

- 363; J. Kok, J. Michl, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3935; C. Bacht, 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 Ölumpenvakuum betrug der Persäuregehalt 97–99%. Siehe hierzu N. N. Schwartz, J. H. Blumbergs, *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-ethandiylen[14]annulen [orangefarbene Prismen (aus Dichlormethan/Ether);  $F_p = 160$ –163 °C (Zers.); Ausbeute 2%]. 2) Azuleno[2,1,8-*ij*]azulen-3,5-dion [schwarze Nadeln (aus Dichlormethan/Pentan); Zersetzung ab 180 °C; Ausbeute 1%]. 3) Azuleno[2,1,8-*ij*]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**:  $C_{16}H_8O_2$ , keine Zersetzung bis 300 °C, Kristalle aus Dichlormethan, orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 3.854(1)$  Å,  $b = 13.338(3)$  Å,  $c = 20.015(5)$  Å,  $q_{\text{rec}} = 1.499 \text{ g cm}^{-3}$ , Intensitätsmessungen auf Enraf-Nonius-CAD-4-Vierkreisdiffraktometer [Raumtemperatur,  $\lambda_{\text{Mo}} = 0.71069$  Å,  $\theta_{\text{rec}}$  (max.) = 27 °]; Verfeinerung (C, O anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 627 Reflexen mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ ;  $R = 0.042$ ;  $R_s = 0.042$ . 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. Harnon, 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. Hüning, D. Scheutzow, R. Zahradník, *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 eingebneten 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  $10\pi$ -Elektronen-Hückel-System 1,6-Methano[10]-annulen **1**<sup>[1]</sup>. Seitdem wurde nahezu das gesamte physikalische Rüstzeug des Organikers aufgeboten<sup>[2]</sup>, um näheren Einblick in die subtilen Bindungsverhältnisse in diesem als aromatisches Benzolhomologes zu betrachtenden Kohlenwasserstoff zu gewinnen. Spektroskopische und strukturche-

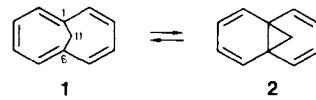
[\*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. R. Arnz, J. W. de M. Carneiro, Dr. W. Klug, Dr. H. Schmickler

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).

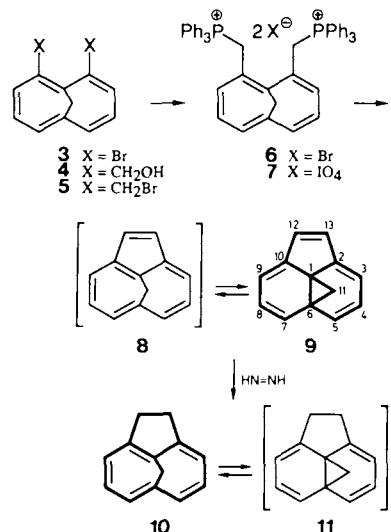
mische Befunde bekräftigen die auf Modellbetrachtungen gestützte Annahme, daß Homokonjugation über die Kohlenstoffatome 1 und 6 zur elektronischen Stabilität des Moleküls signifikant beiträgt<sup>[2e]</sup>. Es hat daher eine gewisse Berechtigung, **1** alternativ als „ $\pi$ -Homonaphthalin“<sup>[3]</sup> zu bezeichnen.



