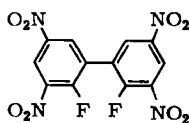
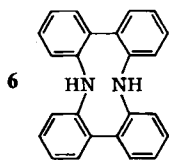


die sofort in Phosphinsäure diazotiert und zu **1** reduziert wurde^[3] [8%, hellrosa Kristalle, Fp > 330°C, MS: m/z 484 (M^+ , 100%), m/z 242 (14%)]^[5].



Die Protonenresonanzen von **5** liegen im Aren-Bereich und zeigen die für die Substitution typischen chemischen Verschiebungen. Bei **1** und **6** dagegen werden für drei Protonensätze Hochfeldverschiebungen von ca. $\Delta\delta=0.2$ –1 ppm beobachtet (Tabelle 1). Diese Protonen befinden sich offenbar im abschirmenden Bereich darunter oder darüber liegender aromatischer Systeme. Dem Modell nach hat der innere zehngliedrige Ring von **6** eine hohe konformative Beweglichkeit. Von den vier Phenyl-Einheiten können sich alternierend jeweils zwei gegenüberliegende Ringe annähern und wie in einem [3.3]Paracyclophan übereinander liegen. Der Extremfall dieser Anordnung für alle sechs Phenyl-Ringe liegt in der *out,out*-Anordnung von **1** vor, für die im Vergleich zu **6** erheblich größere Hochfeldverschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum zu erwarten sind. Da sich die chemischen Verschiebungen von **1** und **6** nur geringfügig unterscheiden, kommt eine *out,out*-Anordnung für **1** kaum in Frage. Die alternative *in,in*-Form ist schon wegen der Abstoßung der freien Elektronenpaare wenig wahrscheinlich. Dagegen spricht auch das ¹H-NMR-Spektrum, weil dann wie bei **5** die Protonenresonanzen im üblichen Aren-Bereich auftreten sollten. Die ¹H-NMR-Daten von **1** stimmen am besten mit einer nahezu planaren propellerartigen Phenyl-Anordnung an den Stickstoffatomen überein, wie sie von Triarylaminen bekannt ist^[6]. Die dreifache *o,o'*-Verknüpfung von zwei derartig angeordneten Triphenylamin-Einheiten führt zum Bild eines Triphenylamin-Doppeldeckers **1**, planar, in dem der N...N-Abstand ca. 2.5 Å betragen sollte.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen der Protonen im Phenyl-Segment.



	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>m'</i>
5	6.77	7.2–7.3	7.2–7.3	7.90
6	6.73	7.01	6.87	7.08
1	6.63	6.79	6.91	6.97

Im Massenspektrum von **1** wird das Dikation mit m/z 242 (14%) beobachtet. Seine Konstitution kann einer *in,in*-Anordnung mit einer N–N- σ -Bindung entsprechen. Im Vergleich zu Triphenylamin [Dioxan, λ_{max} = 299 nm ($\lg\epsilon=4.41$)] zeigt **1** ein deutlich längerwelliges Maximum im Elektronenspektrum [Dioxan, 357 nm (4.21)], das wir auf das ausgedehntere Konjugationssystem zurückführen. **1** ist sehr oxidationsempfindlich und bildet sofort ein tiefviolett, äußerst beständiges Radikalkation. Die Untersuchung seiner Eigenschaften und die der Radikalkationen **4**^{•+} und **5**^{•+} sind im Gange.

Eingegangen am 12. März 1985 [Z 1221]

[1] R. W. Alder, R. B. Sessions in S. Patai (Hrsg.): *Chemistry of Functional Groups, Supplement F, Teil 2*, Wiley, Chichester 1982, S. 763–803.

