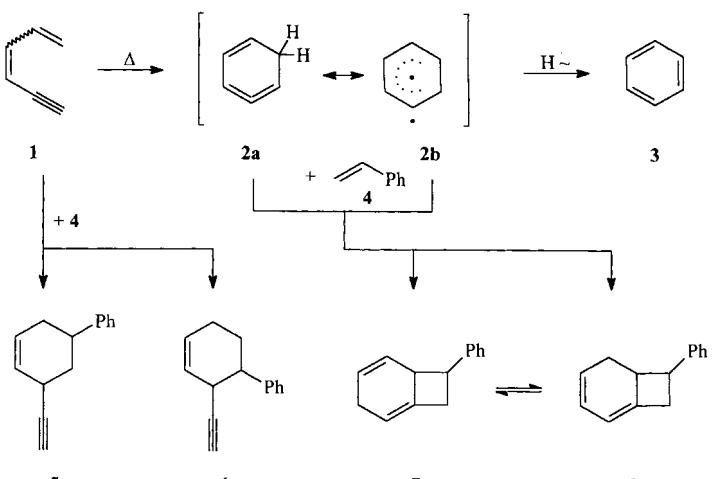


- [10] A. Habtemariam, T. W. Hambley, N. Margiotta, P. J. Sadler, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
 [11] G. Raudaschl-Sieber, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2426–2432.
 [12] H. Schöllhorn, U. Thewalt, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7213–7221.
 [13] M. Schmülling, B. Lippert, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3276–3280.
 [14] F. Reeder, F. Gonnet, J. Kozelka, J.-C. Chottard, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1068–1076.
 [15] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley-Interscience, New York, 1988, S. 1299–1300.
 [16] G. Bandoli, G. Trovó, A. Dolmella, B. Longato, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 45–51.
 [17] G. Trovó, B. Longato, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *192*, 13–16.
 [18] M. Piotto, V. Saudek, V. Sklenar, *J. Biomol. NMR* **1992**, *2*, 661–665.



Schema 1. Thermische Isomerisierung von 1,3-Hexadien-5-in 1 und Abspangexperimente mit Styrol 4.

Bildung von Isobenzolen durch thermische Isomerisierung von 1,3-Hexadien-5-in-Derivaten**

Henning Hopf,* Harald Berger, Gerhard Zimmermann,* Uta Nüchter, Peter G. Jones und Ina Dix

Die erstmals Ende der 60er Jahre beschriebene Cyclisierung von 1,3-Hexadien-5-in **1** zu Benzol **3**^[1] hat sich in den letzten Jahren als präparativ nützliche Reaktion zur Herstellung von schalenförmigen nichtalternierenden polycyclischen Arenen (Fullerenfragmente) erwiesen.^[2a–c] Überdies wurden die Aktivierungsparameter für die Benzolbildung aus **1** bestimmt, und als ihr erster Schritt wurde die elektrocyclische Bildung von 1,2,4-Cyclohexatrien **2** (Isobenzol) vorgeschlagen.^[3] Da dieses hochreaktive Isomer des Benzols vor kurzem von Christl und Mitarbeitern durch Behandlung des Dibromcarben-Addukts von 1,3-Cyclopentadien mit Methylolithium bei –30 °C gebildet worden war,^[4] stellte sich die Frage, ob **2** und seine Derivate auch thermisch aus **1** und von diesem abgeleiteten Kohlenwasserstoffen zugänglich sind. Wie die nachstehend beschriebenen Experimente zeigen, ist das der Fall.

