

Kristallflächen durch einfache Benetzbarkeitsmessungen würde die Polaritätsrichtung des Kristalls und somit die absolute Konfiguration der Zuckermoleküle festlegen.

Der Benetzungswinkel zwischen einem Flüssigkeitstropfen und einer ebenen Festkörperoberfläche hängt von der Differenz zwischen den Kohäsionskräften in der Flüssigkeit und den Adhäsionskräften an die Festkörperoberfläche ab. Systematische Untersuchungen an einer Vielzahl von Oberflächen, darunter an Kristallen, monomolekularen Schichten und Polymeren, zeigten, daß der Benetzungswinkel in erster Linie von den funktionellen Gruppen, aus denen die Oberfläche aufgebaut ist, abhängt und daß polare Gruppen unterhalb der Oberfläche einen – allerdings nur geringen – Einfluß haben^[10–12].

Man durfte daher deutlich unterschiedliche Benetzungswinkel für die (010)- und (0 $\bar{1}$ 0)-Hemiederflächen der Alkylgluconamidkristalle erwarten. Wir bestimmten diese Benetzungswinkel für die drei Lösungsmittel Wasser, Glycerin und Glycol und nutzten dabei die Tatsache, daß sich die Kristalle leicht entlang der {010}-Fläche spalten und so saubere frische Oberflächen liefern.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 dargestellt. Die Benetzungswinkel lassen sich in zwei deutlich unterscheidbare Gruppen einteilen: die Werte zwischen 75 und 87° wurden an der (0 $\bar{1}$ 0)-Fläche, jene zwischen 44 und 56° an der gegenüberliegenden (010)-Fläche gemessen. Im Durchschnitt beträgt die Differenz zwischen den Benetzungswinkeln an den beiden gegenüberliegenden Flächen für die drei Lösungsmittel und die vier Verbindungen 32°.

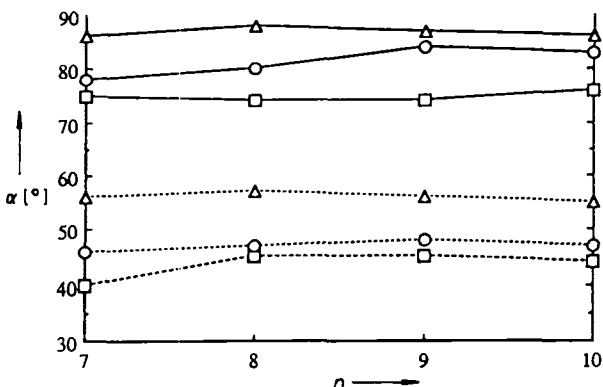


Abb. 2. Benetzungswinkel α für die {010}-Flächen von *N*-Alkyl-D-gluconamidkristallen ($n = 7-10$). Δ = Glycerin, \circ = Wasser, \square = Glycol. – = Benetzung der (0 $\bar{1}$ 0)-Fläche, — = Benetzung der (010)-Fläche.

Diese Resultate sollten mit denen von Benetzungswinkel-messungen an Modelloberflächen mit bekanntem hydrophilem oder hydrophobem Charakter^[13] verglichen werden. Als hydrophile Oberfläche verwendeten wir 1,9-Nonandiol, das in dicken Plättchen, in denen die Moleküle in Schichten angeordnet sind, kristallisiert. An beiden Hauptflächen der plättchenförmigen Kristalle weisen die Hydroxygruppen nach außen. Der Benetzungswinkel für Wasser betrug hier 44°, ein Wert ähnlich dem Durchschnittswert von 46° für die (010)-Fläche der Alkylgluconamide. Als Modell für eine hydrophobe Oberfläche stellten wir Langmuir-Blodgett-Filme eines Alkylgluconamids ($n = 18$) her, das eine multimolekulare Schicht des Z-Typs bildet^[14] und dessen exponierte Flächen daher hydrophob sind. Die durchschnittlichen Benetzungswinkel waren hier 95° für Glycerin, 82° für Glycol und 79° für Wasser, was mit den durchschnittlichen Benetzungswinkeln an der (0 $\bar{1}$ 0)-Fläche der Alkylgluconamidkristalle etwa übereinstimmt.

Alle diese Ergebnisse sind mit der Zuordnung des hydrophoben Charakters zur (0 $\bar{1}$ 0)- und des hydrophilen Charak-

ters zur (010)-Fläche völlig vereinbar. Als absolute Konfiguration der chiralen Gluconamidmoleküle folgt daraus, wie erwartet, die D-Konfiguration.