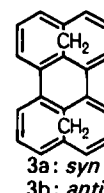
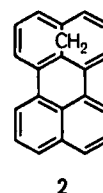
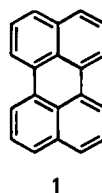
- [2] MS: m/z 332 (M^+ , 100%); ¹H-NMR [360 MHz, [D₆]Dimethylsulfoxid (DMSO)]: $\delta=6.77$ (dd, ³J(1,2)=7.2, ⁴J(1,3)=1.8 Hz; 1,8,10,17-H), 7.90 (dd, ³J(3,4)=6.7, ⁴J(2,4)=2.3 Hz; 4,5,13,14-H), 7.21–7.27 (m; 2,3,6,7,11,12,15,16-H).
- [3] Reduktive NH₂-Eliminierung nach: D. C. Iffland, H. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1947.
- [4] MS: m/z 334 (M^+ , 100%), m/z 167 (30%); ¹H-NMR (360 MHz, CD₂Cl₂): $\delta=6.73$ (br. d, ³J(1,2)=7.9 Hz; 1,8,10,17-H), 6.87 (ddd, ³J(2,3)=7.3, ³J(3,4)=7.6, ⁴J(1,3)=1.2 Hz; 3,6,12,15-H), 7.01 (ddd, ⁴J(2,4)=1.5 Hz; 2,7,11,16-H), 7.08 (dd; 4,5,13,14-H). ([D₆]DMSO): $\delta=7.62$ (s; 2NH).
- [5] ¹H-NMR (360 MHz, [D₆]DMSO): $\delta=6.63$ (d, ³J(1,2)=7.9 Hz; 1,8,10,17,19,26-H), 6.79 (dd; ³J(2,3)=7.3, ³J(3,4)=7.7 Hz; 3,6,12,15,21,24-H), 6.91 (dd; 2,7,11,16,20,25-H), 6.97 (d; 4,5,13,14,22,23-H).
- [6] S. L. Reynolds, R. P. Scaringe, *Cryst. Struct. Commun.* **11** (1982) 1129; R. P. Scaringe, persönliche Mitteilung.

syn- und anti-Bishomoperylen**

Von Emanuel Vogel*, Klaus-Dieter Sturm, Aderson de Farias Dias, Johann Lex, Hans Schmickler und Fred Wudl*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Perylen **1** hat als Basismolekül organischer Festkörper mit unkonventionellen Eigenschaften Bedeutung erlangt. Die als Charge-Transfer-Komplexe aufzufassenden Radikalkationen-Salze von **1** und einigen anderen niedermolekularen Arenen erwiesen sich als organische Metalle^[1], während Perylen-3,4:9,10-bis(dicarboximide) Pigmente sind^[2], die neuerdings als vielseitig anwendbare Fluoreszenzfarbstoffe erkannt wurden^[3]. Das bisher hypothetische Polyperylen (Poly-*peri*-naphthalin) interessiert, da es nach theoretischen Berechnungen metallisch leitfähig sein sollte, ohne daß eine Dotierung erforderlich ist^[4]. Aren-Radikal-Salzen und Perylen-Pigmenten ist gemeinsam, daß ihre makroskopischen Eigenschaften an eine stapelartige – Charge-Transfer- bzw. intermolekulare π -Elektronen-Wechselwirkungen ermöglichende – Anordnung der Areneinheiten in den Molekülkristallen gebunden sind^[5].

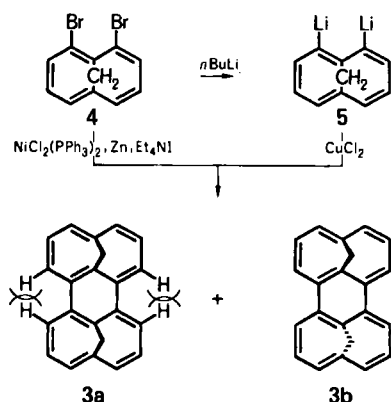


Vor diesem Hintergrund erscheint es uns reizvoll, die von **1** abgeleiteten Homoperylene, das Monohomoperylen **2** und die *syn-anti*-isomeren Bishomoperylene **3a** bzw. **3b** (einschließlich ihrer Analoga mit Heteroatom-Brücken), in die Forschung über organische Festkörper einzubeziehen. Die Frage, bis zu welchem Grade die molekulare Geometrie von Homoperylenen eine durch zwischenmolekulare elektronische Wechselwirkungen hervorgerufene Stapelbildung im Kristall noch zuläßt, ist hierbei von besonderem Interesse. Wir berichten nun über die Synthese der stereoisomeren Bishomoperylene **3a** und **3b**.

[*] Prof. Dr. E. Vogel, K.-D. Sturm, A. d. F. Dias, Dr. J. Lex, Dr. H. Schmickler
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41
Prof. Dr. F. Wudl
University of California, Santa Barbara
Institute of Polymers and Organic Solids
Santa Barbara, CA 93106 (USA)

[**] A. d. F. D. dankt der brasilianischen Regierung für ein CAPES-Stipendium.