Erhitzt man eine 1:1-Mischung aus *cis*- und *trans*-**1** und Styrol **4** in einer Ampulle auf 200 °C, so ist nach 90 min 70% des Dienins und 30% des Abspangreagens verbraucht (GC-Analyse des Pyrolysat mit Fluorbenzol als innerem Standard). Als Produkte treten auf: Benzol **3** (3%), Aufbauprodukte (Homo- und Codi- sowie -trimere, 68%), Polymere (29%) und Spaltgase (Spuren; Schema 1). Die Fraktion der Aufbauprodukte besteht aus ca. 35 Verbindungen, von denen 22 in Mengen <1% anfallen. Den Hauptteil dieser Fraktion bilden die beiden Diels-

Alder-Regioisomere **5** und **6** (48%), die in einem Verhältnis von 1:1 entstehen, sowie die [2+2]-Cycloadditionsprodukte aus **2** und **4**, 7-Phenylbicyclo[4.2.0]octa-1,4-dien **7** und 7-Phenylbicyclo[4.2.0]octa-1,3-dien **8**, die zu insgesamt 6% in dieser Fraktion enthalten sind und in einem Isomerenverhältnis von 7:3 anfallen. Zur Strukturzuordnung von **7** stand der authentische, erstmals von Christl und Mitarbeitern hergestellte Kohlenwasserstoff für Vergleichszwecke zur Verfügung.^[4] Außer den vier 1:1-Addukten **5**–**8** enthält die Hauptfraktion noch C₂₀H₂₀-Kohlenwasserstoffe, die jeweils aus zwei Molekülen **1** und einem Molekül **4** gebildet worden sind, sowie C₂₂H₂₂-Verbindungen, für deren Aufbau jeweils ein Molekül **1** und zwei Moleküle **4** benötigt werden (46%). Die Strukturen dieser Verbindungen wurden noch nicht ermittelt. Wird auf den Zusatz von **4** verzichtet, so können **7** und **8** im Pyrolysat nicht nachgewiesen werden. Wie bereits Christl et al. gezeigt haben,^[4] stehen **7** und **8** bei 130 °C im thermischen Gleichgewicht; Regiosomere von **7** und **8** wurden nicht erhalten. Bei Temperaturen unterhalb von 180–190 °C sowie oberhalb von 260–270 °C sind die Cycloaddukte **7** und **8** nicht nachweisbar. Im ersten Fall ($T \leq 190$ °C) reicht die zur Verfügung stehende thermische Energie offenbar nicht aus, um die für die Elektrocyclisierung erforderliche Aktivierungsenergie von 30 kcal mol^{–1}^[3] aufzubringen, und im zweiten ($T \geq 260$ °C) werden wahrscheinlich die Reaktion von **2** zu Benzol **3** durch Wasserstoffverschiebung als auch die Cycloreversion von **7** und **8** bereits so stark begünstigt, daß sich beide Codimere (durch GC/MS-Analyse) nicht mehr detektieren lassen. Der Nachweis der Isobenzolbildung durch Abspangreaktion gelingt also nur innerhalb eines schmalen Temperaturfensters.

Nach dem experimentellen Nachweis der Bildung von **2** durch thermische Isomerisierung von **1** haben wir einige Kohlenwasserstoffe mit dem Hexadienin-Grundkörper hergestellt^[5a–c] und thermisch umgesetzt, darunter die Dibenzofulvene **9a**–**d**.