Damit gehören heute auch einfache Benetzbarkeitsmessungen zu der Vielzahl an Verfahren für die direkte Bestimmung der absoluten Konfiguration chiraler Moleküle in Kristallen. Wichtig an dem neuen Verfahren ist dabei nicht nur, daß man makroskopisches chemisches Verhalten unmittelbar mit der Molekülchiralität korrelieren kann; die Methode hat auch didaktischen Wert, insbesondere für Studenten der Organischen Chemie, die das übliche Verfahren der anomalen Röntgenbeugung allzu esoterisch finden.

Eingegangen am 7. Januar 1991 [Z. 4376]

CAS-Registry-Nummern:

N-Heptyl-D-gluconamid, 18375-60-5; *N*-Octyl-D-gluconamid, 18375-61-6; *N*-Nonyl-D-gluconamid, 5438-32-4; *N*-Decyl-D-gluconamid, 18375-62-7; Wasser, 7732-18-5; Glycerin, 56-81-5; Glycol, 107-21-1.

- [1] L. Pasteur, *Ann. Chim. Phys. Ser.* 324 (1848) 442.
- [2] J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel, *Nature* 168 (1951) 271.
- [3] J. Dunitz: *X-Ray Analysis and the Structure of Molecules*, Cornell University Press 1979, S. 129–148.
- [4] a) L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Top. Stereochem.* 16 (1986) 1–85; b) Z. Berkovitch-Yellin, L. Addadi, M. Idelson, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Nature* 296 (1982) 27–34; c) I. Weissbuch, L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, E. Gati, S. Weinstein, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6615–6621.
- [5] L. J. Shimon, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Nouv. J. Chim.* 10 (1986) 723–737.
- [6] M. Vaida, L. J. Shimon, Y. Weisinger-Lewin, F. Frolow, M. Lahav, L. Leiserowitz, R. K. McMullan, *Science* 241 (1988) 1475–1479.
- [7] I. C. Paul, D. Y. Curtin in G. R. Desiraju (Hrsg.): *Organic Solid State Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1987, S. 331–370.
- [8] D. M. Walba, H. A. Razavi, N. A. Clark, D. S. Parmar, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8686–8691.
- [9] a) V. Zabel, A. Müller-Fahrnow, R. Hilgenfeld, W. Saenger, B. Pfannemüller, V. Enkelmann, W. Welte, *Chem. Phys. Lipids* 39 (1986) 313–327; b) A. Müller-Fahrnow, R. Hilgenfeld, H. Hesse, W. Saenger, *Carbohydr. Res.* 176 (1988) 165–174.
- [10] W. A. Zisman in F. M. Fowkes (Hrsg.): *Contact Angles, Wettability and Adhesion (Adv. Chem. 43)* (1964) 1–51.
- [11] M. D. Wilson, G. S. Ferguson, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1244–1245.
- [12] R. Maoz, J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* 100 (1984) 465–496.
- [13] Auf der Grundlage einer Vielzahl von Benetzungswinkel-messungen an Polymeren, dünnen Filmen und Kristallen wurde eine Korrelation zwischen dem Benetzungswinkel und dem hydrophoben/hydrophilen Charakter der Oberfläche aufgestellt.
- [14] R. Popovitz-Biro, K. Hill, E. Shavit, D. J. Hung, M. Lahav, L. Leiserowitz, J. Sagiv, H. Hsiung, G. R. Meredith, H. Vanherzeele, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2498–2506.

[14]Annulenchinone mit Anthrachinon-Peripherie: „Isopyrenchinon“***

Von Emanuel Vogel*, Lutz Schmalstieg, Peter Henk, Oswald Wilmes, Johann Lex, Rolf Gleiter* und Michael Langer

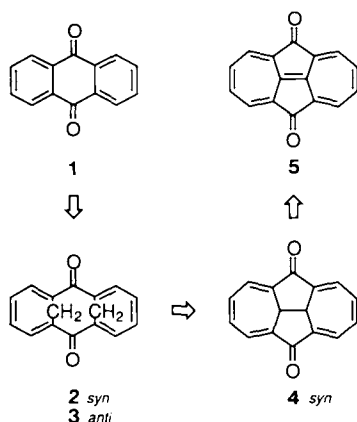
Professor Wolfram Grimme zum 60. Geburtstag gewidmet

Anthrachinon 1, das nur schwach chinoide, sehr stabile Oxidationsprodukt von Anthracen, ist der Grundkörper

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. L. Schmalstieg, Dr. P. Henk, Dr. O. Wilmes, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, W-5000 Köln 41
Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. M. Langer
Institut für Organische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.