Nach ab-initio-Rechnungen<sup>[4]</sup> ist **1** hinsichtlich der freien Energie gegenüber seinem olefinischen „Bisnorcaradien“-Valenztautomer **2** um nur  $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  begünstigt<sup>[4a]</sup> – ein Wert, der dem für die Tautomerie Cycloheptatrien  $\rightleftharpoons$  Norcaradien<sup>[5]</sup> nahezu entspricht. Die hierdurch geweckte Erwartung, daß das postulierte Aren-Olefin-Gleichgewicht **1**  $\rightleftharpoons$  **2**<sup>[6]</sup> auf Acceptor-substituenten am Methylen-Kohlenstoffatom<sup>[7]</sup> in ähnlicher Weise anspricht wie das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht, konnte vor einigen Jahren eindrucksvoll bestätigt werden: 1,6-Methano[10]-annulen-11,11-dicarbonitril<sup>[8]</sup> liegt analog Cycloheptatrien-7,7-dicarbonitril<sup>[9]</sup> 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*-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- oder -CH=CH-Brücke auf das Gleichgewicht **1**  $\rightleftharpoons$  **2** auswirkt. Kraftfeldrechnungen (MM2 ERW)<sup>[10]</sup> führten zu dem Ergebnis, daß eine *peri*-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-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  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  im Sinne einer Stabilisierung des Norcaradien-Valenztautomers verändert. Anders als eine *peri*-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- sollte eine *peri*-CH=CH-Brücke daher das Gleichgewicht weit auf die Seite der Norcaradien-Form verschieben.

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

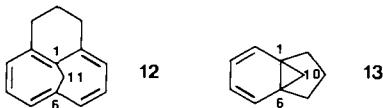


Schema 1. **3**  $\rightarrow$  **4**: *n*BuLi-Hexan, Ether,  $-40$  °C  $\rightarrow$  **10**, C, danach  $\text{CH}_2\text{O}$ , 1 h Rückfluß, 70%; **4**  $\rightarrow$  **5**:  $\text{PBr}_3$ , Benzol, 0 C, dann 1 h 65 C, 75%; **5**  $\rightarrow$  **6**:  $\text{PPh}_3$ , Dimethylformamid, 3 h 100 C, 95%; **6**  $\rightarrow$  **7**:  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 C, 80%; **7**  $\rightarrow$  **8/9**:  $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$ ,  $-40$  C, dann 3 h  $\text{NH}_3$ , Rückfluß, 41%. Wichtige physikalische Daten von **4**–**7**, **9** und **10** sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

methano[10]annulen **10** dagegen praktisch nur als [10]Annulen-Valenztautomer („ $\pi$ -Homoacenaphthen“) vorliegt.

Unter den denkbaren Zugängen zu **8/9** versprach die Periodat-Oxidation des vom Diphosphonium-Salz **6** abgeleiteten resonanzstabilisierten Diylids, die der Bestmannschen Acenaphthylen-Synthese<sup>[11]</sup> nachempfunden ist, am besten Erfolg, da die Reaktionsbedingungen der vermuteten thermischen Instabilität des Produktes (Tendenz zur Norcaradien-„Walk“-Umlagerung) in hohem Maße Rechnung tragen. Ausgehend vom leicht verfügbaren 2,10-Dibrom-1,6-methano[10]annulen **3**<sup>[12]</sup> gelangte man auf konventionellem Weg über das 2,10-Bis(hydroxymethyl)-1,6-methano[10]annulen **4** und das entsprechende Dibromid **5** als isolierte Zwischenstufen zum Diphosphoniumbromid **6** (Schema 1). Das Diperiodat **7** schied sich spontan als mikrokristalline gelbe Verbindung ab, wenn **6**, gelöst in heißem Wasser, in eine kalte gesättigte wäßrige Lösung von Natriumperiodat eingetragen wurde. Um die intramolekulare C=C-Bindungsbildung zu **8/9** herbeizuführen, behandelte man **7** mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak unter Bedingungen, wie sie für ähnliche Fälle beschrieben sind<sup>[11]</sup>. Nachdem die Reaktionsmischung mit Pentan versetzt worden war, wurde das Produkt bei ca. 0 °C auf herkömmliche Weise aufgearbeitet und schließlich im Hochvakuum destilliert ( $4 \times 10^{-5}$  Torr, Badtemperatur 0 °C, Auffanggefäß auf  $-78$  °C gekühlt). Dabei fiel **8/9** als gelborangefarbener kristalliner Feststoff an ( $F_p \approx 5$  °C; Ausb. 41 %).

Die Lage der Gleichgewichte **8**  $\rightleftharpoons$  **9** sowie **10**  $\rightleftharpoons$  **11** (siehe später) ergibt sich aus NMR-spektroskopischen Vergleichen, bei denen außer **I** die Verbindungen 2,10-Propano-1,6-methano[10]annulen **12**<sup>[13]</sup> und Tricyclo[4.3.1.0<sup>1,6</sup>]deca-2,4-dien **13**<sup>[14]</sup> als Referenzverbindungen für das [10]Annulen- bzw. Norcaradien-Valenztautomer dienen.