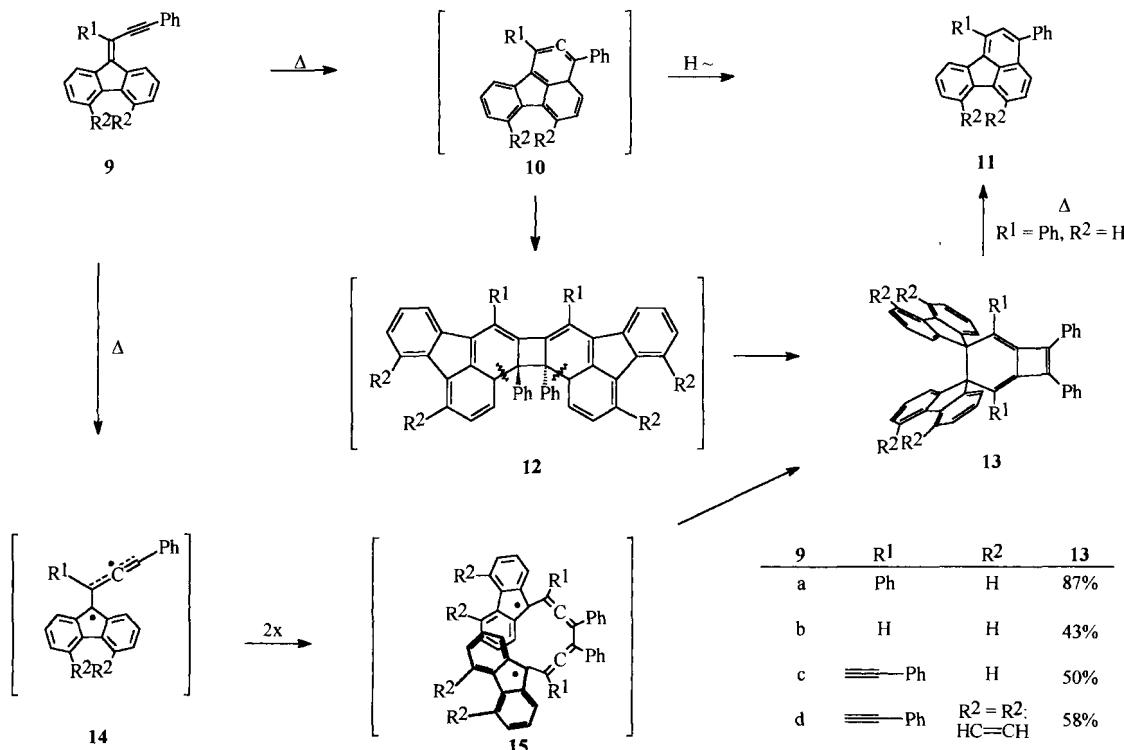
Erhitzt man **9a** in Lösung (Toluol) oder Substanz auf 250 °C, so wird das in Analogie zur Umsetzung **1**–**3** erwartete 1,3-Diphenyl-fluoranthen **11** zwar gebildet, allerdings nur in Spuren (2%; Schema 2). Hauptprodukt der Reaktion ist das Dimer **13a** (87%), dessen Struktur spektroskopisch (siehe Tabelle 1) und durch eine Röntgenstrukturanalyse des 1,2-Dichlorethan-Bissolvats (Abb. 1) aufgeklärt wurde.^[6] Bemerkenswert ist im Cyclohexadienring die gedehnte C9–C9'-Bindung mit 163.8 (8) pm, vermutlich eine Folge der sterischen Überfrachtung an diesen Kohlenstoffatomen.

[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. H. Berger
 Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
 Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
 Telefax: Int. + 531/391-5388
 E-mail: H.Hopf@tu-bs.de

Prof. Dr. G. Zimmermann, Dr. U. Nüchter
 Institut für Technische Chemie der Universität
 Permoserstraße 15, D-04303 Leipzig
 Telefax: Int. + 341/235-2701
 E-mail: Zimmerma@sonne.tachemie.uni-leipzig.de

Prof. Dr. P. G. Jones, I. Dix
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
 Technischen Universität Braunschweig

