

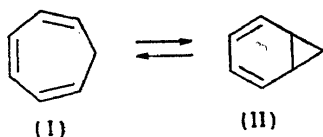
PERSPEKTIVEN DER CYCLOHEPTATRIEN- NORCARADIEN-VALENZTAUTOMERIE*

EMANUEL VOGEL

Institut für Organische Chemie, Universität Köln, Deutschland

EINLEITUNG

Es ist mir eine besondere Freude, auf diesem Symposium das Wort ergreifen zu dürfen, haben doch die Untersuchungen, über die ich hier berichten möchte, vor nunmehr genau zehn Jahren im Karlsruher Organisch-Chemischen Institut ihren Ausgang genommen. Unser Interesse an Valenzisomerisierungen konzentrierte sich damals auf die Cycloheptatrien-Norcaradien-Valenztautomerie, ein Problem, dem sich schon um die Jahrhundertwende R. Willstätter¹ gegenübergestellt sah, und das trotz intensiver neuerer Bearbeitung² noch immer einer befriedigenden Lösung harret.



An der lange vermuteten Existenz eines Gleichgewichts zwischen Cycloheptatrien (I) und einer geringen Konzentration an Norcaradien (II) konnten kaum noch Zweifel bestehen, nachdem die Frage nach der Struktur des Tropolidens und der Buchnersäuren mittels moderner spektroskopischer Methoden zugunsten von Cycloheptatrien-Strukturen entschieden war und damit feststand, daß Cycloheptatrien und Norcaradien reale Moleküle und nicht etwa nur Reaktionsformen ein und desselben Stoffs darstellen².

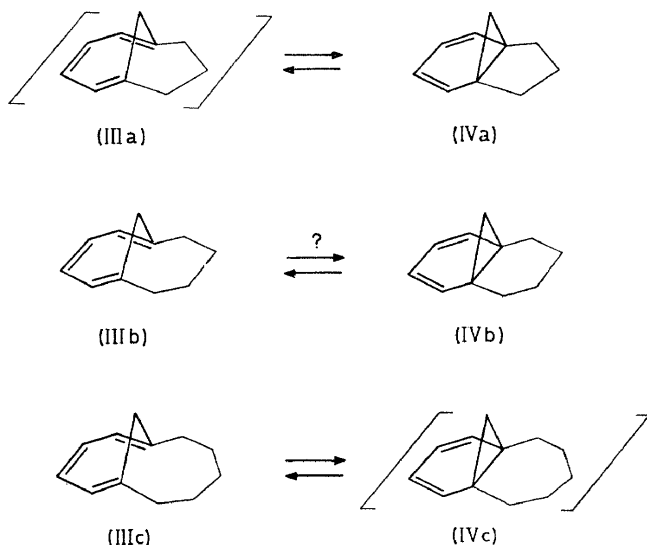
Von den das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht beherrschenden thermodynamischen und kinetischen Größen und nicht zuletzt von den Eigenschaften der Norcaradien-Komponente hatte man indessen bis in die jüngste Zeit nur sehr vage Vorstellungen. Für ein tieferes Eindringen in die Cycloheptatrien-Norcaradien-Valenztautomerie schien es unerlässlich, ein System aufzuspiiren, bei dem die beiden Valenztautomeren als Folge von Substituenteneffekten energetisch so weit nivelliert sind, daß sie in größenordnungsmäßig gleicher Konzentration nebeneinander vorliegen.

1.6-POLYMETHYLEN-ÜBERBRÜCKTE CYCLOHEPTATRIENE BZW. NORCARADIENE

Bei der Suche nach einem Cycloheptatrien-Norcaradien-System mit vergleichbarer Konzentration der Partner kam uns der Gedanke, die

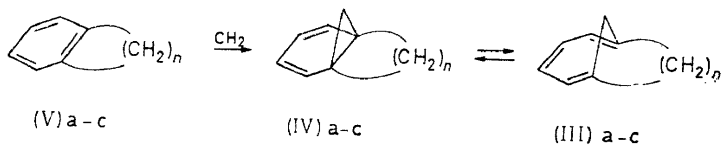
* Plenary lecture presented at the International Symposium on Valence Isomerization held in Karlsruhe, Germany, during 9-12 September 1968.

Cycloheptatrien-Form dadurch energetisch an die Norcaradien-Form anzugleichen, daß man die C-Atome 1 und 6 des Cycloheptatriens durch eine Polymethylen-Kette geeigneter Gliederzahl überbrückt³. Nach Modellbetrachtungen sollte eine Trimethylen-Brücke der Cycloheptatrien-Form (IIIa) eine so hohe Spannung auferlegen, daß eine Fixierung der Norcaradien-Form (IVa) erzwungen wird (Klammer-Effekt). Andererseits läßt bereits eine Brücke mit fünf CH₂-Gruppen eine nahezu spannungsfreie, wenn auch konformativ festgelegte Cycloheptatrien-Form (IIIc) zu. Im



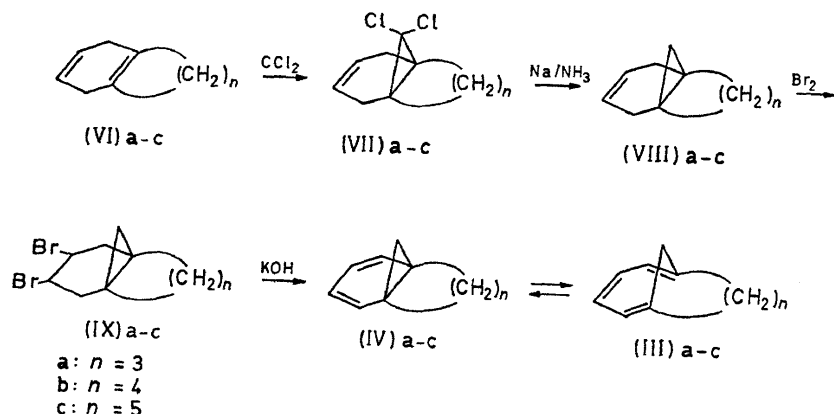
Falle einer Tetramethylen-Brücke, also bei dem System Bicyclo[4.4.1]-undeca-1.3.5-trien - Tricyclo[4.4.1.0^{1.6}]undeca-2.4-dien (IIIb-IVb), war dagegen die Chance gegeben, daß die beiden Formen eine vergleichbare freie Energie besitzen und somit nebeneinander erfaßt werden können. Es schien uns daher reizvoll, die vorstehenden drei Cycloheptatrien-Norcaradien-Systeme näher zu untersuchen.

Der denkbar einfachste Weg zu den trimethylen-, tetramethylen- und pentamethylen-überbrückten Norcaradienen (IVa-c) und/oder Cycloheptatrienen (IIIa-c) zu gelangen, wäre die Addition von Methylgruppen an die zentrale aromatische Bindung der Kohlenwasserstoffe Indan (Va), Tetralin (Vb) bzw. Benzocyclohepten (Vc). Im Falle des Indans konnte diese bislang völlig übersehene Reaktion tatsächlich beobachtet werden, doch betrug die Ausbeute des Adduktes (IVa und/oder IIIa) kaum mehr als 0.5 Prozent³.