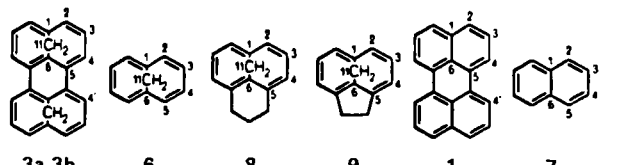
Einen einfachen Zugang zu **3a** und/oder **3b** versprach die reduktive Kupplung von 2,10-Dibrom-1,6-methano[10]annulen **4**^[6] mit in situ erzeugten Triphenylphosphan-nickel(o)-Komplexen. Die Anwendung der gebräuchlichen Verfahren^[7] führte jedoch zu sehr komplexen Reaktionsgemischen. Angesichts der leichten Bildung von 2,10-Dilithium-1,6-methano[10]annulen **5**^[6] durch Metallierung von **4** mit Butyllithium lag es nahe, die oxidative Kupplung von **5** mit Kupfer(II)-chlorid^[8] zu versuchen.



Zur Kupplung wurde eine Lösung von **5**, bereitet aus **3** **g** (10 mmol) **4** und 10 mL einer 2 M Lösung (20 mmol) von Butyllithium in Ether, in eine auf -78°C gekühlte Suspension von 2.7 g (20 mmol) wasserfreiem CuCl_2 in 300 mL Ether eingetragen. Die tiefbraune Mischung wurde 6 h bei -78°C und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Chromatographische Aufarbeitung an Aluminiumoxid (Woelm, Aktivität III, neutral) mit Chloroform-Hexan (1:3) lieferte einen Kohlenwasserstoff, der aus Dichlormethan in orangefarbenen Plättchen kristallisierte [$F_p = 250\text{--}252^{\circ}\text{C}$ (Zers.), Ausb. 25–30%]. Wie die physikalischen Untersuchungen beweisen, liegt einheitliches *anti*-Bishomoperylene **3b** vor.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **3b**, das für die Annulen-Protonen ein ABX-System bei tiefem Feld und für die Brücken-Protonen ein Singulett bei hohem Feld zeigt, steht bezüglich chemischer Verschiebungen und Kopplungskonstanten in ähnlicher Relation zu dem des 1,6-Methano[10]annulens **6** wie das Spektrum des Perylens **1** zu dem des Naphthalins **7** (siehe Tabelle 1). Daß die Signale von H-4 (X-Teil des ABX-Systems) – analog den Verhältnissen

Tabelle 1. ^1H -NMR-Parameter – chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Kopplungskonstanten [Hz] – von **3a**, **3b** und Vergleichsverbindungen (aus 300 MHz-Spektren, in CD_2Cl_2) [a].



Verb.	H-2	H-3	H-4	H-11	$J(2,3)$	$J(3,4)$	$^1J(^1\text{C}-^1\text{H})$
3a	7.11	7.09	7.61	0.48	8.81	10.05	141.8
3b	7.02	7.02	7.31	0.51	8.81	9.68	143.3
6	7.27	6.95	6.95	-0.51	8.97	9.19	142.7
8	7.28	7.00	6.91	-0.42	9.02	8.96	141.5
9	7.07	6.89	6.64	0.43	9.55	8.82	146.2
1	7.69	7.49	8.20		8.23	7.55	
7	7.87	7.50	7.50		8.28	6.85	

[a] Die Verbindungen sind des besseren Vergleichs wegen in Analogie zu 1,6-Methano[10]annulen **6** beziffert.

im Perylen-Spektrum – gegenüber denen von H-2 und H-3 (AB-Teil) nach tieferem Feld abgesetzt sind, ist ähnlich wie bei **1** primär auf nichtbindende Wechselwirkungen^[9] zwischen H-4 und H-4' zurückzuführen. Da dieser sterische Effekt bei **3a** ausgeprägter ist als bei **3b**, ermöglicht die Lage der H-4-Resonanzsignale – Kenntnis beider Stereoisomere vorausgesetzt – eine Konfigurationszuordnung, die aufgrund der Symmetrieverhältnisse bei **3a** und **3b** auf anderem NMR-spektroskopischem Wege nicht möglich ist.