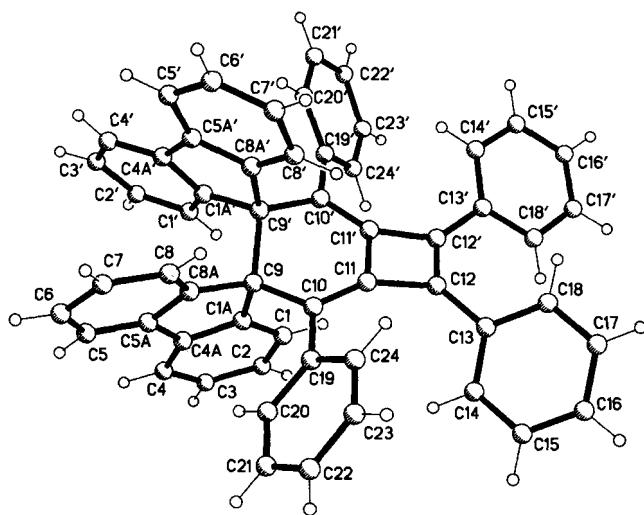
[**] Thermische Umlagerungen, 27. Mitteilung. Für die Unterstützung unserer Arbeiten auf dem Gebiet der Hochtemperaturchemie danken wir der Volkswagenstiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie. Herrn Dr. M. Nüchter danken wir für die Bereitstellung der Daten für die Verbindungen **9d** und **13d** und Herrn Prof. Dr. M. Christl (Würzburg) für wertvolle Diskussionen. – 26. Mitteilung: H. Hopf, W. Graf von der Schulenburg, R. Walsh, *Angew. Chem. 1997*, **109**, 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, **36**, 408.



Schema 2. Thermische Isomerisierungen der kondensierten Arene 9a–d mit 1,3-Hexadien-5-in-Substruktur.

Wird **13a** auf 350 °C erhitzt, so lagert es sich unter Bildung von **11** um (80%), das auch erhalten wird, wenn man **9a** den drastischeren Bedingungen unterwirft (350 °C, 70%).^[17] Diese Isomerisierungen lassen sich am bequemsten unter Annahme der Isobenzolzwischenstufe **10** erklären. Nach deren Bildung durch Elektrocyclisierung von **9** könnte diese Spezies im Sinne der gut dokumentierten [2+2]-Cycloadditionen von Allenen^[8] zu **12** weiterreagieren, das sich durch Bindungsreorganisation (Bruch der durch die Schlangenlinien markierten schwächen Bindungen von **12** und C-C-Knüpfung am Fünfring der Fluorenyleinheit) zu **13a** stabilisiert. Alternativ steht **10** die Wasserstoffwanderung offen, die wie im Falle des Grundkörpers (siehe

oben) durch höhere Temperaturen begünstigt wird. Vermutlich verläuft auch die Umsetzung **13a** → **11** über die Zwischenstufe **10**. Bei diesen Reaktionstemperaturen kann allerdings auch eine Entkopplung der exocyclischen Doppelbindung der Ausgangsverbindung in Erwägung gezogen werden (thermische *cis/trans*-Isomerisierung von **9**). Das dadurch gebildete Resonanzstabilisierte Diradikal **14** könnte zu **15** dimerisieren, das vermutlich durch Cyclisierung und Umwandlung seiner Bisallen- in eine Bismethylenecyclobuten-Einheit zu **13a** reagieren kann.^[9] Daß die Dimerenbildung nicht auf **9a** beschränkt ist, zeigen die Isomerisierungen/Dimerisierungen von **9b–d** zu **13b–d**, deren Strukturen spektroskopisch (Tabelle 1) und Vergleich mit den Angaben für **13a** aufgeklärt wurden.

Abb. 1. Molekülstruktur von **13a** im Kristall (ohne Lösungsmittel). Räder sind willkürlich. Ausgewählte Bindungslängen [pm]: C9–C9' 163.8(8), C9–C10 154.5(7), C10–C11 133.3(8), C11–C12 148.7(8), C9'–C10' 154.3(7), C10'–C11' 133.2(8), C11'–C12' 148.3(7), C11–C11' 149.2(9), C12–C12' 138.2(9).Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **13a–d**.