- a: n = 3
b: n = 4
c: n = 5

Es empfiehlt sich daher, das gesteckte Ziel auf dem Umweg über die aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen Va-c durch Birch-Reduktion erhältlichen 1,4-Dihydroverbindungen VIa-c anzusteuern.



Die Diene VIa-c mußten nun selektiv an der nucleophileren zentralen Doppelbindung cyclopropaniert werden. Hierzu bot sich auf den ersten Blick das Agens von H. E. Simmons und R. D. Smith⁴ an, denn dieses sollte gegenüber den beiden Doppelbindungstypen in VIa-c genügendes Auswahlvermögen besitzen, um hauptsächlich die Addukte VIIIa-c zu liefern. Folgende Überlegungen bewogen uns jedoch, die Cyclopropanierung mittels Dichlorcarben⁵ vorzunehmen, obwohl hierdurch eine zusätzliche Reaktionsstufe in Kauf genommen werden mußte: (1) Nach den von W. v. E. Doering und W. A. Henderson⁶ aus Konkurrenzversuchen ermittelten relativen Additions-geschwindigkeiten von Dichlorcarben an Tetramethyläthylen, Trimethyläthylen und Cyclohexen ($k_{rel} = 54:23:1$) konnte zumindest bei VIa, bei dem der Zugang zur zentralen Doppelbindung durch die Polymethylen-Kette am wenigsten behindert ist, das gesuchte Monoaddukt(VIIa)praktisch als einziges Produkt erwartet werden. (Nimmt die Gliederzahl der Kette zu, so ist bei der Carben-Addition mit einem nur schwer abschätzbaren, sterisch bedingten Selektivitätsabfall zu rechnen.) (2) Die Dichlorcarben-Addukte VIIa-c sollten aller Wahrscheinlichkeit nach kristallin und somit leicht zu isolieren bzw. zu reinigen sein, während die CH₂-Addukte VIIIa-c der Simmons-Smith-Reaktion nur mit erheblichem Aufwand von ihren Isomeren, von Bisaddukten und von unumgesetztem Ausgangsmaterial abzutrennen sein dürften. (3) Geminale Dichlorcyclopropane lassen sich mit Natrium in flüssigem Ammoniak in vorzüglichen Ausbeuten zu den entsprechenden Cyclopropan-Kohlenwasserstoffen reduzieren⁷, die in hoher Reinheit anfallen.

Die Überführung der Norcarene VIIIa-c in die Norcaradiene (IVa-c) bzw. Cycloheptatriene (IIIa-c) sollte schließlich durch Bromierung und nachfolgende Dehydrobromierung der dabei gebildeten Dibromide IXa-c mit methanolischem Kaliumhydroxid vollzogen werden.

Nach dem vorstehend entwickelten Synthesekonzept gelang es in der Tat, die gewünschten drei Norcaradien-Cycloheptatrien-Systeme in präparativem Maßstab zu gewinnen⁸. Es schien angebracht, dieses Konzept hier etwas

ausführlicher zu erläutern, denn es sollte—wie die weiteren Ausführungen zeigen werden—über das ursprüngliche Ziel hinaus den Zugang zu neuartigen aromatischen 10- und 14 π -Elektronensystemen eröffnen.

Zur Klärung der Struktur- und Gleichgewichts-Fragen bei diesen Norcaradien-Cycloheptatrien-Systemen wollen wir uns sogleich den NMR-Spektren, die im vorliegenden Fall die tiefste Auskunft versprechen, zuwenden (*Abb. 1*).

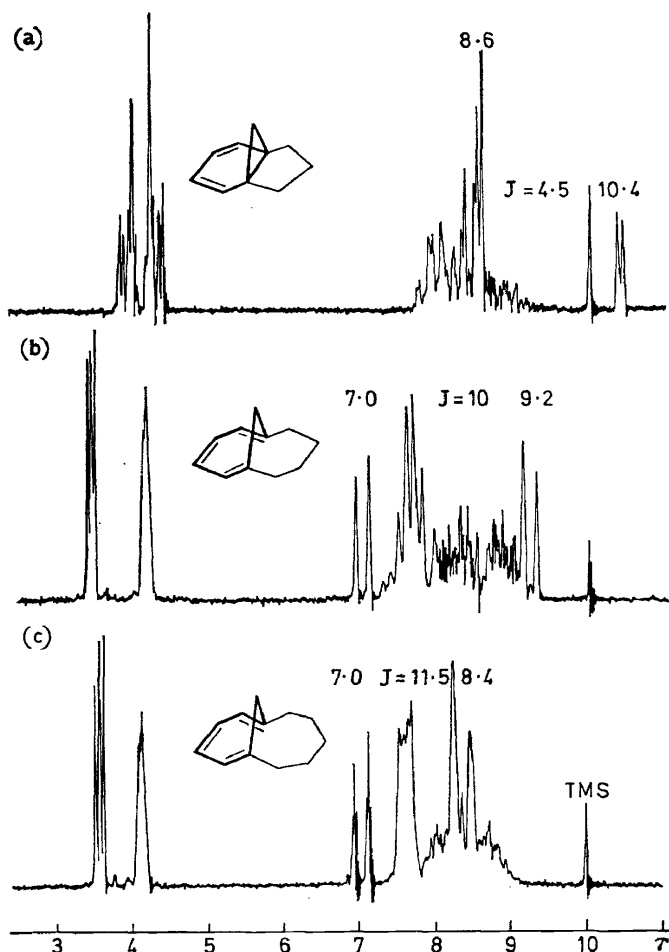


Abb. 1. NMR-Spektren von (a) Tricyclo[4.3.1.0¹⁻⁶]deca-2,4-dien (IVa), (b) Bicyclo[4.4.1]-undeca-1,3,5-trien (IIIb) und (c) Bicyclo[5.4.1]dodeca-7,9,11-trien (IIIc); (in CCl₄; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan).

Für die Strukturzuordnung sind die NMR-Parameter der aliphatischen und vinylichen Protonen der Norcaradien- bzw. Cycloheptatrien-Molekülteile ausschlaggebend. Unabhängig davon, ob man es mit Norcaradien- oder Cycloheptatrien-Strukturen zu tun hat, sind für die vier vinylichen Protonen AA'BB' oder AA'XX'-Systeme und für die beiden CH₂-Protonen

AB- bzw. AX-Systeme zu erwarten. Eine temperaturabhängige Gestalt der Signale wäre als Hinweis für das Vorliegen schneller Valenztautomeren mit vergleichbarer Konzentration der Komponenten zu werten.