technisch wichtiger Carbonyl-Farbstoffe und -Pigmente^[1]. Die Bedeutung von **1** für die Farbenchemie weckte unser Interesse an den [14]Annulenchinonen *syn*- und *anti*-Bis-homoanthrachinon **2** bzw. **3**, *syn*-1,6:8,13-Ethandiyliden-[14]annulen-7,14-dion **4** und „Isopyrenchinon“ (Azuleno[2,1,8-*ija*]azulen-5,10-dion) **5** (Schema 1), die mit **1** durch die Anthrachinon-Peripherie strukturell verknüpft sind, sich von diesem bezüglich des π -Elektronensystems zum Teil jedoch erheblich unterscheiden. Nachdem es bereits gelungen war, **2** und **3** zu synthetisieren und für **2** aufzuzeigen, daß sein Redoxverhalten dem von **1** ähnlich ist^[2], können wir nunmehr auch über die Präparierung von **5** berichten. Mit der Verfügbarkeit von **5** eröffnete sich zugleich ein Weg zu **4**.



Schema 1. Konzeptionelle Verknüpfung von **1** mit den [14]Annulenchinonen **2–5**.

Eine Chance, **5** zu gewinnen, bot die der Anthracen-Anthrachinon-Umwandlung^[1] nachempfundene Oxidation von Isopyren (Azuleno[2,1,8-*ija*]azulen) **6**. Dieser nichtbenzoidale (und nichtalternierende) aromatische Kohlenwasserstoff läßt sich als Resonanzhybrid beschreiben, in dem spektroskopischen und strukturellen Daten zufolge der Grenzstruktur **6** besonderes Gewicht zukommt^[3]. Isopyren ist daher in erster Näherung als ein überbrücktes [14]Annulen mit einer zentralen C=C-Einheit als Störung zu betrachten. Wie bereits dargelegt^[4], weist das höchste besetzte Orbital (HOMO) von **6** lediglich an C-5, C-10, C-10b und C-10c signifikante Orbitalkoeffizienten auf, so daß Elektrophile

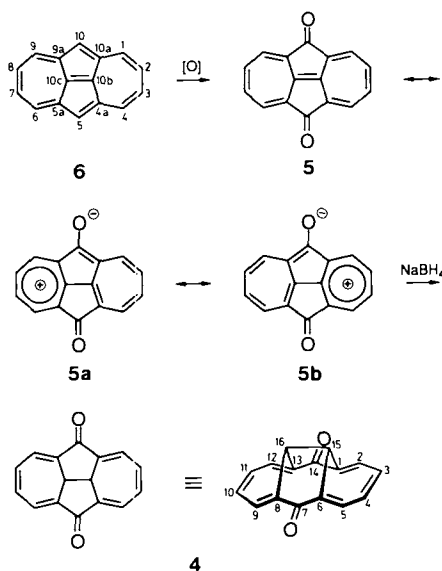
den Kohlenwasserstoff bevorzugt an diesen Positionen angreifen sollten.

Im Einklang mit der auf den HOMO-Orbitalkoeffizienten basierenden Aussage läßt sich das relativ reaktionsfähige **6** mit einer Reihe von Oxidationsmitteln in das gewünschte Isopyrenchinon **5** (5,10-Angriff) und/oder in 1,6:8,13-Ethandiyliden[14]annulen-Derivate (oxidative Addition an die C-10b–C-10c-Bindung)^[4] überführen, wobei es vom Agens und von den Reaktionsbedingungen abhängig ist, ob nur einer von beiden oder beide Wege beschriftet werden. Nach den bisherigen Beobachtungen ist **5** am besten zugänglich, wenn *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) als Oxidans verwendet^[5] und wie folgt verfahren wird: 100 mg (0.5 mmol) Isopyren **6** in 50 mL Ether werden bei 0 °C in Gegenwart von Natriumhydrogencarbonat als Puffer (840 mg) mit einer Lösung von acht Äquivalenten MCPBA in 20 mL Ether versetzt^[6]. Man rührt das Reaktionsgemisch 90 min bei dieser Temperatur, trägt es danach auf eine Kieselgelsäule auf^[7] und chromatographiert die Oxidationsprodukte mit Dichlormethan/Ethylacetat (1/1) als Eluens. Es werden zwei Fraktionen erhalten, zunächst eine braune und dann eine intensiv blaue^[8], von denen letztere das gesuchte Isopyrenchinon **5** enthält. Die Verbindung **5** fällt nach dreimaliger Kristallisation aus Dichlormethan/Ether (1/2) in schwarz-violetten Nadeln von kupferartigem Glanz an [keine Zersetzung bis 300 °C, Ausbeute 20%].