13a: ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃): δ = 8.16 (m, 1 H), 7.47 (m, 1 H), 7.40 (m, 2 H), 7.16 (m, 1 H), 7.11 (d, 1 H), 7.04 (m, 4 H), 6.87 (dt, 1 H), 6.77 (m, 3 H), 6.49 (d, 2 H), 6.29 (t, 1 H), 5.35 (d, 1 H); ¹³ C-NMR (100.1 MHz, CDCl ₃): δ = 151.7, 147.9, 145.0, 142.0, 141.5, 139.2, 137.7, 132.9, 128.8, 128.6, 128.3, 128.0, 127.8, 127.0, 126.9, 126.6, 126.5, 126.4, 126.1, 125.0, 124.2, 119.5, 118.0, 66.1; IR (KBr): ν = 3056 (w), 3029 (w), 1443 (m), 1026 (w), 768 (m), 739 (s), 696 cm ⁻¹ (s).
13b: ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃): δ = 7.85 (m, 2 H), 7.38 (m, 5 H), 7.16 (br. s, 3 H), 6.97 (br. s, 3 H), 5.71 (s, 1 H); ¹³ C-NMR (100.1 MHz, CDCl ₃): δ = 145.5, 141.2, 140.9, 133.3, 129.1, 128.7, 127.7, 127.4, 126.1, 126.0, 118.9, 111.5, 61.3; IR (KBr): ν = 3060 (w), 3031 (w), 1443 (m), 759 (m), 734 (s), 698 cm ⁻¹ (m)
13c: ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃): δ = 8.23 (dd, 2 H), 7.94 (br. s, 1 H), 7.45 (m, 4 H), 7.34 (br. s, 3 H), 7.08 (m, 4 H), 6.68 (dd, 3 H), 6.07 (br. s, 1 H); ¹³ C-NMR (100.1 MHz, CDCl ₃): δ = 148.1, 144.5, 141.7, 132.0, 130.9, 129.7, 129.1, 128.4, 127.9, 127.8, 123.2, 106.7, 97.5, 87.6, 63.8; IR (KBr): ν = 3060 (w), 3031 (w), 3019 (w), 1595 (m), 1488 (s), 1474 (m), 1446 (s), 766 (s), 753 (s), 739 (s), 688 cm ⁻¹ (s)
13d: ¹ H-NMR (400 MHz, CDCl ₃): δ = 8.18 (dd), 7.40 (m), 7.00 (br. m), 7.00–6.90 (m), 6.38 (dd), 5.90 (br. m); ¹³ C-NMR (100.1 MHz, CDCl ₃): δ = 148.6, 144.9, 137.8, 132.2, 130.8, 129.6, 129.1, 128.4, 128.2, 127.8, 127.7, 127.5, 126.9, 124.8, 123.6, 123.2, 122.4, 106.6, 97.4, 87.9, 66.1; MS (70 eV): m/z (%): 804 (100) [M ⁺], 727 (33) [M – C ₆ H ₅], 402 (20) [M ²⁺], 400 (20) [(M – 2H) ²⁺], 278 (25) [C ₂₂ H ₁₄], 189 (62) [C ₁₅ H ₉ ⁺], 78 (95) [C ₆ H ₅ ⁺]

Wie die hier beschriebenen Experimente zeigen, sind Isobenzole keineswegs exotische Reaktionszwischenstufen, sondern auf unterschiedlichen Wegen leicht zugänglich. Es ist nicht ausgeschlossen, daß derartige Benzolisomere auch bei der Bildung kondensierter Arene durch Hochtemperaturpyrolyse von Alkinen durchlaufen werden. Das sollte insbesondere dann gelten, wenn die bei Temperaturen $> 800^{\circ}\text{C}$ dominierenden Ringschlußreaktionen von 1,3-Hexadien-5-inen durch 1,6-C₂H-Insertion von Alkenyldencarben-Zwischenstufen^[11] wegen fehlender konformativer Voraussetzungen benachteiligt sind; dies ist für das aus **9a** durch 1,2-Phenylwanderung entstehende Carben wahrscheinlich.^[12] Auch nach Dimeren des Typs **13** sollte bei der Pyrolyse von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 1,3-Hexadien-5-in-Substruktur^[14] in Zukunft gezielt gesucht werden.