Auf das ausschließliche Vorliegen von **9** deutet bereits das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum hin, denn die Signale der vinylischen Protonen H-3 bis H-5 und H-7 bis H-9 erscheinen bei relativ hohem Feld ( $\Delta\delta = 1.2$  (Mittelwert), bezogen auf **12**), und die vicinalen Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> und <sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> stimmen vorzüglich mit den entsprechenden Kopplungen in Cyclohexa-1,3-dienen überein. Noch überzeugender wird die Präsenz von **9** durch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (Abb. 1), das erfahrungsgemäß auf einen  $\sigma/\pi$ -Bindungswechsel bei Valenztautomeren besonders empfindlich anspricht, angezeigt. Man findet, daß **9** nicht nur in bezug auf die Lage der Signale von C-1 und C-6 gut mit **13** vergleichbar ist, sondern auch für C-11 eine <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstante aufweist, die für Cyclopropan-C-Atome typisch ist (160–170 Hz) (Tabelle 1).

$\sigma$ -Homoacenaphthylen **9** wird durch Diimin, generiert aus dem Kaliumsalz der Azodicarbonsäure mit Essigsäure in

Tabelle 1. Ausgewählte <sup>13</sup>C-NMR-Daten von **12**, **10**, **9** (75.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ ) und **13** [14] (22.6 MHz,  $CCl_4/CDCl_3$ ); Kopplungen in Hz.

	<b>12</b>	<b>10</b>	<b>9</b>	<b>13</b>
$\delta$ (C1) [a]	117.17	115.41	51.14	37.70
$\delta$ (C6) [a]	114.32	109.53	39.58	
$\delta$ (C11)	34.50	31.85	16.71	15.40 [b]
<sup>1</sup> J(C11,H)	141.5	146.2	167.3	161.0 [b]

[a] Zuordnung nicht gesichert. [b] Für C-10.

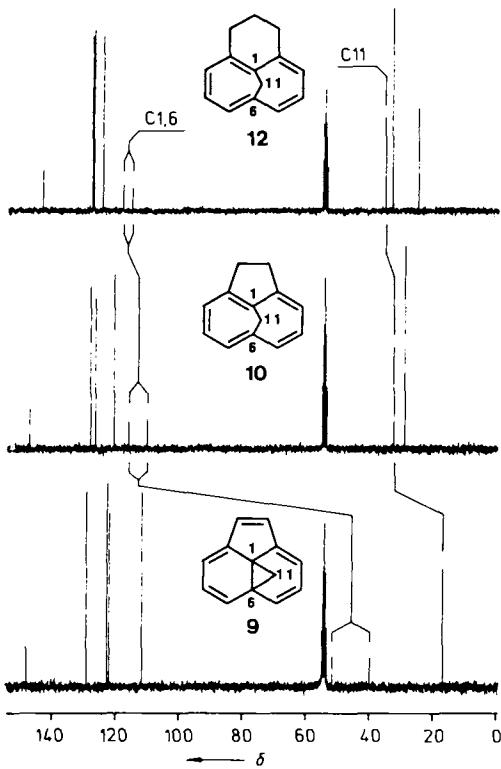


Abb. 1. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **12**, **10** und **9** (75.5 MHz,  $CD_2Cl_2$ ).

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten von **4**, **7**, **9**, **10** und **12**.