Tabelle 2. Einige spektrale Daten von **3a** und **3b**.

3a : ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 137.01$ (C-5), 128.63 (C-3), 126.26 (C-2), 123.57 (C-4), 119.34 und 111.09 (C-1, 6), 34.78 (C-11); MS (75 eV): m/z 280 (M^+ , 85%), 279 ($M^+ - \text{H}$, 82), 264 ($M^+ - \text{CH}_2$, 100), 252 ($M^+ - 2\text{CH}_2$, 26); IR (CsI): 3034, 2946, 1889, 1520, 757 cm^{-1} ; UV/VIS (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 223 \text{ nm}$ ($\epsilon = 50700$), 263 (16700), 301 (24400), 468 (17800) sh, 476 (18500)
3b : ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 139.21$ (C-5), 127.70 (C-3), 124.83 (C-2), 121.20 (C-4), 116.13 und 113.47 (C-1, 6), 36.32 (C-11); MS (70 eV): m/z 280 (M^+ , 45%), 279 ($M^+ - \text{H}$, 53), 264 ($M^+ - \text{CH}_2$, 77), 252 ($M^+ - 2\text{CH}_2$, 31), 132 (100); IR (KBr): 3041, 2967, 1904, 1532, 764 cm^{-1} ; UV/VIS (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 228 \text{ nm}$ ($\epsilon = 64500$), 258 (32600) sh, 268 (36300), 290 (34700), 310 (8750) sh, 440 (21500)

Die Existenz von **3b** als Annulen-Valenztautomer wird außer durch das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 1 bzw. 2) durch den Befund gestützt, daß das Dihydrohomophenalen **8**^[10], das bezüglich der *peri*-Überbrückung als Modell für **3a**/**3b** dienen kann, mit 1,6-Methano[10]annulen **6** in den für einen Vergleich in Frage kommenden NMR-Parametern vorzüglich übereinstimmt (siehe Tabelle 1). Beim Homoacenaphthen **9**^[11] hat die relativ kurze *peri*-Brücke dagegen zur Folge, daß das Norcaradien-Valenztautomer Gewicht erlangt.

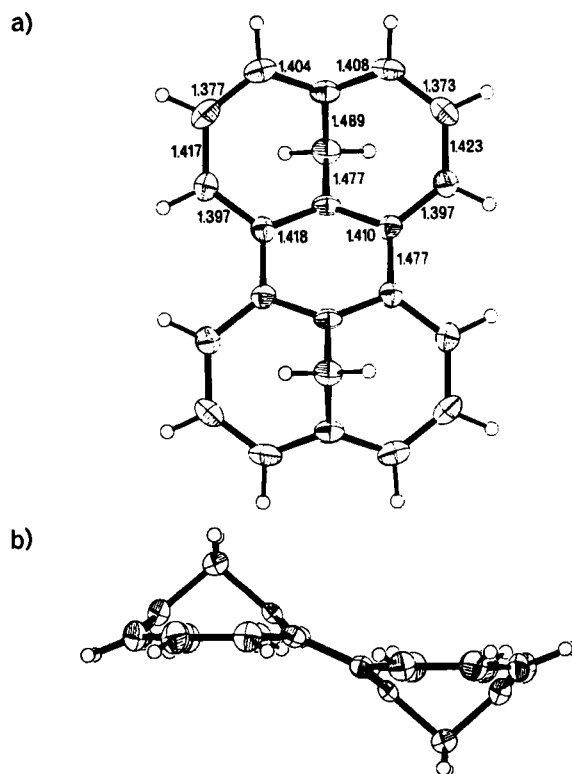


Abb. 1. Molekülstruktur von *anti*-Bishomoperylene **3b** im Kristall. Brückenbindungswinkel: 96.7° , transannularer C-C-Abstand in den 1,6-Methano[10]annulen-Einheiten ($\text{C}^1\text{--C}^6$): 2.216 Å. a) Aufsicht, Bindungslängen [Å] im zentrosymmetrischen Molekül, b) Seitenansicht.

Das UV/VIS-Spektrum von **3b** läßt sich qualitativ als ein bathochrom verschobenes Perylen-Spektrum interpretieren. Für die längstwellige Bande (L_a -Bande), die einem HOMO-LUMO-Übergang entsprechen dürfte, ist die Rotverschiebung zwar relativ gering (ca. 15 nm), reicht jedoch aus, **3b** eine kräftige orange Farbe zu verleihen.

