringes zu stande kommt. Die ¹H-ENDOR-spektroskopisch bestimmten Kopplungskonstanten der Protonen sprechen empfindlich auf Veränderungen des Gegenion-Lösungsmittel-Systems (und damit der Ionenpaarstruktur) an^[15].

Eingegangen am 25. Februar,
ergänzt am 2. Mai 1985 [Z 1188]

- [1] H. D. Perlmutter, B. Trattner, *Adv. Heterocycl. Chem.* 31 (1982) 116; B. M. Trost, R. M. Cory, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5573; S. Yogi, K. Hokama, O. Tsuge, *Chem. Lett.* 1982, 1579; V. V. Kaminsky, R. N. Comber, A. J. Weber, J. S. Swenton, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2337; E. M. Burgess, J. P. Sanchez, *ibid.* 39 (1974) 940; R. D. Chambers, J. R. Masekiewicz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 1005.
- [2] R. K. Russel, R. E. Wingard, Jr., L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7483; L. A. Paquette, R. K. Russel, R. E. Wingard, Jr., *Tetrahedron Lett.* 1973, 1713.
- [3] C. Schnieders, H.-J. Altenbach, K. Müllen, *Angew. Chem.* 94 (1982) 638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 637; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1353.
- [4] R. Gompper, M.-L. Schwarzensteiner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 543; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 812.
- [5] L. A. Paquette, J. M. Photis, G. D. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1975) 3538.
- [6] ¹H-NMR ([D₆]THF): **2a'**: δ = 2.08 (CH₃), 5.65 (H-3), 7.3–7.85 (C₆H₅); **2a''**: δ = 2.21 (CH₃), 5.89 (H-3), 7.3–7.85 (C₆H₅).
- [7] **2c**: Raumgruppe P1, $a = 8.178(1)$, $b = 10.258(1)$, $c = 11.905(2)$ Å, $\alpha = 101.24(1)$, $\beta = 89.44(1)$, $\gamma = 109.27(1)$ °; $Z = 2$, 2910 beobachtete Reflexe, $R = 0.041$, $R_{w} = 0.044$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51407, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] ¹³C-NMR ([D₆]THF): **2a'**, **2a''**: δ = 22.3, 26.4 (CH₃); 106.1, 108.2 (C-3); 126.5–131.4 (C₆H₅); 137.9, 138.6 (C₆H₅); 154.9, 158.4 (C-4); 165.4, 169.5 (C-2); **2c**: δ = 20.3 (CH₃), 94.9 (C-3), 128.4 (C₆H₅), 128.9 (C₆H₅), 131.4 (C₆H₅), 134.4 (C₆H₅), 154.2 (C-4), 164.3 (C-2). Die Zuordnung der Signale von C-2 und C-4 in **2a** erfolgt in Analogie zu der in **2c** und ist experimentell nicht gesichert.
- [9] **3**: Ausbeute 57%; $F_p = 104$ °C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.96 (CH₃), 5.90 (H-4), 6.20 (H-2), 7.2–7.4 (C₆H₅).
- [10] R. Askani, *Tetrahedron Lett.* 1971, 447; D. Paske, R. Ringshankl, J. Sellner, H. Sichert, J. Sauer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 456.
- [11] ¹H-NMR ([D₆]THF, -30 °C): **2a**²⁻/2 K⁺: δ = 2.94 (CH₃), 6.70 (H-3), 6.60 (p-H); 7.00 (m-H), 8.18 (o-H); **3**²⁻/2 Li⁺: δ = 2.85 (CH₃), 5.92 (H-2,4), 6.70 (p-H), 7.05 (m-H), 7.50 (o-H).
- [12] L. A. Paquette, J. F. Hansen, T. Kakihana, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 168; L. A. Paquette, T. Kakihana, J. F. Hansen, *Tetrahedron Lett.* 1970, 529; H.-J. Altenbach, H. Stegelmeier, M. Wilhelm, B. Voss, J. Lex, E. Vogel, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 962; M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, H. Fritz, H. Prinzbach, J. J. Daly, P. Schönholzer, *ibid.* 91 (1979) 1030 bzw. 18 (1979) 964.
- [13] Nach der Protonierung von **2a**²⁻/2 K⁺ kann der Bicyclus **4** nicht nach-