<b>4</b> [19]: $F_p = 128$ –129 °C (aus Methanol); <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$ ): $\delta = 7.47$ (d, 2 H, $J = 8.7$ Hz), 7.19 (d, 2 H, $J = 9.4$ Hz), 7.09 (dd, 2 H), 4.98 (d, 2 H, $J = 13.3$ Hz), 4.86 (d, 2 H), 4.82 (s, 2 H), $\sim 0.60$ (s, 2 H); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3212$ , 3042, 2948, 1209, 1183, 1099, 1058, 1014, 961, 785 cm <sup>-1</sup> ; UV/VIS ( $CH_3OH$ ): $\lambda_{max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 262 (65400), 311 (8100), 377 (220)
<b>5</b> : $F_p = 121$ °C (aus Benzol); <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$ ): $\delta = 7.48$ (d, 2 H, $J = 8.9$ Hz), 7.35 (d, 2 H, $J = 9.5$ Hz), 7.18 (dd, 2 H), 5.12 (d, 2 H, $J = 11.0$ Hz), 5.08 (d, 2 H), 0.56 (s, 2 H); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3044$ , 2952, 1465, 1447, 1333, 1284, 1221, 1199, 1138, 782 cm <sup>-1</sup> ; UV/VIS ( $CH_3OH$ ): $\lambda_{max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 262 (61200), 312 (7600), 376 (210)
<b>6</b> : $F_p = 163$ –165 °C (aus Wasser); <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, $CD_2Cl_2$ ): $\delta = 7.71$ (m, 18 H), 7.60 (m, 12 H), 7.26 (d, 2 H, $J = 7.3$ Hz), 6.85 (d, 2 H, $J = 9.6$ Hz), 6.73 (dd, 2 H), 5.74 (dd, 2 H, $J(H,H) = 16.0$ , $J(P,H) = 16.4$ Hz), 5.68 (dd, 2 H), 0.97 (s, 2 H); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3040$ , 1613, 1586, 1438, 1110, 995, 794, 743, 727, 689 cm <sup>-1</sup> ; UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ): $\lambda_{max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 228 (54200), 270 (35000), 329 (7800)
<b>7</b> : $F_p = 109$ °C (Zers.); <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, $CD_2Cl_2$ ): $\delta = 7.77$ (m, 6 H), 7.57 (m, 24 H), 7.31 (d, 2 H, $J = 7.5$ Hz), 6.78 (d, 2 H, $J = 9.6$ Hz), 6.74 (dd, 2 H), 5.32 (dd, 2 H, $J(H,H) = 16.0$ , $J(P,H) = 16.4$ Hz), 5.21 (dd, 2 H), 0.91 (s, 2 H); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3049$ , 1584, 1481, 1436, 1107, 994, 841, 739, 725, 685 cm <sup>-1</sup> ; UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ): $\lambda_{max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 228 (65900), 270 (37100), 329 (8600)
<b>9</b> : $F_p \approx 5$ °C; <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, $CD_2Cl_2$ ): $\delta = 6.29$ (s, 2 H, $J = 5.1$ Hz), 6.00 (dd, 2 H, 5.99 (d, 2 H, $J = 9.2$ Hz), 5.79 (d, 2 H, $J = 6.0$ Hz), 0.94 (s, 2 H); <sup>13</sup> C-NMR (75.5 MHz, $CD_2Cl_2$ ): $\delta = 147.73$ , 128.92, 122.46, 121.76, 111.42, 51.14, 39.58, 16.71 ( $J(C11,H) = 167.3$ Hz); MS (70 eV): $m/z = 166$ ( $M^+$ , 40%), 165 ( $M^+ - H$ , 100%); UV/VIS (Pentan): $\lambda_{max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 273 (7250), 332 (710) sh, 406 (1260) (Extinktionen mit einem Fehler von ca. 15%)
<b>10</b> : $F_p = 38$ °C (aus Methanol); <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, $CD_2Cl_2$ ): $\delta = 7.00$ (d, 2 H, $J = 9.4$ Hz), 6.83 (dd, 2 H, 6.58 (d, 2 H, $J = 8.7$ Hz), 3.40 (m, 2 H), 2.75 (m, 2 H), 0.36 (s, 2 H); <sup>13</sup> C-NMR (75.5 MHz, $CD_2Cl_2$ ): $\delta = 146.74$ , 127.39, 125.83, 119.94, 115.41, 109.53, 31.85 ( $J(C11,H) = 146.2$ Hz), 28.38; MS (70 eV): $m/z = 168$ ( $M^+$ , 57%), 167 ( $M^+ - H$ , 61%), 153 ( $M^+ - CH_2 - H$ , 100%); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3037$ , 2934, 2848, 1509, 1436, 1226, 894, 860, 765 cm <sup>-1</sup> ; UV/VIS (Cyclohexan): $\lambda_{max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 255 (30200), 310 (5250), 390 (620)
<b>12</b> : $F_p = 40$ –41 °C (aus Methanol); <sup>1</sup> H-NMR (300 MHz, $CD_2Cl_2$ ): $\delta = 7.28$ (d, 2 H, $J = 8.9$ Hz), 7.00 (dd, 2 H), 6.91 (d, 2 H, $J = 9.0$ Hz), 3.25 (m, 2 H), 2.45 (m, 2 H), 2.34 (m, 1 H), 2.12 (m, 1 H), $\sim 0.42$ (s, 2 H); <sup>13</sup> C-NMR (75.5 MHz, $CD_2Cl_2$ ): $\delta = 142.69$ , 126.96, 126.49, 123.61, 117.17, 114.32, 34.50 ( $J(C11,H) = 141.5$ Hz), 32.34, 24.20; MS (70 eV): $m/z = 182$ ( $M^+$ , 42%), 167 ( $M^+ - CH_2 - H$ , 100%), 152 ( $M^+ - 2CH_2 - 2H$ , 53%); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3037$ , 2941, 2826, 1447, 1423, 1412, 1248, 867, 774 cm <sup>-1</sup> ; UV/VIS (Cyclohexan): $\lambda_{max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) = 258 (56800), 313 (6600), 393 (428) sh, 398 (450), 410 (328) sh