Die Gegenwart des *anti*-Isomers **3b** mit Inversionszentrum wurde durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert^[12] (Abb. 1). Die Geometrie der 1,6-Methano[10]annulen-Molekülhälften weist gegenüber der von **6** keine ungewöhnlichen Veränderungen auf, was verständlich erscheint, da die Bildung der $C^5-C^{5'}$ - und $C^7-C^{7'}$ -Bindungen, sieht man von relativ schwachen nichtbindenden H-H-Wechselwirkungen ab, nahezu spannungsneutral ist. Der zentrale Sechsering in **3b** ist hinsichtlich der C-C-Bindungslängen dem in **1** auffallend angeglichen^[13], hat aber die Konformation eines flachen Sessels. Die durch die beiden [10]Annulen-Ringe in **3b** gelegten mittleren Ebenen zeigen einen auf die Geometrie von **6**^[14] zurückzuführenden Niveauunterschied (ca. 0.6 Å).

Bei der oxidativen Kupplung von **5** entsteht, wie inzwischen erkannt wurde, auch das *syn*-Isomer **3a** (*syn/anti*-Isomerenverhältnis 1:4). **3a** konnte sich anfänglich dem Nachweis entziehen, weil es bei der Chromatographie am Trägermaterial polymerisierte. Die Isolierung von **3a** wurde jetzt durch den überraschenden Befund ermöglicht, daß das Dibromid **4** bei der Reaktion mit $NiCl_2(PPh_3)_2$, Zink und Tetraethylammoniumiodid in Tetrahydrofuran^[15] (1 h bei 50°C) *syn*- und *anti*-Bishomoperylen (**4**:**3**) bildet. Das chromatographisch an Silicagel (Hexan) abgetrennte **3a** fällt nach Umkristallisation aus Ethanol in feinen, roten Kristallen an (Zers. ab 200°C; Ausb. 7%). **3b** wird auf diesem Wege in 18% Ausbeute gewonnen.

3a wurde hauptsächlich durch das ¹H-NMR-Spektrum identifiziert, denn dieses ist mit dem von **3b** bis auf die Resonanzsignale von H-4, H-4' bzw. H-8, H-8', die erwartungsgemäß weiter nach tieferem Feld verschoben sind (um 0.3 ppm), fast deckungsgleich (siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 9. April 1985 [Z 1255]

CAS-Registry-Nummern:

3a: 96412-62-3 / **3b**: 96479-48-0 / **4**: 5896-04-8 / **5**: 96412-63-4.

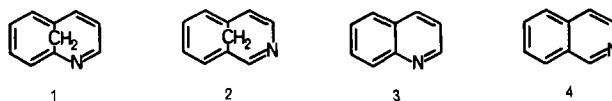
- [1] a) H. J. Keller, D. Nöthe, H. Pritzkow, D. Dehe, M. Werner, R. H. Harms, P. Koch, D. Schweitzer, *Chem. Scr.* 17 (1981) 101; b) V. Enkelmann, B. S. Morra, C. Kröhnke, G. Wegner, J. Heinze, *Chem. Phys.* 66 (1982) 303; c) D. Schweitzer, I. Hennig, K. Bender, H. Endres, H. J. Keller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120 (1985) 213; d) V. Enkelmann, K. Göckelmann, G. Wieners, M. Monkenbusch, *ibid.* 120 (1985) 195; siehe hierzu auch F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 227.
- [2] F. Graser, E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 1994, zit. Lit.: 1984, 483.
- [3] R. Iden, G. Seybold, A. Stange, H. Eilingsfeld, Bundesministerium für Forschung und Technologie, Forschungsbericht T84-164, BASF AG, Ludwigshafen, August 1984.
- [4] C. A. Coulson, G. S. Rushbrooke, *Proc. R. Soc. Edinburgh* 62A (1948) 350; Synthese eines als Polyperylen angesprochenen Produkts: M. Murakami, S. Yoshimura, *J. Chem. Soc. Commun.* 1984, 1649.
- [5] Übersicht: G. Wegner, *Angew. Chem.* 93 (1981) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 361.
- [6] a) E. Vogel, W. A. Böll, M. Biskup, *Tetrahedron Lett.* 1966, 1569; b) E. Vogel in: *Aromaticity*, Spec. Publ. Nr. 21, The Chemical Society, London 1967.
- [7] a) A. S. Kende, L. S. Liebeskind, D. M. Braitsch, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3375; b) M. Zembayashi, K. Tamao, J. Yoshida, M. Kumada, *ibid.* 1977, 4089; c) R. H. Mitchell, M. Chaudhary, T. W. Dingle, R. V. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7776, zit. Lit.
- [8] a) G. Wittig, G. Klar, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 704 (1967) 91; b) T. Kauffmann, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 1; c) W. Rutsch, A. Escher, M. Neuenschwander, *Chimia* 37 (1983) 160.