Das Spektrum des Systems mit der Trimethylen-Kette ist eindeutig im Sinne der vermuteten Norcaradien-Struktur (IVa) zu interpretieren. Die CH_2 -Protonen zeigen ein bei $\tau = 10.4$ und 8.6 gelegenes Quartett eines AB-Systems mit einer geminalen Kopplung von 4.5 Hz und sind damit bereits hinreichend als Cyclopropanprotonen gekennzeichnet. Daß sich die beiden Protonen in ihren chemischen Verschiebungen so erheblich unterscheiden, ist eine Folge der Anisotropie des Doppelbindungssystems. Nach allen Erfahrungen darf das Dublett bei höchstem Feld dem über dem Doppelbindungssystem befindlichen Proton zugeordnet werden. Ebenso klar wie die Absorption der CH_2 -Protonen die Präsenz des Cyclopropanringes sichtbar macht, erschließt sich aus der Absorption der vinyllischen Protonen die Natur des Doppelbindungssystems. Diese Protonen bedingen ein $\text{AA}'\text{BB}'$ -System, dessen durch Analyse ermittelte Kopplungskonstanten beweisen⁹, daß ein Diensystem von der Art vorliegt, wie es sich in Cyclohexa-1.3-dienen findet. Die Trimethylen-Kette bewirkt somit die erwartete Fixierung der Norcaradien-Form.

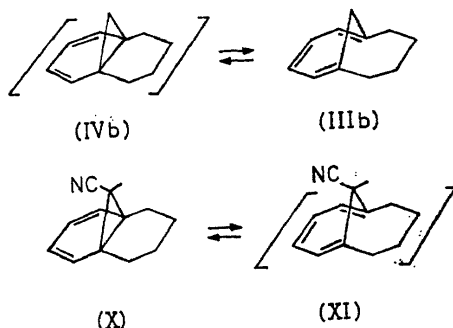
Das Spektrum des Systems mit der Tetramethylen-Kette enthüllt die überraschende Tatsache, daß die Vergrößerung der Kette von drei auf vier Glieder genügt, um einen völligen Umschlag des Gleichgewichts zu bewirken, so daß wir es nunmehr bereits mit einem einheitlichen Cycloheptatrien zu tun haben. Der Wechsel vom Norcaradien- zum Cycloheptatrien-Strukturtyp äußert sich besonders markant in der Wanderung des AB-Systems der CH_2 -Protonen nach tieferem Feld, es erscheint jetzt bei $\tau = 9.2$ und 7.0 , und der damit einhergehenden Erhöhung der geminalen Kopplung von 4.5 auf 10 Hz. Eine geminale Kopplung von 10 Hz entspricht der von Cycloheptatrien- CH_2 -Protonen, für die Werte von 10 – 12 Hz beobachtet werden. Im Sinne eines Strukturtyp-Wechsels zu deutende Änderungen stellt man auch bei den Resonanzen der vinyllischen Protonen fest. An die Stelle des ursprünglichen $\text{AA}'\text{BB}'$ -Systems ist ein $\text{AA}'\text{XX}'$ -System getreten, dessen Kopplungskonstanten eindeutig die eines Triens sind.

Zwischen den Spektren von Tetramethylen- und Pentamethylen-Verbindung bestehen anders als zwischen denen von Tetramethylen- und Trimethylen-Verbindung nur noch graduelle Unterschiede. Dieser Befund bekräftigt die für die Tetramethylen-Verbindung getroffene Strukturzuordnung, denn für die Pentamethylen-Verbindung steht die Cycloheptatrien-Struktur aus vom NMR-Spektrum unabhängigen Untersuchungen einwandfrei fest⁸. Bezüglich des Spektrums der Pentamethylen-Verbindung ist zu bemerken, daß das Dublett des über dem Triensystem befindlichen Protons um 0.8 ppm nach tieferem Feld gerückt ist und sich die geminale Kopplung noch um 1.5 Hz erhöht hat. Hieraus kann gefolgert werden, daß bei der Tetramethylen-Verbindung das Cycloheptatrien-Gerüst eine Deformation in Richtung auf die Norcaradien-Form aufweist, wie dies durch das Molekülmodell nahegelegt wird.

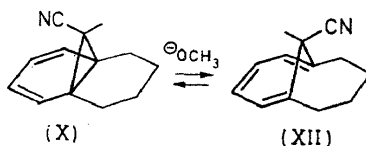
Die Interpretation der NMR-Spektren in *Abb. 1* im Sinne einheitlicher Norcaradien- bzw. Cycloheptatrien-Strukturen wird durch die Tatsache erhärtet, daß die Spektren keine temperaturabhängige Gestalt zeigen.

Unsere Mutmaßung, das durch eine Tetramethylen-Kette 1.6-überbrückte Cycloheptatrien (IIIb) mit einer nennenswerten Konzentration an seinem Norcaradien-Valenztautomeren (IVb) im Gleichgewicht vorzufinden, hat sich der Analyse des Kernresonanzspektrums zufolge nicht bestätigt. Mit Sicherheit ist jedoch im System IIIb-IVb der Unterschied in der freien Energie zwischen den beiden valenztautomeren Formen, verglichen mit dem im Cycloheptatrien-Norcaradien-Stammsystem, deutlich herabgesetzt.

Es zeigt sich nämlich, daß im System IIIb-IVb Substituenten das Gleichgewicht weitaus stärker sichtbar zu beeinflussen vermögen als dies im Stammsystem der Fall ist. So bewirkt bei IIIb die Einführung einer Nitrilgruppe in die 11-endo-Stellung (i.e. XI) eine vollständige Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite der Norcaradien-Form (X)¹⁰; beim 7-Cyano-cycloheptatrien liegt dagegen die Konzentration des Norcaradien-Valenztautomeren noch unter der Nachweisgrenze spektroskopischer Methoden.



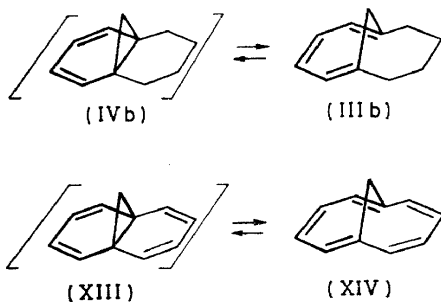
Das endo-Norcaradiennitril X setzt sich unter dem katalytischen Einfluß von Basen wie Natriummethylat mit einem Isomeren ins Gleichgewicht, von dem man annehmen sollte, daß ihm die Struktur des entsprechenden exo-Norcaradiennitrils zukommt. Interessanterweise erwies sich das Isomere aber als XII, was bedeutet, daß außer dem vermuteten endo-exo-Konfigurationswechsel der Nitrilgruppe ein Norcaradien-Cycloheptatrien-Strukturwechsel eingetreten ist. Eine 11-ständige Nitrilgruppe in IIIb vermag demnach nur dann eine Umkehr in der Stabilitätsfolge von Cycloheptatrien- und Norcaradien-Form hervorzurufen, wenn sie sich über dem Doppelbindungssystem befindet. Ob für die Stabilisierung von X gegenüber XI in erster Linie sterische oder elektronische Faktoren verantwortlich sind, ist vorläufig eine offene Frage.



1.6-Methano-[10]annulen

Der überraschende Befund, daß im System IIIb-IVb das Gleichgewicht bereits völlig auf der Seite der Cycloheptatrien-Form liegt, lenkte unsere

Aufmerksamkeit zwangsläufig auf das durch vier trigonale Kohlenstoffatome 1.6-überbrückte Cycloheptatrien (XIV), das unschwer als ein Cyclo-decapentaen-bzw. [10]Annulen-Derivat, als das 1.6-Methano-[10]annulen, zu erkennen ist. (Bei dieser Betrachtungsweise von XIV kommt die Funktion der Brücke nunmehr der Cycloheptatrien-CH₂-Gruppe zu.)