Isopyrenchinon **5** wurde durch NMR-, IR-, UV/VIS- und Massenspektren (Tabelle 1), Röntgenstrukturanalyse sowie Cyclovoltammetrie charakterisiert. Das ¹H-NMR-Spek-

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **4** und **5**.

4 : ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): δ = 4.06 (s, 2 H, H-15,16), 6.85 und 7.04 (AA'BB', 8 H, H-3,4,10,11 bzw. H-2,5,9,12, ³ J _{2,3} = 6.3, ⁴ J _{2,4} = 0.7, ⁵ J _{2,5} = 0.5, ³ J _{3,4} = 11.3 Hz); ¹³ C-NMR (75.5 MHz, CDCl ₃): δ = 39.57, 127.27, 135.13, 136.68, 189.38; MS (70 eV): <i>m/z</i> = 234 (<i>M</i> ⁺ , 8%), 206 (25), 178 (100); IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 1679 cm ⁻¹ (C=O); UV/VIS (Dioxan): λ_{max} [nm] (ϵ) = 222 (10 500), 262 (1800), 304 (30 400), 345 (9400), 464 (600), 626 (60).
5 : ¹ H-NMR (300 MHz, CDCl ₃): δ = 7.60 und 8.12 (AA'BB', 8 H, H-2,3,7,8 bzw. H-1,4,6,9, ³ J _{1,2} = 10.8, ⁴ J _{1,3} = 0.5, ⁵ J _{1,4} = 1.2, ³ J _{2,3} = 9.4 Hz); ¹³ C-NMR (75.5 MHz, CDCl ₃): δ = 131.88, 135.54, 136.87, 158.37, 180.05; MS (70 eV): <i>m/z</i> = 232 (<i>M</i> ⁺ , 72%), 204 (12), 176 (100); IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 1641, 1590, 1551 cm ⁻¹ (C=O und C=C); UV/VIS (CH ₂ Cl ₂): λ_{max} [nm] (ϵ) = 240 (37 000), 269 (5900), 359 (30 000), 387 (11 000), 410 (19 500), 570 (8500), 620 (52 000); ¹ H-NMR (300 MHz, CD ₂ Cl ₂ /CF ₃ COOH): δ = 8.35 und 8.66 (AA'BB', 8 H, H-2,3,7,8 bzw. H-1,4,6,9, ³ J _{1,2} = 10.66, ⁴ J _{1,3} = 0.50, ⁵ J _{1,4} = 1.00, ³ J _{2,3} = 9.52 Hz); ¹³ C-NMR (75.5 MHz, CD ₂ Cl ₂ /CF ₃ COOH): δ = 132.85, 136.99, 141.94, 157.38, 174.46; UV/VIS (96proz. H ₂ SO ₄): λ_{max} [nm] (ϵ) = 247 (35 000), 261 (38 000), 382 (18 300), 515 (11 200), 557 (33 000).



trum, das lediglich die Signale zweier äquivalenter AA'BB'-Systeme bei δ = 8.12 (H-1,4,6,9) und 7.60 (H-2,3,7,8) mit ³J_{1,2} = 10.8, ³J_{2,3} = 9.4, ⁴J_{1,3} = 0.5 und ⁵J_{1,4} = 1.2 Hz aufweist, entspricht zwar der angenommenen D_{2h}-Symmetrie der Verbindung, doch sind die chemischen Verschiebungen und die vicinalen Kopplungskonstanten nicht mit einem heptafulvenoiden Molekül gemäß **5** zu vereinbaren. Wären die Bindungsverhältnisse im Isopyrenchinon denen eines Heptafulvalens^[9] ähnlich, so müßten die ¹H-NMR-Signale trotz der Carbonylgruppen bei merklich höherem Feld auftreten, während man für die vicinalen Kopplungskonstanten – den Verhältnissen in Heptafulvalen-Referenzverbindungen^[10] nach zu schließen – eine starke Alternanz im Sinne von ³J_{2,3} > ³J_{1,2} erwarten sollte. Tatsächlich jedoch stellt man fest, daß im Falle von **5** ³J_{1,2} sogar etwas größer als ³J_{2,3} ist. Die gemessenen ¹H-NMR-Parameter werden verständlich, wenn man Isopyrenchinon als Resonanzhybrid auffaßt, zu dem die polaren Tropylium-Grenzstrukturen **5a** und **5b** mit relativ hohem Gewicht beitragen.