Experimentelles

Synthese von **9a–d:** Die Verbindungen **9a** und **9c** wurden durch Reaktion von 9-Trimethylsilylfluoren-9-ylolithium und 1,3-Diphenylpropin bzw. 1,5-Diphenyl-1,4-pentadiin-3-on[10] in Diethylether bei -40°C hergestellt (Ausbeute 69 bzw. 57%). **9b** wurde aus Fluoren-9-ylidendiphenylphosphoran und 3-Phenylpropinal in Trichlormethan erhalten (Ausbeute 70%) und **9d** aus Cyclopenta[def]phenanthrenyllithium und 1,5-Diphenyl-1,4-pentadiin-3-on[10] in Tetrahydrofuran (Ausbeute 75%).

9a: Schmp. 118°C (116°C)[13]; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.87 (m, 1H), 7.63 (m, 1H), 7.55 (m, 4H), 7.49 (m, 3H), 7.36 (m, 6H), 7.22 (m, 1H), 6.86 (dt, 1H), 6.46 (d, 1H); ¹³C-NMR (100.1 MHz, CDCl₃): δ = 140.7, 140.4, 140.1, 138.2, 137.5, 131.7, 129.0, 128.9, 128.8, 128.5, 128.4, 127.4, 126.6, 125.5, 124.9, 122.5, 122.2, 119.4, 102.4, 92.2; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 3030 (w), 2180 (w), 1567 (w), 1488 (w), 1442 (s), 782 (s), 757 (s), 728 (s), 694 (s), 687 cm⁻¹ (s).

9b: Schmp. 91–92°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.58 (d, 1H), 7.65 (m, 3H), 7.59 (m, 2H), 7.37 (m, 6H), 7.25 (dt, 1H), 6.76 (s, 1H); ¹³C-NMR (100.1 MHz, CDCl₃): δ = 144.2, 140.7, 139.4, 138.2, 136.9, 131.6, 129.3, 129.1, 128.8, 128.6, 127.4, 127.2, 124.9, 123.3, 120.3, 119.8, 119.7, 103.7, 100.9, 88.7; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3049 (w), 2923 (w), 2183 (w), 1619 (w), 1440 (m), 840 (s), 728 (s), 688 cm⁻¹ (s).

9c: Schmp. 137°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.70 (d, 2H), 7.65 (m, 6H), 7.41 (dd, 6H), 7.36 (dt, 2H), 7.30 (dt, 2H); ¹³C-NMR (100.1 MHz, CDCl₃): δ = 145.2, 140.3, 137.5, 131.8, 129.5, 129.1, 128.6, 127.5, 125.5, 122.9, 119.6, 101.3, 97.9, 88.9; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3052 (w), 3029 (w), 2186 (w), 1448 (m), 1442 (s), 779 (w), 752 (s), 720 (s), 683 cm⁻¹ (s).

9d: Schmp. 210°C; ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.52 (d, 2H), 7.82 (d, 2H), 7.81 (s, 2H), 7.73 (m, 4H), 7.64 (t, 2H), 7.45 (m, 8H); ¹³C-NMR (100.1 MHz, CDCl₃): δ = 146.7, 136.4, 135.8, 131.9, 129.6, 128.6, 128.0, 127.4, 125.8, 125.1, 123.2, 122.8, 103.9, 97.3, 88.4; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3036 (w), 2186 (w), 1489 (s), 1441 (s), 822 (s), 755 (s), 689 cm⁻¹ (s).

