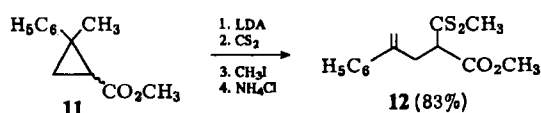


Fehlt die Trimethylsiloxygruppe am Cyclopropanring, so findet eine andere Reaktion statt: **11** liefert bei analogem Vorgehen den ringgeöffneten Dithioester **12**^[7].



Da in den 3-Thiophencarbonsäureestern die SCH₃-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. Reißig, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2981; b) E. L. Grimm, H.-U. Reißig, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 242; c) C. Brückner, H. Lorey, H.-U. Reißig, unveröffentlicht.
[2] I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Synthesis* 1984, 786.
[3] D. Seebach, *Angew. Chem.* 91 (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 239.
[4] I. Reichelt, H.-U. Reißig, *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 SCH₃-Gruppen: E. Wenkert, J. M. Hanna, Jr., M. H. Leftin, 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**: Fp = 126–127°C; ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 5.00 (s, 1H, 5-H), 3.71 (s, 3H, CO₂CH₃), 2.86 (s, 1H, OH), 2.41 (s, 3H, SCH₃), 1.38, 1.22 (2s, je 3H, 2CH₃); IR (CCl₄): ν = 3580 (OH), 1705 cm⁻¹ (CO₂CH₃). **4**: Fp = 68–69°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.78 (s, 3H, CO₂CH₃), 2.50 (s, 3H, SCH₃), 1.45 (s, 6H, 2CH₃). **5**: Fp = 66–67°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.72 (s, 3H, CO₂CH₃), 2.39 (s, 3H, SCH₃), 2.13, 2.19 (2s, je 3H, 2CH₃). IR (CCl₄): ν = 1710 cm⁻¹ (CO₂CH₃). **12**: Kp = 150°C/0.02 Torr; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.30 (m, 5H, C₆H₅), 5.26, 5.08 (2s, je 1H, =CH₂), 4.29 (t, J = 7.0 Hz, 1H, CH), 3.61 (s, 3H, CO₂CH₃), 3.42, 3.19 (2dd, J = 7.0, 14.5 Hz, je 1H, CH₂), 2.56 (s, 3H, CS₂CH₃); IR (CCl₄): ν = 1745 (C=O), 1630 cm⁻¹ (C=C).

1,5-Diazocine**

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

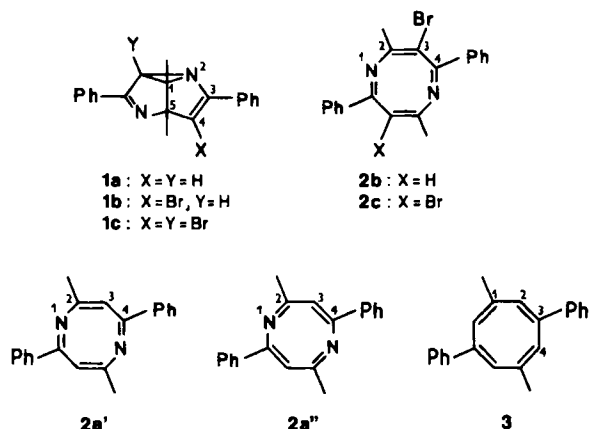
Diazocine, Diaza-Abkömmlinge von Cyclooctatetraen, sind wenig bekannt^[1]. Die von Paquette et al. durchgeführte Thermolyse von Semibullvalenen macht spezifisch

[*] 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 $\Delta G^\ddagger = 27 \pm 0.5$ kcal/mol (25°C) und $\Delta S^\ddagger = 2 \pm 2$ cal K⁻¹ 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 Doppelbindungs-isomere^[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 ⁴J_{HH} = 2.5 Hz zwischen dem Ringproton und den Methylprotonen auftritt. Die Isomere lassen sich nicht trennen, doch kann **2a'** gesondert synthetisiert werden. Dazu wird das Salz **2a**²⁺/2K⁺ 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 Doppelbindungs-isomer vor. Die Röntgen-Strukturanalyse^[7] von **2c** führt zum gleichen Schluß und zeigt darüber hinaus, daß der Ring wannenförmig 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].