Die durch das ^1H -NMR-Spektrum nahegelegte Beschreibung von **5** als Resonanzhybrid mit Beteiligung der Tropylium-Grenzstrukturen **5a** und **5b** wird durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[11] untermauert (Abb. 1). Das Molekül ist im Kristall praktisch planar (maximale Abweichung von der mittleren Ebene: 0.027 Å) und weist innerhalb der Fehlergrenze D_{2h} -Symmetrie auf. Überzeugende Argumente zugunsten von **5a/5b** als Grenzstrukturen liefern hauptsächlich folgende Beobachtungen: 1) Die C-C-Bindungslängen in den Perimetersegmenten C-10a, C-1 bis C-4,

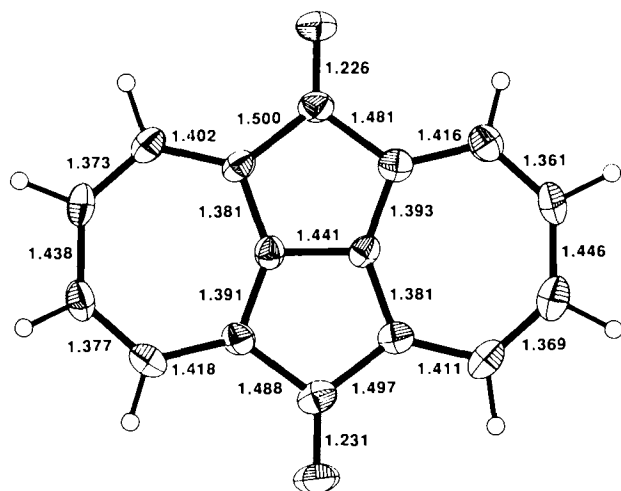


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Bindungslängen [Å]; Standardabweichung ca. 0.006 Å. Die Schwingungsellipsoide geben 40% Wahrscheinlichkeit wieder.

C-4a und C-5a, C-6 bis C-9, C-9a liegen annähernd innerhalb des Längenbereichs aromatischer C-C-Bindungen. Ihre Alternanz, die invers zu derjenigen ist, welche für die entsprechenden Bindungslängen in **2** und **4** festgestellt wurde, dürfte im wesentlichen auf Spannungseffekte zurückzuführen sein. 2) Die zentrale C-C-Bindung (1.441 Å) hat näherungsweise den Charakter einer $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ -Einfachbindung, wie es zu fordern ist, wenn in den Siebenring-Struktureinheiten ein partieller Bindungsausgleich stattgefunden hat. Da die Länge der zentralen C-C-Bindung in **6** nur 1.354 Å beträgt^[13c], kommt dem zweiten Befund besondere Aussagekraft zu.

Die durch die Tropylium-Grenzstrukturen implizierte tropoide Natur von **5** gibt sich chemisch darin zu erkennen, daß die Verbindung relativ stark basisch ist und analog Tropone^[12] mit Perchlorsäure in Dichlormethan ein stabiles Monohydroperschlorat bildet. Dieses in kristalliner Form isolierbare Salz [rot-violette Spieße (aus Dichlormethan); keine Zersetzung bis 300 °C] unterliegt in Lösung offenbar raschem Protonenaustausch, denn sein ^1H -NMR-Spektrum zeigt den gleichen Habitus wie das von **5** (AA'BB'-Systeme), doch sind sämtliche Signale um $\Delta\delta \approx 0.5$ nach tieferem Feld verschoben. Das UV/VIS-Spektrum von **5** in 96proz. Schwefelsäure weist Ähnlichkeit auf mit dem des Kohlenwasserstoffs **6** im gleichen Lösungsmittel, für den unter diesen Bedingungen eine Monoprotonierung in 5-/10-Stellung NMR-spektroskopisch gesichert ist^[13].

5 wird durch Zink/Acetanhydrid in Pyridin leicht zu 5,10-Diacetoxy-azuleno[2,1,8-ija]azulen [braun-schwarze Nadeln (Dichlormethan/Hexan); langsame Zersetzung oberhalb 180 °C; Ausbeute 50%] reduziert.

Die cyclovoltammetrische Untersuchung von **5** ergab, daß sich die Dicarbonylverbindung, wie für Chinone typisch, in zwei reversiblen Einelektronenübergängen über das Semi-

chinonradikalanion zum Dianion reduzieren läßt. Über die entsprechenden Reduktionspotentiale einschließlich derer von *p*-Benzochinon, **1**, **2** und **4** informiert Tabelle 2.