Eingegangen am 14. November 1996 [Z9771]

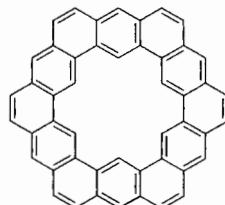
Stichworte: Arene · Cycloaromatisierungen · Isomerisierungen

- [7] S. H. Tucker, M. Whalley, *J. Chem. Soc.* **1949**, 50; siehe auch J. Curtze, R. Dach, K. H. Duchardt, F. Kröhnke, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 2197.
- [8] Übersicht über Allen-Dimerisierungen: H. Hopf in *The Chemistry of the Allenes* (Hrsg.: S. R. Landor), Academic Press, London, **1982**, S. 525; siehe auch H. Hopf, O. Kretschmer, L. Ernst, L. Witte, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 875.
- [9] H. Hopf, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 703; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 732; siehe auch *Nachr. Chem. Tech.* **1975**, 23, 253.
- [10] H. Hauptmann, *Tetrahedron* **1976**, 32, 1293, zit. Lit.
- [11] a) J. Hofmann, G. Zimmermann, unveröffentlichte Ergebnisse; b) K. Schulz, unveröffentlichte Ergebnisse; c) A. Altmann, Diplomarbeit, Universität Leipzig, **1995**.
- [12] S. Hagen, G. Zimmermann, H. Berger, H. Hopf, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] T. K. Dougherty, K. S. Y. Lau, F. L. Hedberg, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 5273–5280.
- [14] Eine solche Situation liegt beispielweise bei 7,10-Diethylnylfluoranthen vor, das sich unter den Bedingungen der Blitzvakuumpyrolyse zu Corannulen umlagert [2a].

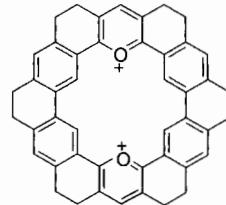
Synthese von 3,9,15,19,21,23-Hexaazakekulen

Arnaud Tatibouët, Richard Hancock,
Martine Demeunynck* und Jean Lhomme

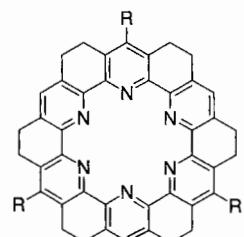
Kekulen **1** wurde 1978 von Diederich und Staab als erste Verbindung aus der Klasse der Cycloarene oder Coronaphene synthetisiert.^[1] Die elektronische Struktur von Kekulen (annulenartig oder benzoid) ist höchst interessant.^[2a] ¹H-NMR-Ergebnisse^[2b] und eine aktuelle theoretische Studie^[2a] deuten auf eine benzoide Struktur hin. Die Synthese von Cycloarenen ist eine Herausforderung, und bisher wurden nur sehr wenige Beispiele beschrieben. Dodecahydro-18,21-dioxoniatekulen **2**^[3] und die Dodecahydrohexaazakekulene **3**^[4] sind die einzigen heteroaromatischen Analoga des Kekulen, die bisher synthetisiert wurden. Im Rahmen unserer Arbeiten zur Synthese von heterocyclischen Analoga der Tröger-Base^[5] untersuchten wir die Reaktion von 3-Aminoacridin mit Formaldehyd. Interessanterweise entsteht dabei ein neuartiger, vollständig ungesättigter Heptacyclus, Acridino[3,4-*f*]benzo[*b*]-1,7-phenanthroline.^[6] Auf der Grundlage dieses Ergebnisses entwickelten wir eine Strategie zur Synthese von 3,9,15,19,21,23-Hexaazakekulen **4**, dessen Stickstoffatome abwechselnd am inneren und



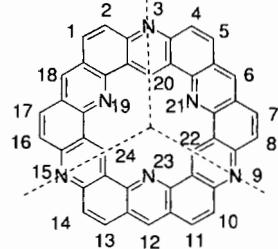
Kekulen 1



2



3 R = H, C₄H₉



- [*] Dr. M. Demeunynck, A. Tatibouët, R. Hancock, J. Lhomme
LEDSS, CNRS/Université J. Fourier
BP 53, F-38041 Grenoble Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 476514382
E-mail: Martine.Demeunynck@ujf-grenoble.fr