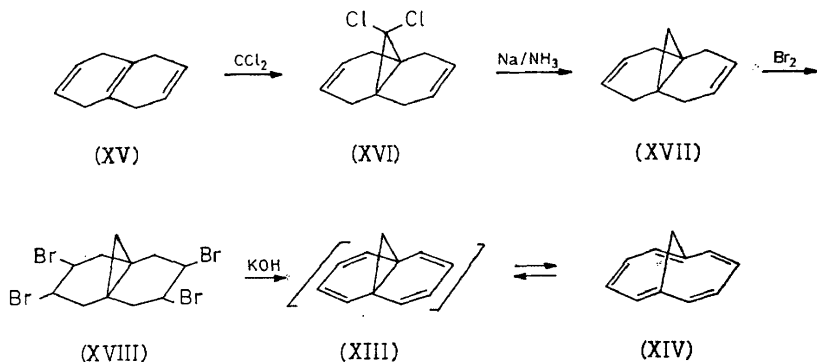


Wie das Studium von Molekülmodellen des 1.6-Methano-[10]annulens deutlich macht, läßt sich der C₁₀-Perimeter des Kohlenwasserstoffs weitgehend eibnen, ohne daß eine ungewöhnliche Deformation von Bindungswinkeln in Kauf genommen werden müßte. 1.6-Methano-[10]annulen stellt somit eine geeignete Verbindung dar, die Hückel-Regel für den Fall des neutralen 10 π -Elektronensystems zu prüfen. Bei einer besonderen elektronischen Stabilisierung des 1.6-Methano-[10]annulens wird man zweifellos erwarten dürfen, daß dieses gegenüber seinem Norcaradien-Valenztautomeren, dem Tricyclo[4.4.1.0^{1.6}]undeca-2.4.7.9-tetraen (XIII)—fortan vereinfachend als "Bisnorcaradien" bezeichnet—extrem begünstigt ist.

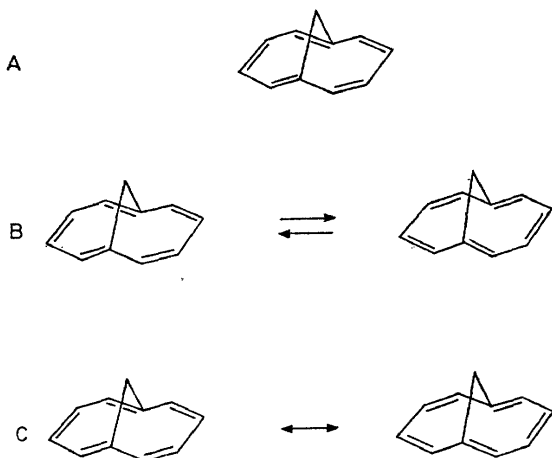
Die Aussicht, beim 1.6-Methano-[10]annulen erstmals einen neutralen 10 π -Elektronen-Aromaten in Händen zu haben, ließen Synthese und Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs ganz in den Mittelpunkt unseres Interesses rücken.

Für das System XIII–XIV ist durch die Darstellung der 1.6-überbrückten Norcaradiene bzw. Cycloheptatriene bereits ein rationeller Syntheseweg vorgezeichnet. Ausgehend von 1.4.5.8-Tetrahydronaphthalin (XV), dem Birch-Reduktionsprodukt des Naphthalins, gelangt man nach bewährter Methode via XVI und XVII zu der Tetrabromverbindung XVIII, deren Dehydrobromierung unmittelbar zu dem gewünschten System führen sollte. Obwohl bei einer derartigen mehrfachen Eliminierung mit der Möglichkeit von zahlreichen Nebenreaktionen gerechnet werden mußte, lieferte XVIII beim Erhitzen mit methanolischem Kaliumhydroxid in etwa 70-proz. Ausbeute einen Kohlenwasserstoff der erwarteten molekularen Zusammensetzung C₁₁H₁₀¹¹. Inzwischen gelang es, das gleiche Produkt einfacher und nahezu quantitativ durch Dehydrierung von XVII mit 2.3-Dichlor-5.6-dicyano-*p*-benzochinon zu gewinnen¹².

Für diesen Kohlenwasserstoff mußten hauptsächlich die Strukturen des 1.6-Methano-[10]annulens und des valenzisomeren "Bisnorcaradiens" in Betracht gezogen werden. Liegt das Annulen vor, so erhebt sich sogleich



die Frage nach der Natur seines 10π -Elektronensystems. Hierbei sind drei Möglichkeiten (A, B und C) zu diskutieren:



Die erste, wenig wahrscheinliche, wäre ein System mit fünf lokalisierten Doppelbindungen (A). Dann hätte man in Analogie zum Cyclooctatetraen ein System mit wandernden Doppelbindungen zu erwägen (B). Eine solche Doppelbindungswanderung könnte auf triviale Weise erfolgen oder durch eine Cycloheptatrien-Norcaradien-Valenztautomerie mit einer geringen Gleichgewichtskonzentration des "Bisnorcaradiens" verursacht sein. Die dritte und interessanteste Möglichkeit wäre schließlich die Gegenwart eines delokalisierten 10π -Elektronensystems, d.h. die Tautomerie-Pfeile (bei B) wären durch das Mesomerie-Symbol zu ersetzen (C).

Zur Lösung dieses faszinierenden, sehr subtilen Strukturproblems wurden während der letzten Jahre alle zu Gebote stehenden physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden eingesetzt. Wie in anderem Zusammenhang schon berichtet¹³, führten diese Untersuchungen, an denen die Arbeitskreise von E. Heilbronner¹⁴ und J. D. Dunitz¹⁵ maßgeblich beteiligt waren, zu dem Ergebnis, daß man es bei dem Kohlenwasserstoff mit einheitlichem 1.6-Methano-[10]annulen zu tun hat und daß dieses ein

delokalisiertes 10π -Elektronensystem (C) besitzt. Die Hückel-Regel findet sich somit auch für den Fall des neutralen 10π -Elektronensystems bestätigt.

Es sei hier lediglich—gleichsam als Kulisse zu den weiteren Ausführungen—das NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs (*Abb. 2*) sowie die durch Röntgen-Strukturanalyse der 1.6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure¹⁵ ermittelte Geometrie des 1.6-Methano-[10]annulen-Kohlenstoffgerüsts kurz in Erinnerung gerufen.

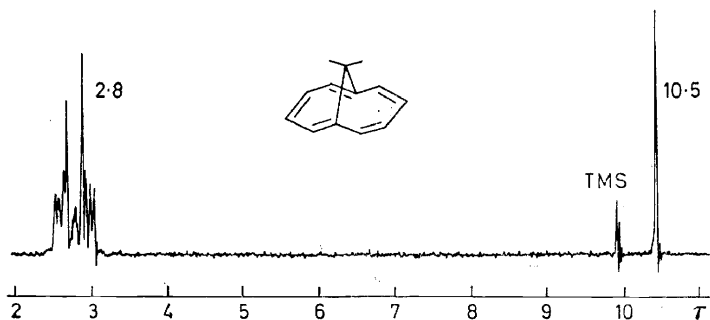


Abb. 2. NMR-Spektrum von 1.6-Methano-[10]annulen (XIV) (in CCl_4 ; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan).