Dichlormethan, selektiv zur 12,13-Dihydroverbindung hydriert, die nach Chromatographie an Kieselgel in gelblichen Kristallen erhalten wird [Fp = 38 °C (aus Methanol); Ausb. 30%]. Das Produkt erwies sich als nahezu einheitliches  $\pi$ -Homoacenaphthen **10**, was bedeutet, daß die Hydrierung von **9** unter Absättigung der *peri*-Doppelbindung mit einer vollständigen Umlenkung des Bisnorcaradien-1,6-Methano[10]annulen-Gleichgewichts verbunden ist. Die drastische Gleichgewichtsverschiebung gibt sich in charakteristischen Änderungen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, insbesondere in der Tieffeldverschiebung der Signale von H-3,4,5,7,8,9 um  $\Delta\delta = 0.88$  (Mittelwert) und der annähernden Angleichung von  $^3J_{3,4}$  und  $^3J_{4,5}$  zu erkennen, manifestiert sich jedoch am eindrucksvollsten in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der beiden Verbindungen (Tabelle 1). Wie aus Abbildung 1 zu ersehen ist, werden die Signale von C-1,6 und C-11 beim Übergang von **9** nach **10** so stark zu tiefem Feld verschoben, daß sie nunmehr fast mit den entsprechenden Signalen von **12**, das als optimale [10]Annulen-Referenzverbindung für **10** betrachtet werden kann, zusammenfallen. Wichtige physikalische Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Der Unterschied zwischen **9** und **10** im Strukturtyp<sup>[15]</sup> spiegelt sich auch im chemischen Verhalten der beiden Verbindungen, vor allem hinsichtlich der Neigung, bei der Thermolyse die „Norcaradien-, „Walk“-Umlagerung<sup>[16]</sup> einzugehen, wider. Die durch den homolytischen Bruch der Cyclopropanbindung C-6-C-11<sup>[17]</sup> eingeleitete „Walk“-Umlagerung von **9** findet bereits bei 120 °C [ $\Delta G^\ddagger$  ( $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch ermittelt) = 33.0 kcal mol<sup>-1</sup> in Benzol] statt, während die entsprechende Isomerisierung von **10** Temperaturen um 250 °C [ $E_A = 41.7 \pm 0.5$  kcal mol<sup>-1</sup>, lg A = 14.3 ± 0.2 (Gasphase)] erfordert. Eine Erhöhung der Aktivierungsbarriere der Umlagerung bei **10** entspricht der Erwartung, da hier der Wanderung der CH<sub>2</sub>-Brücke die endotherme Bildung des Bisnorcaradiens **11** vorgelagert ist<sup>[18]</sup>.