- gewiesen werden. Dagegen konnte Gompper durch Protonierung eines Tetrazocin-Dianions das analoge Bicyclo[3.3.0]octan-System erhalten: R. Gompper, Vortrag am 27. März 1984 in Konstanz (Chemie-Dozententagung).
- [14] ESR-Kopplungskonstanten (K, THF, -70 °C): **2a**⁰⁰/K⁺: 0.514 (1 H), 0.342 (1 H), 0.320 (1 H), 0.257 (3 H), 0.089 (1 H), 0.065 (1 H), 0.023 (3 H), 0.289 (1 N), 0.067 (1 N) mT.
- [15] ¹H-ENDOR-Kopplungskonstanten (z. B. K, Dimethoxyethan, -85 °C): **2a**⁰⁰: 0.487 (1 H), 0.285 (1 H), 0.235 (1 H), 0.169 (3 H), 0.089 (1 H), 0.085 (1 H), 0.023 (3 H).

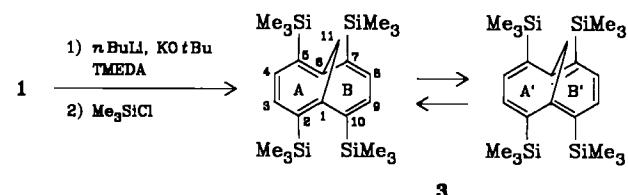
2,5,7,10-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,6-methano[10]annulen, ein fluktuerendes Valenztautomer mit Cyclopolyolefinstruktur**

Von Richard Neidlein*, Wolfgang Wirth, Alfred Gieren, Viktor Lamm und Thomas Hübner
Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

1,6-Methano[10]annulen **1** hat eine aromatische Struktur mit einem der Hückel-Regel gehorgenden 10π-Elektronensystem im Perimeter^[1,2]. In Abhängigkeit von den Substituenten können isolierbare Valenztautomere auftreten; so liegt das an der Methanobrücke (C-11) dicyan-substituierte Derivat **2** im Kristall mit Norcaradienstruktur vor^[3].



2,5,7,10-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,6-methano[10]annulen **3** erwies sich jetzt durch Röntgen-Strukturanalyse als erstes Cycloheptatrien/Cycloheptadien-Valenztautomer mit Cyclopolyolefinstruktur. Wird **1** in Gegenwart von Tetramethylthylendiamin (TMEDA) und Kalium-*tert*-butylalkoholat lithiiert und anschließend trimethylsilyliert, so kann **3** in 6% Ausbeute als farblose Kristalle isoliert werden.



Bei **3** liegt eine der beiden miteinander übereinstimmenden, den aromatischen Charakter von 1,6-Methano[10]annulen beschreibenden Grenzstrukturen als Valenztautomer vor. In Lösung bei Raumtemperatur fluktuiert Einfach- und Doppelbindungen, was durch ein einziges ¹H-NMR-Signal der Perimeter-Protonen und ein einziges ¹³C-NMR-Signal der Perimeter-Kohlenstoffatome 2, 5, 7 und 10 belegt ist. Bei tiefer Temperatur beobachtet man infolge Verlangsamung der Fluktuation zunächst eine Verbreiterung und unterhalb 155 K eine Verdoppelung der Protonensignale.

Das Molekül **3** (Abb. 1)^[4] hat eine gut erfüllte, nicht kristallographische Spiegelebene durch das Brücken-Kohlenstoffatom C11 und die Mittelpunkte der Bindungen C3–C4 und C8–C9. Durch das Bestreben der sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylgruppen in den „*peri*“-Stellungen, einander auszuweichen, werden die Bindungsverhältnisse und die Molekülkonformation determiniert und die Aromatizität von 1,6-Methano[10]annulen aufgehoben. Im [10]Annulen-Perimeter von **3** alternieren Einfach- und Doppelbindungen. Die Einfachbindungen sind

[*] Prof. Dr. R. Neidlein, Dipl.-Chem. W. Wirth
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg
Priv.-Doz. Dr. A. Gieren, Dr. V. Lamm, Dipl.-Chem. T. Hübner
Max-Planck-Institut für Biochemie,
Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.