Das NMR-Spektrum entspricht sowohl nach Habitus als auch nach Lage der Resonanzen der Erwartung für ein aromatisches, C_{2v} -Symmetrie besitzendes 1.6-Methano-[10]annulen^{11, 16}. Es zeigt für die vinyllischen Protonen ein einziges AA'BB'-System bei tiefem Feld, zentriert bei $\tau = 2.8$, und korrespondierend hierzu für die über dem 10π -Elektronensystem angeordneten—und daher durch den Ringstrom stark abgeschirmten— CH_2 -Protonen ein Singulett oberhalb des TMS-Standards bei $\tau = 10.5$. Im Einklang mit dem Vorliegen eines delokalisierten 10π -Elektronensystems weist das NMR-Spektrum keine temperaturabhängige Gestalt auf (vermessen bis -140°).

Die Röntgen-Strukturanalyse der 1.6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure enthüllt den in *Abb. 3* im Detail wiedergegebenen räumlichen Bau des 1.6-Methano-[10]annulen-Gerüsts, durch den die anhand der Spektren getroffene Strukturzuordnung eine solide Untermauerung erfährt. Interessanterweise ist der Brückenbindungswinkel, der zu 99.6° gefunden wurde, beträchtlich größer und demzufolge der C_{10} -Perimeter stärker eingeebnet als aus Molekülmodellen zu folgern war. Wie für eine aromatische Struktur zu fordern, zeigen die C-C-Bindungslängen im Perimeter keine nennenswerte Alternierung; ihr Mittelwert von 1.40 \AA entspricht dem Benzol-C-C-Abstand. Nach einer kürzlich von L. K. Montgomery und J. Coetzer¹⁷ durchgeführten Elektronenbeugungs-Untersuchung am 1.6-Methano-[10]annulen weist der C_{10} -Perimeter des in der Gasphase befindlichen Kohlenwasserstoffs praktisch die gleiche Konformation auf wie der der kristallinen Säure.

Die aus physikalischen Untersuchungen abgeleitete aromatische Natur des 1.6-Methano-[10]annulens spiegelt sich eindrucksvoll im chemischen Verhalten der Verbindung wider. Der Kohlenwasserstoff ist—trotz der

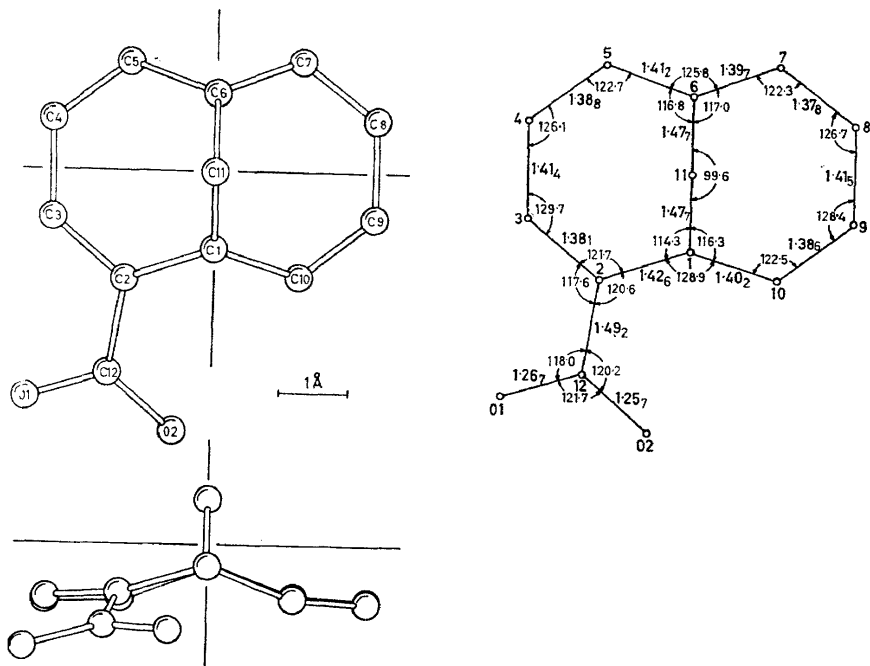


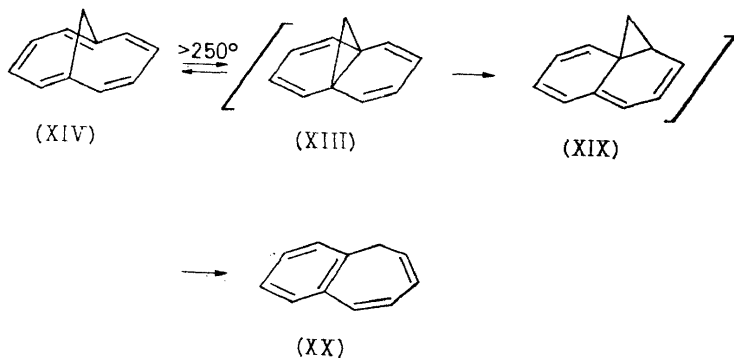
Abb. 3. Molekulare Geometrie der 1,6-Methano-[10]annulene-2-carbonsäure (M. Dobler und J. D. Dunitz. *Helv. Chim. Acta* **48**, 1429 (1965).)

Gegenwart von formal fünf Doppelbindungen—nicht nur relativ stabil gegenüber Sauerstoff, Licht und Hitze, sondern liefert überdies Substitutionsprodukte bei der Einwirkung von elektrophilen Agenzien. Die Parallelen zur Chemie des Benzols bzw. Naphthalins sind demnach unverkennbar¹³.

Im Hinblick auf das Vortragsthema wollen wir uns hier nur mit solchen Reaktionen des 1,6-Methano-[10]annulens befassen, die als Ausdruck eines Gleichgewichts zwischen dem [10]Annulene-Kohlenwasserstoff und seinem—experimentell bislang nicht nachgewiesenen—“Bisnorcaradien“-Valenztautomeren gedeutet werden können.

Unter diesem Aspekt muß vor allem die Pyrolyse des 1,6-Methano-[10]annulens genannt werden. Der Kohlenwasserstoff ist in der Gasphase i. Vak. bis zu 250° stabil, erfährt jedoch oberhalb dieser Temperatur eine nahezu quantitative Isomerisierung zum Benzocyclohepta-1,3,5-trien (XX). Wir interpretieren diese Pyrolysereaktion im Sinne einer Berson-Willcott-Umlagerung¹⁸, wonach mit XIV im Gleichgewicht vorhandenes XIII unter Wanderung des Cyclopropanringes in das isomere Norcaradien XIX übergeht, und letzteres sich durch eine Norcaradien-Cycloheptatrien-Valenzisomerisierung in das thermodynamisch stabilere Benzocyclohepta-1,3,5-trien umwandelt.