Ein eingegangen am 27. September 1990 [Z 4209]

- [1] E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* 76 (1964) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 228; E. Vogel, *Spec. Publ. Chem. Soc.* 21 (1967) 113; *Pure Appl. Chem.* 20 (1969) 237.
- [2] a) Röntgenstrukturanalysen: M. Dobler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1429; R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 146; T. Pilati, M. Simonetta, *ibid.* 32 (1976) 1912; b)  $^1\text{H}$ -NMR: H. Günther, *Z. Naturforsch. B* 20 (1965) 948; c)  $^{13}\text{C}$ -NMR: H. Günther, H. Schmidkler, H. Königshofen, K. Recker, E. Vogel, *Angew. Chem.* 85 (1973) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 243; A. V. Kemp-Jones, A. J. Jones, M. Sakai, C. P. Beaman, S. Masamune, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 767; d) ESR: F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll, E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1494; e) UV VIS: H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel, J.-P. Weber, *ibid.* 49 (1966) 2017; f) Photoelektronenspektrum: R. Boschi, W. Schmidt, J.-C. Gfeller, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4107; g) Dipolmoment: W. Bremser, H. T. Gründel, E. Heilbronner, E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 84; h) Bindungsenthalpie: W. Bremser, R. Hagen, E. Heilbronner, E. Vogel, *ibid.* 52 (1969) 418; W. R. Roth, M. Böhm, H.-W. Lennartz, E. Vogel, *Angew. Chem.* 93 (1983) 1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1007.
- [3] Zur  $\sigma, \pi$ -Nomenklatur siehe Fußnote (1) in H. W. Whitlock, Jr., P. E. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3837.
- [4] a) D. Cremer, B. Dick, *Angew. Chem.* 94 (1982) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 865; b) L. Farnell, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7650; c) R. C. Haddon, K. Raghavachari, *ibid.* 107 (1985) 289.
- [5] M. B. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7791; H. Frauenrath, M. Kapon, M. B. Rubin, *Isr. J. Chem.* 29 (1989) 307.
- [6] H. Günther, H. Schmidkler, W. Bremser, F. A. Straube, E. Vogel, *Angew. Chem.* 85 (1973) 585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 570; H. Günther, H. Schmidkler, *Pure Appl. Chem.* 44 (1975) 807.
- [7] R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2907; H. Günther, *ibid.* 1970, 5173.
- [8] E. Vogel, T. Scholl, J. Lex, G. Hohlneicher, *Angew. Chem.* 94 (1982) 878; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 869; R. Bianchi, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. Sect. C* 39 (1983) 378.
- [9] E. Ciganek, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 652; *ibid.* 89 (1967) 1454; C. J. Fritchie, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 27.
- [10] W. R. Roth, O. Adamczak, F. Bauer, H.-W. Lennartz, unveröffentlicht (wir danken Herrn Prof. Roth für die Überlassung des Programms). Auch nach AM 1-Rechnungen ist das Bisnorcaradien **9** stabiler als das valenztautomere [10]Annulen **8** (mit  $C_s$ -Symmetrie), während für **10** eine höhere Stabilität als für **11** ermittelt wird; zur Methode siehe M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- [11] H. J. Bestmann, R. Armsen, H. Wagner, *Chem. Ber.* 102 (1969) 2259.
- [12] E. Vogel, W. A. Böll, M. Biskup, *Tetrahedron Lett.* 1966, 1569.
- [13] **12** (Tabelle 2) wurde durch Reduktion von 2,10-(1-Oxopropano)-1,6-methano[10]annulen [K. Nakasui, M. Katada, I. Murata, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2515; R. Nendlein, H. Zeiner, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3353] mit LiAlH<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub>, gewonnen, J. Pinger, *Diplomarbeit*, Universität Köln 1983.
- [14] E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer, H. Günther, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 759 (1972) 1; H. Schmidkler, *Dissertation*, Universität Köln 1974.
- [15] Nach einer Röntgenstrukturanalyse liegt **10** auch im Kristall als [10]Annulen-Valenztautomer vor. Die Analyse macht darüber hinaus deutlich, daß die aus Modellen von **10** zu folgernde Deformation des Annulenrings und Reduzierung des C1-C6-Abstands den geometrischen Gegebenheiten des Moleküls entsprechen (C1-C6: 2.121 Å im Vergleich zu 2.235 Å in **1**). Im übrigen stellt man bei **10** eine durch die *peri*-Brücke hervorgerufene Unsymmetrie in den Längen der C-C-Bindungen sowohl in der CH<sub>2</sub>-Brücke (Verkürzung von C1-C11 auf 1.45 Å und Verlängerung von C6-C11 auf 1.51 Å bezogen auf die C1-C11 C6-C11-Bindungslänge von 1.485 Å in **1**) als auch im Annulenring fest; geringfügige Abweichungen von der erwarteten  $C_s$ -Symmetrie des Moleküls dürfen auf Packungseffekte zurückzuführen sein (nach Untersuchungen mit *J. Lex*). Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55354, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [16] Übersicht: F.-G. Klärner, *Top. Stereochem.* 15 (1984) 1.
- [17] Ausführliche Diskussion der „Walk“-Umlagerungen von **9** und **10**: R. Arnz, *Dissertation*, Universität Köln 1989.
- [18] Außer dem erwähnten Enthalpie-Effekt ist für den Reaktivitätsunterschied von **9** und **10** der noch unbekannte Einfluß der *peri*-Doppelbindung auf die Dissoziationsenergie der C6-C11-Bindung in **9** zu berücksichtigen. Anders als bei **9** findet bei **10** auch die durch Bruch der C1-C11-Bindung eingeleitete „Walk“-Umlagerung statt [ $E_A = 43.5 \pm 1.9$  kcal mol<sup>-1</sup>; lg A = 14.4 ± 0.8 (Gasphase)].
- [19] Alternative Synthese von **4**: H. Klenk, W.-D. Stohrer, F. Effenberger, *Chem. Ber.* 109 (1976) 777.