Tabelle 2. Vergleich der experimentell ermittelten Reduktionspotentiale von *p*-Benzochinon, **1**, **2**, **4** und **5** [a].

Verbindung	E_1 [V]	E_2 [V]	$E_2 - E_1$ [V]	$E_1 + E_2$ [V]	$\epsilon(\text{LUMO})$ [eV]	J_{LUMO} [eV]	Lit.
<i>p</i> -Benzochinon	-0.23	-1.15	-0.92	-1.38	-1.03	6.23	[2]
1	-0.64	-1.39	-0.75	-2.03	-0.62	5.05	[2]
2	-0.78	-1.01	-0.23	-1.79	-0.48	4.56	[2]
4	-0.32	-0.72	-0.40	-1.04	-0.95	4.65	
5	-0.46	-0.94	-0.48	-1.40	-0.76	4.40	

[a] Meßbedingungen: Dimethylformamid (DMF) als Solvens, nur bei **5** Dichlormethan, mit 0.1 M $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ unter Argon; Glaskohlenstoff-Arbeitsselektrode, Ag/AgCl-Referenzelektrode (**5**: Kalomelektrode) und Pt als Gegenelektrode. Scangeschwindigkeit 15 mV s⁻¹. Oxidationspotential für Ferrocen $E_{1/2} = 0.705$ V in DMF, 0.455 V unter den Bedingungen für **5**.

Das erste Reduktionspotential ist bei **4** und **5** deutlich weniger negativ als bei **1** und **2**. Auch das Dianion bildet sich bei **4** und **5** leichter als bei den Vergleichsverbindungen. Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß die E_1 -Werte der Chinone mit den nach der MINDO/3-Methode berechneten Energien ϵ der LUMOs korrelieren. Daß bei **2–5** die Differenz zwischen E_1 und E_2 kleiner als bei **1** ist, dürfte in erster Linie auf eine verminderte Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen im LUMO zurückzuführen sein (vgl. J_{LUMO} in Tabelle 2)^[14]. Dies läßt sich bei **2** und **4** durch eine erhöhte π/σ -Wechselwirkung^[2] und bei **5** durch eine erhöhte konjugative Wechselwirkung zwischen Kohlenwasserstoffgerüst und CO-Gruppen (**5a/5b**) verstehen.

Unter den chemischen Reaktionen von **5** verdient neben der schon erwähnten Protonierung und reduktiven Acetylierung vor allem die Reduktion mit Natriumborhydrid in Methanol/Dichlormethan Beachtung. Als Reaktionsprodukt entsteht hierbei – formal unter Absättigung der zentralen C=C-Bindung – die 10b,10c-Dihydroverbindung, das nicht mehr planare *syn*-1,6:8,13-Ethandiyliden[14]annulen-7,14-dion **4** [rote Rhomben (aus Aceton/Hexan); allmähliche Zersetzung ab 165 °C; Ausbeute 20%]; in konzentrierter Schwefelsäure gelöstes **4** wird durch Luftsauerstoff wieder zu **5** oxidiert. Mißt man bei **5** den Tropylium-Grenzstrukturen relativ hohes Gewicht bei, so liegt es nahe, den Primärschritt der beobachteten Hydrierung als nucleophile Addition eines Hydrid-Ions an C-10b (oder C-10c) zu interpretieren^[15]. Der Strukturbeweis für **4** gründet nicht nur auf den Spektren (Tabelle 1) und deren Analogie zu denen von **2**, sondern kann sich auch auf eine unabhängige Synthese dieses neuen [14]Annulenchinons stützen, die zusammen mit den struktur- und elektrochemischen Untersuchungen an **4** veröffentlicht werden sollen^[16].

Eingegangen am 27. September 1990 [Z 4208]

- [1] O. Bayer, *Methoden Org. Chem. Houben-Weyl* (4th Ed.) Band 7 3c, 1979; S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Quinonoid Compounds*, Part 1, 2, Wiley, London 1974; S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Quinonoid Compounds*, Part 1/2, Wiley, London 1988; H. Zollinger: *Color Chemistry*, VCH, Weinheim 1987.
- [2] E. Vogel, S. Böhm, A. Hedwig, B. O. Hergarten, J. Lex, J. Uschmann, R. Gleiter, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1001; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1000.
- [3] a) Synthese: H. Reel, E. Vogel, *Angew. Chem.* 84 (1972) 1064; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 1013; E. Vogel, H. Wieland, L. Schmalstieg, J. Lex, *ibid.* 96 (1984) 717 bzw. 23 (1984) 717; siehe auch K. Fujimori, N. Morita, M. Yasunami, T. Asao, K. Takase, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 781; b) Spektroskopie: K. Müllen, H. Reel, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973)