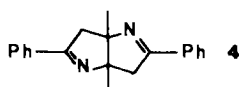
Das Kohlenstoff-Analogon von **2a**, 1,4-Dimethyl-3,7-diphenylcyclooctatetraen **3**^[9], konnten wir durch Kurzzeitthermolyse aus dem **1a** entsprechenden Semibullvalen^[10] herstellen. Allerdings erfordert diese Reaktion wesentlich höhere Temperaturen (340–360°C) als die Reaktion **1a** → **2a**.

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

Angeichts der Dianionstruktur $2a^{2-}/2K^+$ zeigt das Produkt der Einelektronenreduktion von **2a**, das Radikalanion $2a^{\cdot-}/K^+$, ein überraschendes Verhalten. Hier belegen Anzahl und Multiplizität der ESR-spektroskopisch bestimmten 1H - und ^{14}N -Kopplungskonstanten^[14] eine unsymmetrische Struktur, welche durch die Lokalisation von Spin(oder Ladungs)dichte in einem Teil des Ringes zustande 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. Tsume, *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 ($[D_8]THF$): **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 $P\bar{1}$, a = 8.178(1), b = 10.258(1), c = 11.905(2) Å, α = 101.24(1), β = 89.44(1), γ = 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] ^{13}C -NMR ($[D_8]THF$): **2a'**, **2a''**: δ = 22.3, 26.4 (CH₃); 106.1, 108.2 (C-3); 126.5–131.4 (C₆H₅); 137.9, 138.6 q (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 q (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 ($CDCl_3$): 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. Ringshandl, J. Sellner, H. Sichert, J. Sauer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 456.
- [11] 1H -NMR ($[D_8]THF$, –30°C): **2a**²⁻/2K⁺: δ = 2.94 (CH₃), 6.70 (H-3), 6.60 (p-H); 7.00 (m-H), 8.18 (o-H); **3**²⁻/2Li⁺: 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⁻/2K⁺ 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**^{•-}/K⁺: 0.514 (1H), 0.342 (1H), 0.320 (1H), 0.257 (3H), 0.089 (1H), 0.065 (1H), 0.023 (3H), 0.289 (1N), 0.067 (1N) mT.
- [15] 1H -ENDOR-Kopplungskonstanten (z. B. K, Dimethoxyethan, –85°C): **2a**^{•-}: 0.487 (1H), 0.285 (1H), 0.235 (1H), 0.169 (3H), 0.089 (1H), 0.085 (1H), 0.023 (3H).

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

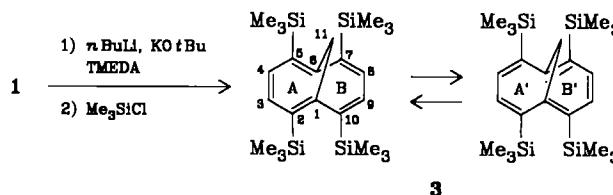
Von Richard Neidlein*, Wolfgang Wirth, Alfred Gieren, Viktor Lamm und Thomas Hübner

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

1,6-Methano[10]annulen **1** hat eine aromatische Struktur mit einem der Hückel-Regel gehorchenden 10 π -Elektronensystem im Perimeter^[1,2]. In Abhängigkeit von den Substituenten können isolierbare Valenztautomere auftreten; so liegt das an der Methanobrücke (C-11) dicyansubstituierte 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 Tetramethylethyldiamin (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 fluktuieren Einfach- und Doppelbindungen, was durch ein einziges 1H -NMR-Signal der Perimeter-Protonen und ein einziges ^{13}C -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.