## Chemoenzymatische Synthesen von D- $\omega$ -Ureidoaminosäuren \*\*

Von Karlheinz Drauz\*, Matthias Kottenthalhahn, Kyriakos Makryaleas, Herbert Klenk und Michael Bernd Professor Heinz A. Staab zum 65. Geburtstag gewidmet

Aminosäuren der D-Reihe haben große Bedeutung bei der Herstellung von Wirkstoffen. Verbindungen wie D-Phenylglycin und das entsprechende 4-OH-Derivat, D-Serin, D-Thienylglycin sind Bestandteile der Seitenketten wichtiger  $\beta$ -Lactamantibiotika<sup>[11]</sup>; D-Valin ist Ausgangsprodukt des Pyrethroids Fluvalinate<sup>[21]</sup>. Insbesondere der rasche Fortschritt bei der Entwicklung von Peptid-Wirkstoffen erfordert die Bereitstellung einer Vielzahl strukturell unterschiedlicher D-Aminosäuren<sup>[3]</sup>. Man verwendet dazu die D-Enantiomere der proteinogenen, anderer natürlicher oder nicht in der Natur vorkommender Aminosäuren.

In letzter Zeit wurden Therapiekonzepte auf der Basis der Beeinflussung der Bildung von Releasing-Hormonen ent-

[\*] Dr. K. Drauz, Dr. M. Kottenthalhahn, Dr. K. Makryaleas, Dr. H. Klenk Degussa AG, Fachbereich Organische und Biologische Chemie Postfach 1345, W-6450 Hanau 1

Dr. M. Bernd  
Asta Pharma AG, Abteilung CFW

[\*\*] Aminosäuretransformation 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von Recordati-De Bi., Mailand, (Überlassung der *Agrobacterium-radiobacter*-Biomasse) gefördert. - 6. Mitteilung: K. Drauz, U. Groeger, M. Schäfer, H. Klenk, *Chem. Ztg.* 115 (1991), im Druck.