- 363; J. Koc, J. Michl, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3935; C. Batic, E. Heilbronner, E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **57** (1974) 2288; c) Molekülstruktur: siehe [3a], zweites Zitat.
- [4] E. Vogel, L. Schmalstieg, H.-J. Weyer, R. Gleiter, *Chem. Lett.* **1987**, 33.
- [5] Zur elektrophilen Hydroxylierung von Arenen mit Persäuren (Beispiele für nachfolgende Oxidation zu Chinonen) siehe R. Taylor: *Electrophilic Aromatic Substitutions*, Wiley, Chichester, England 1990, S. 327.
- [6] Die verwendete käufliche 80–85-proz. MCPBA wurde vor der Reaktion mit einem Phosphatpuffer (pH 7) gewaschen. Nach Trocknen bis zur Gewichtskonstanz im Ölpumpenvakuum betrug der Persäuregehalt 97–99%. Siehe hierzu N. N. Schwartz, J. H. Blumbers, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 1976.
- [7] Eine wäßrige Aufarbeitung ist zu vermeiden, da hierbei erhebliche Ausbeuteverluste bei **5** auftreten.
- [8] Aus der braunen Fraktion lassen sich nach Waschen mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und erneuter Chromatographie an Kieselgel folgende Nebenprodukte isolieren: 1) 16-*m*-Chlorbenzoyloxy-15-hydroxy-1,6:8,13-ethandiyliiden[14]annulen [orangefarbene Prismen (aus Dichlormethan Ether); Fp = 160–163 °C (Zers.); Ausbeute 2%]; 2) Azuleno[2,1,8-*ija*]azulen-3,5-dion [schwarze Nadeln (aus Dichlormethan-Pentan); Zersetzung ab 180 °C; Ausbeute 1%]; 3) Azuleno[2,1,8-*ija*]azulen-1,5-dion [schwarze Nadeln (aus Dichlormethan-Pentan); Zersetzung ab 200 °C; Ausbeute 5%].
- [9] W. M. Jones, C. L. Ennis, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 6391; R. Thomas, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28** (1972) 1800.
- [10] E. Vogel, B. Neumann, W. Klug, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1044; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1046.
- [11] **5**: C₁₆H₆O₂, keine Zersetzung bis 300 °C, Kristalle aus Dichlormethan, orthorhombisch, Raumgruppe *P*2₁2₁2₁, *Z* = 4, *a* = 3.854(1), *b* = 13.338(3), *c* = 20.015(5) Å, ρ_{calc} = 1.499 g cm⁻³, Intensitätsmessungen auf Enraf-Nonius-CAD-4-Vierkreisdiffraktometer [Raumtemperatur, λ_{Mo} = 0.71069 Å, θ_{max} (max.) = 27°]; Verfeinerung (C, O anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 627 Reflexen mit *F*_o > 4σ(*F*_o); *R* = 0.042; *R*_w = 0.042. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55355, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] K. M. Harmon, A. B. Harmon, T. T. Coburn, J. M. Fisk, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2567.
- [13] L. Schmalstieg, *Dissertation*, Universität Köln 1987.
- [14] P. Carsky, S. Hünig, D. Scheutzw, R. Zahradnik, *Tetrahedron* **25** (1969) 4781.
- [15] Beispiele für die Hydrierung von C-C-Doppelbindungen in Michael-Systemen mit komplexen Hydriden finden sich bei E. Schenker, *Angew. Chem.* **73** (1961) 81; H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *Tetrahedron* **35** (1979) 567.
- [16] Auf die deutlichen Unterschiede im Redoxverhalten von **2** und **4** als Folge eines stärker eingeebneten Perimeters bei **4** sei hier bereits hingewiesen.

σ-Homoacenaphthylen und π-Homoacenaphthen**

Von Roland Arnz, José Walkimar de M. Carneiro, Wolfgang Klug, Hans Schmickler, Emanuel Vogel*, Rolf Breuckmann und Frank-Gerrit Klärner*

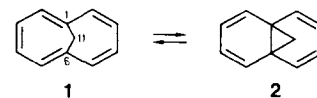
Professor Wolfgang R. Roth zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Untersuchungen über das Cycloheptatrien-Norcaradien-Strukturproblem stießen wir vor mehr als 25 Jahren auf das 10π-Elektronen-Hückel-System 1,6-Methano[10]annulen **1**^[1]. Seitdem wurde nahezu das gesamte physikalische Rüstzeug des Organikers aufgeboren^[2], um näheren Einblick in die subtilen Bindungsverhältnisse in diesem als aromatisches Benzolhomologes zu betrachtenden Kohlenwasserstoff zu gewinnen. Spektroskopische und strukturelle