- [9] H. Günther: *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1983, S. 90.
- [10] J. Pinger, *Diplomarbeit*, Universität Köln 1983; weitere durch drei Kohlenstoffatome *peri*-überbrückte 1,6-Methano[10]annulene: K. Nakasuji, M. Katada, I. Murata, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2515.
- [11] H. Lardon, *Dissertation*, Universität Köln 1978.
- [12] Kristalldaten von **3b**: monoklin, Raumgruppe C2/c, $a=15.495(1)$, $b=4.504(1)$, $c=23.148(4)$ Å, $\beta=117.29(1)^\circ$, $Z=4$; 715 Reflexe, $R=0.051$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51405, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] Zur Molekülstruktur von Perylen siehe: A. Camerman, J. Trotter, *Proc. R. Soc. A* 279 (1964) 129.
- [14] R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 3146; siehe auch M. Dobler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1429.
- [15] a) M. Iyoda, M. Sakaitani, H. Otsuka, M. Oda, *Chem. Lett.* 1985, 127; b) M. Iyoda, K. Sato, M. Oda, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

3,8-Methanoaza[10]annulen (Homoisochinolin)

Von Werner Tückmantel, Gertraud Andree, Andreas Seidel, Hans Schmickler, Johann Lex, Elfi Kraka, Michael Haug, Dieter Cremer und Emanuel Vogel*

2,7-Methanoaza[10]annulen **1** und 3,8-Methanoaza[10]annulen **2**, die beiden vom Hückel-Aren 1,6-Methano[10]annulen formal abgeleiteten überbrückten Aza[10]annulene, können einerseits als 10π -Homologe von Pyridin, andererseits als Homochinolin bzw. Homoisochinolin aufgefaßt werden. Das schon 1978 beschriebene **1**^[1] wird diesen Charakterisierungen gerecht: Es ist eine stabile aromatische Verbindung, die in vielen Eigenschaften an Pyridin und Chinolin **3** erinnert. Von **2** kennt man zwar mehrere Derivate^[1a,2], doch schlugen bisher alle Versuche zur Synthese der Stammverbindung fehl. Die hierdurch genährte Vermutung, daß **2** weniger stabil ist als **1**, findet in der Theorie eine Stütze. Nach semiempirischen MNDOC- und ab-initio-Rechnungen^[3] hat **2** eine um 5 kcal/mol niedrigere Bildungsenthalpie als **1**, während Isochinolin **4** gegenüber Chinolin **3** nur geringfügig energetisch benachteiligt ist ($\Delta\Delta H_f^\circ = 1.1$ kcal/mol).



Uns gelang nun die Synthese von **2**. Die Isomere **1** und **2** sind einander recht ähnlich, weisen aber doch einige bemerkenswerte Unterschiede auf. Die Erwartung, **2** analog **1**^[1] erhalten zu können, trog. Erst ein unkonventioneller Weg über **10** als strategische Zwischenstufe führte zum Ziel (Schema 1).

Das gut zugängliche Pyridon-Derivat **6**^[4] liefert mit Butadienyltriphenylphosphoniumbromid **5**^[5] unter Einfluß von DBU in einer Folge von terminaler nucleophiler Addition und intramolekularer Wittig-Reaktion glatt den bicyclischen Ester **7** [Fp = 162–164°C (aus Benzol); Ausb. 65%]. Mit DIBAH ergibt **7** durch selektive Reduktion der

* Prof. Dr. E. Vogel, Dr. W. Tückmantel, G. Andree, A. Seidel, Dr. H. Schmickler, Dr. J. Lex, Dr. E. Kraka, M. Haug, Prof. Dr. D. Cremer
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41