Für eine 1,6-Methano-[10]annulene-“Bisnorcaradien“-Gleichgewichtsbeziehung spricht außerdem, wenn auch weniger zwingend, das Verhalten



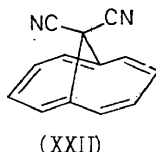
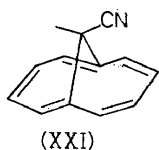
des [10]Annulen-Kohlenwasserstoffs gegenüber Dienophilen wie Maleinsäureanhydrid und Acetylendicarbonsäureester. 1.6-Methano-[10]annulen nimmt die genannten Dienophile bei relativ hoher Temperatur auf, wobei vom "Bisnorcaradien" abgeleitete Addukte entstehen.

EINFLUß VON SUBSTITUENTEN AUF DAS HYPOTHETISCHE 1.6-METHANO-[10]ANNULEN - "BISNORCARADIEN"- GLEICHGEWICHT

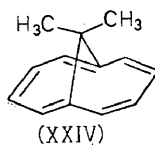
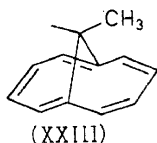
Nachdem es in der Zwischenzeit E. Ciganek¹⁹ gelungen war, beim Cycloheptatrien-Norcaradien-System die Existenz einer schnellen Valenztautomerie mittels geeigneter Substitution nachzuweisen, erhob sich die Frage, ob das beim 1.6-Methano-[10]annulen-"Bisnorcaradien"-System vermutete Gleichgewicht nicht ebenfalls durch Substituenteneffekte sichtbar gemacht werden könne. Bei der nahen Verwandtschaft der beiden Systeme war zu erwarten, daß gleichartige Substitutionsverhältnisse parallele Änderungen der jeweiligen Gleichgewichte hervorrufen würden. Legt man die beim Cycloheptatrien-Norcaradien-System bereits gesammelten Erfahrungen zugrunde, so scheint eine Verlagerung des 1.6-Methano-[10]annulen-"Bisnorcaradien"-Gleichgewichts nach der Seite des "Bisnorcaradien"-Valenztautomeren am ehesten durch geeignete Substitution am Brückenkohlenstoffatom möglich.

Im folgenden soll nun untersucht werden, wie sich der Ersatz von einem bzw. von beiden Brückenwasserstoffatomen des 1.6-Methano-[10]annulens durch repräsentative Substituenten auf den Charakter des peripheren 10 π -Elektronensystems auswirkt.

Angesichts der von Ciganek festgestellten Stabilisierung des Norcaradiens durch geminale Nitrilgruppen konnte man sich eine massive Verschiebung des 1.6-Methano-[10]annulen-"Bisnorcaradien"-Gleichgewichts vor allem in der Reihe 11-Monocyano- und 11.11-Dicyano-1.6-methano-[10]annulen (XXI bzw. XXII) versprechen. Es bereitet zwar keine Schwierigkeit, das Monocyanid XXI zu präparieren²⁰, doch sind bisher alle Versuche, auch zur Dicyanoverbindung XXII zu gelangen, gescheitert. Ob die Syntheseprobleme beim Dicyanid im Methodischen liegen oder Ausdruck einer thermischen Instabilität der Verbindung sind, steht dahin. Was das Monocyanid anbelangt, so hat nach Aussage der Spektren noch keine signifikante Gleichgewichtsverschiebung stattgefunden.



Die Möglichkeit, das "Bisnorcaradien"-Valenztautomere als die stabilere der beiden Formen anzutreffen, sollte außer bei Gegenwart von geminalen Nitrilgruppen auch bei Vorhandensein von geminalen Methylgruppen gegeben sein. Als elektropositive Substituenten könnten die Methylgruppen einmal dadurch zu einer Begünstigung des "Bisnorcaradien"-Valenztautomeren beitragen, daß sie mit dem Cyclopropanring nach Art einer Hyperkonjugation in Wechselwirkung treten. Zum anderen dürften die Methylgruppen aufgrund ihrer Raumerfüllung eine mehr oder weniger starke Abbeugung des C_{10} -Perimeters hervorrufen, wodurch die π -Elektronendelokalisierung gestört und die Molekülgeometrie zugleich der des "Bisnorcaradien"-Valenztautomeren angenähert würde (vgl. hierzu *Abb. 3*).



Anders als bei den Cyaniden konnte im Falle der Methylverbindungen sowohl das 11-Monosubstitutionsprodukt¹³ als auch das 11.11-Disubstitutionsprodukt²¹ (XXIII bzw. XXIV) gewonnen werden. Über den Einfluß der Methylsubstituenten auf die relativen Stabilitäten von 1.6-Methano-[10]annulen- und "Bisnorcaradien"-Form gibt ein Vergleich der NMR-Spektren von 1.6-Methano-[10]annulen sowie von Monomethyl- und Dimethylderivat aufschlußreiche Informationen (*Abb. 4*).

Beim Übergang vom Stammkohlenwasserstoff zum 11-Monomethylderivat (XXIII) erfahren die Absorptionen der vinyllischen Protonen eine geringfügige Verschiebung, etwa 0.3 ppm, nach höherem Feld; umgekehrt ist die Absorption des verbliebenen Brückenprotons—das vom Signal der Methylprotonen überlagerte Multipllett bei $\tau = 10.3$ —gegenüber dem Singulett der ursprünglichen CH_2 -Protonen um 0.2 ppm nach tieferem Feld gewandert. Die Änderungen in den chemischen Verschiebungen von Perimeter- und Brücken-Protonen weisen zwar in die Richtung, die man bei einem Ansteigen der Konzentration des "Bisnorcaradien"-Valenztautomeren erwarten würde, sind indessen nicht groß genug, um andere Erklärungsmöglichkeiten auszuschließen.

Der angedeutete Trend verstärkt sich jedoch geradezu dramatisch, sobald auch das zweite Brückenproton durch eine Methylgruppe ersetzt wird. Im Spektrum des 11.11-Dimethylderivats (XXIV) erscheint die Absorption der vinyllischen Protonen bei $\tau = 3.8$ (schwach aufgelöstes AA'BB'-System) und ist—bezogen auf die Verhältnisse im Stammsystem—nunmehr um etwa 1 ppm nach höherem Feld gerückt. Korrespondierend