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. R. Arnz, J. W. de M. Carneiro, Dr. W. Klug, Dr. H. Schmickler
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, W-5000 Köln 41
Prof. Dr. F.-G. Klärner, R. Breuckmann
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 10 21 48, W-4630 Bochum 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert. J. W. de M. Carneiro dankt der brasilianischen Regierung für ein Stipendium des Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

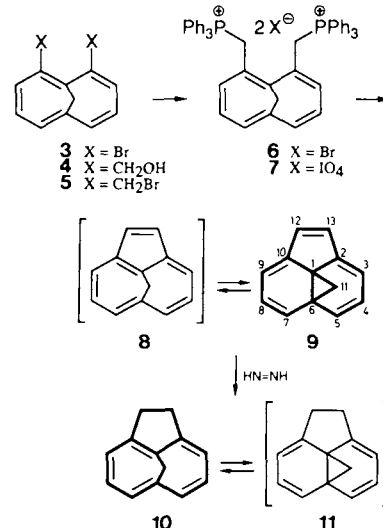
mische Befunde bekräftigen die auf Modellbetrachtungen gestützte Annahme, daß Homokonjugation über die Kohlenstoffatome 1 und 6 zur elektronischen Stabilität des Moleküls signifikant beiträgt^[2c]. Es hat daher eine gewisse Berechtigung, **1** alternativ als „π-Homonaphthalin“^[3] zu bezeichnen.



Nach ab-initio-Rechnungen^[4] ist **1** hinsichtlich der freien Energie gegenüber seinem olefinischen „Bisnorcaradien“-Valenztautomer **2** um nur 4.5 kcal mol⁻¹ begünstigt^[4a] – ein Wert, der dem für die Tautomerie Cycloheptatrien ⇌ Norcaradien^[5] nahezu entspricht. Die hierdurch geweckte Erwartung, daß das postulierte Aren-Olefin-Gleichgewicht **1** ⇌ **2**^[6] auf Acceptorsubstituenten am Methylen-Kohlenstoffatom^[7] in ähnlicher Weise anspricht wie das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht, konnte vor einigen Jahren eindrucksvoll bestätigt werden: 1,6-Methano[10]annulen-11,11-dicarbonitril^[8] liegt analog Cycloheptatrien-7,7-dicarbonitril^[9] ausschließlich als Norcaradien-Valenztautomer (> 99%) vor.

In der Absicht, die Grenzen der Existenzfähigkeit von 1,6-Methano[10]annulen zu ermitteln, wurde nun untersucht, wie sich die Einführung einer *peri*-CH₂-CH₂- oder -CH=CH-Brücke auf das Gleichgewicht **1** ⇌ **2** auswirkt. Kraftfeldrechnungen (MM2 ERW)^[10] führten zu dem Ergebnis, daß eine *peri*-CH₂-CH₂-Brücke den Enthalpie-Unterschied zwischen 1,6-Methano[10]annulen- und Norcaradien-Valenztautomer nahezu unberührt läßt, während eine *peri*-CH=CH-Brücke diese Energiedifferenz um nicht weniger als 10 kcal mol⁻¹ im Sinne einer Stabilisierung des Norcaradien-Valenztautomers verändert. Anders als eine *peri*-CH₂-CH₂- sollte eine *peri*-CH=CH-Brücke daher das Gleichgewicht weit auf die Seite der Norcaradien-Form verschieben.

Im Einklang mit diesen Rechnungen stellten wir jetzt fest, daß 2,10-Etheno-1,6-methano[10]annulen **8** hauptsächlich als das Norcaradien-Valenztautomer **9** – hier als σ-Homoacenaphthylen bezeichnet – existiert, 2,10-Ethano-1,6-



Schema 1. **3** → **4**: *n*BuLi/Hexan, Ether, –40 °C → –10 °C, danach CH₂O, 1 h Rückfluß, 70%; **4** → **5**: PBr₃/Benzol, 0 °C, dann 1 h 65 °C, 75%; **5** → **6**: PPh₃, Dimethylformamid, 3 h 100 °C, 95%; **6** → **7**: NaIO₄, H₂O, 10 °C, 80%; **7** → **8**: NaNH₂/NH₃, –40 °C, dann 3 h NH₃-Rückfluß, 41%. Wichtige physikalische Daten von **4**–**7**, **9** und **10** sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.