CYCLOHEPTATRIEN-NORCARADIEN-VALENZTAUTOMERIE

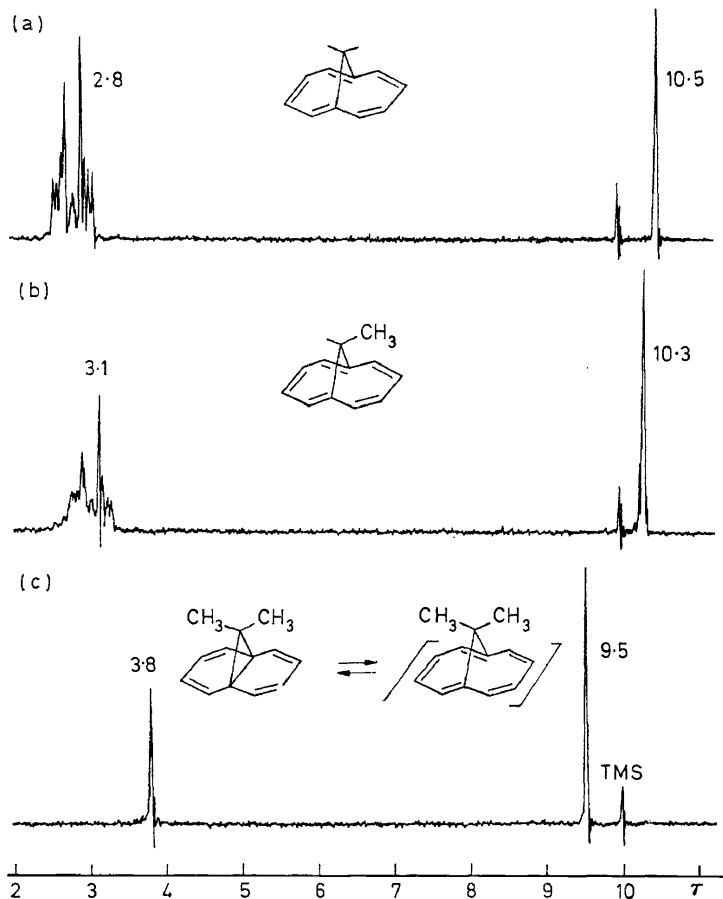
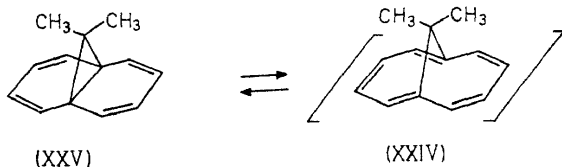


Abb. 4. NMR-Spektren von (a) 1,6-Methano-[10]annulen (XIV), (b) 11-Methyl-1,6-methano-[10]annulen (XXIII) und (c) 11,11-Dimethyl-1,6-methano-[10]annulen bzw. 11,11-Dimethyl-tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-2.4.7.9-tetraen (XXXIV bzw. XXV) (in CCl₄; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan).

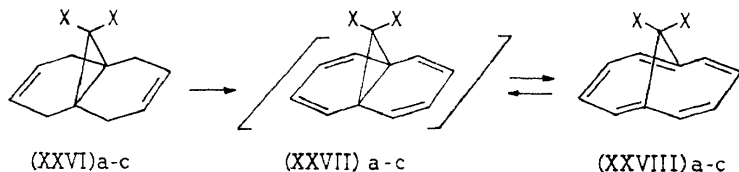
hierzu hat sich das Signal der Methylprotonen, das Singulett bei $\tau = 9.5$, verglichen mit dem Methylprotonen-Signal bei der Monomethylverbindung, beträchtlich nach tieferem Feld verlagert. Die NMR-Parameter der Dimethylverbindung, und zwar sowohl die Lage der Absorptionen als auch die durch Analyse ermittelten Kopplungskonstanten der vinylicischen Protonen, sind kaum anders zu interpretieren, als daß die reine "Bisnorcaradien"-Komponente XXV vorliegt. Für die Gegenwart einer einheitlichen Verbindung spricht nicht zuletzt die Feststellung, daß das NMR-Spektrum keine temperaturabhängige Gestalt erkennen läßt (vermessen im Bereich von -100° bis $+180^\circ$).

Die durch geminale Methylgruppen bewirkte völlige Umkehrung der relativen Stabilitäten von 1,6-Methano-[10]annulen- und "Bisnorcaradien"-Form ließ die Frage aufkommen, ob im Gegenteil nicht auch Brücken-



Substituenten denkbar sind, die die Aromatizität der 1,6-Methano-[10]annulen-Form zu akzentuieren vermögen. Der Blick richtete sich dabei vor allem auf geminale Fluorsubstituenten. Fluoratome sollten aufgrund ihrer hohen Elektronegativität den Brücken-C-C-Bindungen erhöhten s-Charakter verleihen, was einerseits eine Spreizung des Brückenbindungswinkels und andererseits eine Verkürzung der C-C-Abstände in der Brücke zur Folge hätte²². Beide Effekte würden die Einebnung des C₁₀-Perimeters begünstigen.

11,11-Difluor-1,6-methano-[10]annulen (XXVIIIa) sowie auch die entsprechende Dichlor- und Dibromverbindung (XXVIIIb bzw. XXVIIIc) wurden nach bewährter Methode erhalten, indem die Addukte der Dihalogencarbene an die zentrale Doppelbindung des 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalins (XXVIa-c) bromiert und die hierbei gebildeten Tetrabromide der Dehydrohalogenierung mit Basen unterworfen wurden²³. An der Synthese des 11,11-Difluor-1,6-methano-[10]annulens ist bemerkenswert, daß bei der kritischen Reaktionsstufe, der zum 10 π -Elektronensystem führenden Dehydrohalogenierung des betreffenden Tetrabromids mit Basen, eine höhere Ausbeute erzielt wird als bei allen bisher gewonnenen 1,6-Methano-[10]annulenen, den Stammkohlenwasserstoff inbegriffen. 11,11-Difluor-1,6-methano-[10]annulen zeichnet sich demnach durch eine ungewöhnlich hohe Bildungstendenz aus. In seinen spektralen Eigenschaften entspricht es weitgehend dem 1,6-Methano-[10]annulen, doch ist sein chemisches Verhalten noch ausgeprägter aromatisch als das des Kohlenwasserstoffs. Die Vermutung, daß Fluorsubstituenten an der Brücke eine verstärkte Einebnung des C₁₀-Perimeters ermöglichen und dadurch die 1,6-Methano-[10]annulen-Form stabilisieren, gewinnt durch diese Befunde an Wahrscheinlichkeit.



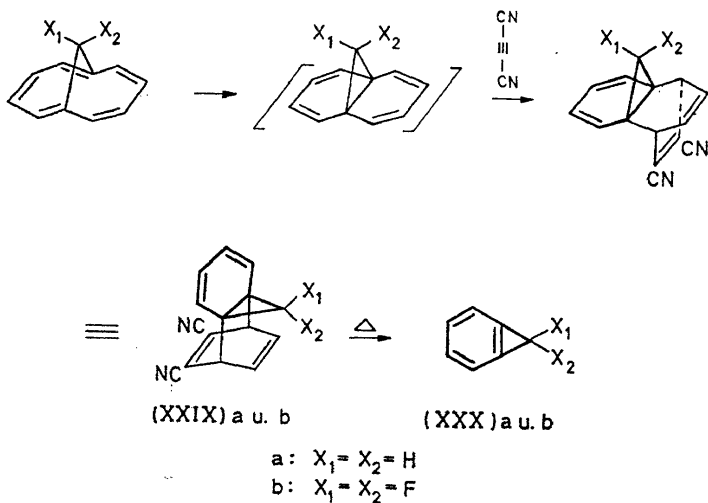
a: X = F	Ausbeute	90%
b: Cl		5%
c: Br		2%

Beim Austausch der geminalen Fluoratome in XXVIIIa durch die weniger elektronegativen und zugleich sterisch anspruchsvolleren Chlor- bzw. Bromatome bestand die Möglichkeit, daß sich die Stabilitätsfolge von 1,6-Methano-[10]annulen- und "Bisnorcaradien"-Form wiederum

umkehrt. Nach den spektralen Daten zu schließen, nehmen die Dichlor- und die Dibromverbindung eine Mittelstellung ein zwischen 1.6-Methano-[10]annulenen und seinem als "Bisnorcaradien" vorliegenden Dimethylderivat. Dies könnte bedeuten, daß man es bei der Dichlor- und Dibromverbindung mit einem Gemisch von Valenztautomeren mit vergleichbarer Konzentration der Komponenten zu tun hat.

BENZOCYCLOPROPENE AUS 1.6-METHANO-[10] ANNULENEN

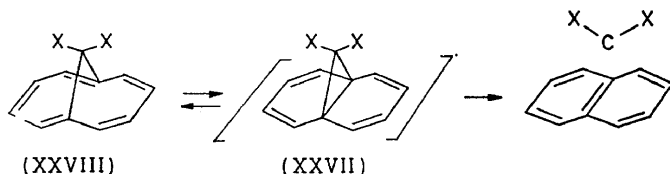
Brückensubstituierte 1.6-Methano-[10]annulene bzw. deren "Bisnorcaradien"-Valenztautomere sind vielfacher interessanter Umsetzungen fähig und haben bereits nützliche Verwendung in der organischen Synthese gefunden. So liefern brückensubstituierte 1.6-Methano-[10]annulene gleich dem Stammkohlenwasserstoff mit Dicyanacetylen Diels-Alder-Addukte der allgemeinen Struktur XXIX, deren thermische Spaltung nach Alder-Rickert einen Zugang zu Benzocyclopropenen (XXX) eröffnet. Nachdem dieses Verfahren schon früher zur Darstellung des Benzocyclopropens (XXXa) gedient hatte²⁴, gestattete es jüngst die Synthese des 1.1-Difluorbenzocyclopropens (XXXb)²⁵.



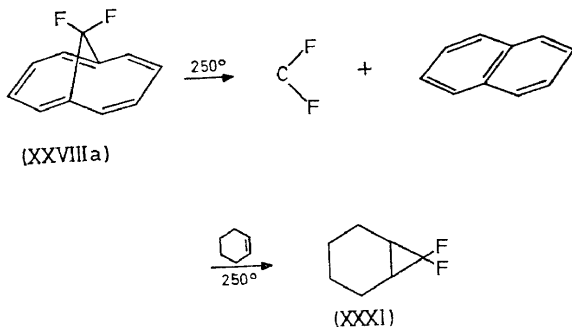
CARBEN-FRAGMENTIERUNG VON 1.6-METHANO-[10] ANNULENEN

Etwas ausführlicher sei auf die Möglichkeit eingegangen, daß brückensubstituierte 1.6-Methano-[10]annulene (XXVIII) thermisch über ihre "Bisnorcaradien"-Valenztautomeren (XXVII) in Carben und Naphthalin fragmentieren, also als Generatoren für Carbene in Frage kommen²³. Wie zuvor schon ausgeführt, wird das Fragmentierungsschema im Falle des 1.6-Methano-[10]annulens selbst nicht befolgt. Der Carben-Zerfall wird vielmehr durch die energetisch begünstigte Berson-Willcott-Umlagerung

unterlaufen, ein Prozeß, bei dem nur eine der Brücken- bzw. Dreiring-C-C-Bindungen gespalten wird. Offenbar ist der Gewinn der Naphthalin-Resonanzenergie nicht ausreichend, um die Ablösung einer so energiereichen Spezies wie Methylen zu gestatten. Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des Carben-Zerfalls sollte jedoch in dem Maße zunehmen, in dem beim Carben-Fragment die Voraussetzungen zu interner Stabilisierung gegeben sind. Da Carbene vor allem durch Halogenatome stabilisiert werden, schien die Aussicht auf Realisierung der Carben-Fragmentierung bei den 11.11-Dihalogen-1.6-methano-[10]annulenen am günstigsten.

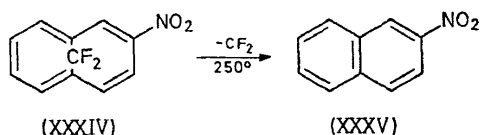
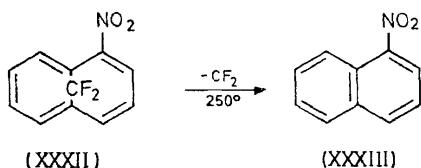


In der Tat unterliegt 11.11-Difluor-1.6-methano-[10]annulen XXVIIIa oberhalb 250° einem quantitativen Zerfall in Naphthalin und vermutlich Difluorcarben. Erfolgt die Thermolyse in überschüssigem Cyclohexen, so wird Difluorcarben praktisch vollständig unter Bildung von 7.7-Difluornorcaran (XXXI) auf das Olefin übertragen.

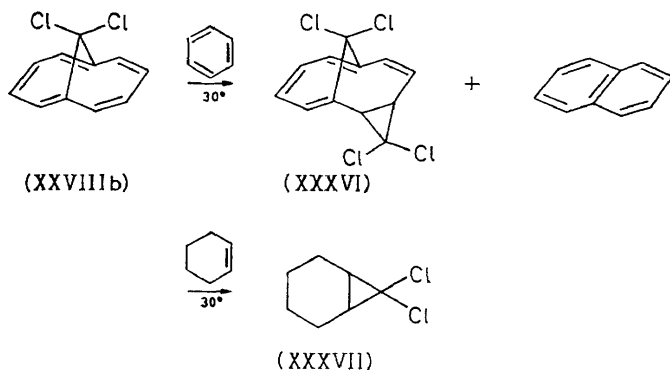


Diese Fragmentierungsreaktion erwies sich bei der Strukturaufklärung der Substitutionsprodukte des 11.11-Difluor-1.6-methano-[10]annulens als sehr nützlich. So konnte die Struktur der bei der Nitrierung erhaltenen beiden isomeren Nitro-11.11-difluor-1.6-methano-[10]annulene (XXXII und XXXIV) dadurch aufgeklärt werden, daß man die betreffenden Verbindungen nach ihrer Trennung auf 250° erhitzte: Aus dem einen Isomeren entstand dabei reines α - und aus dem anderen reines β -Nitronaphthalin (XXXIII bzw. XXXV)²⁶.

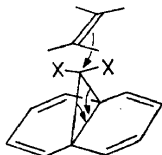
Im Falle des 11.11-Dichlor-1.6-methano-[10]annulens (XXVIIIb) erfolgen Dihalogencarben-Übertragungen mit geradezu verblüffender Leichtigkeit. Die Dichlorverbindung liefert bereits bei Raumtemperatur in benzolischer Lösung nach Art einer Disproportionierung Naphthalin und ein Addukt von Dichlorcarben an ein Molekül unveränderter Ausgangsverbindung. Dem Addukt kommt entweder die Cycloheptatrien-Struktur XXXVI oder die dieser entsprechende Norcaradien-Struktur zu.



Die Bildung von XXXVI bzw. die seines Isomeren läßt sich völlig unterdrücken, wenn die Zersetzung der Dichlorverbindung in Cyclohexen durchgeführt wird; außer Naphthalin isolierte man unter diesen Bedingungen nur 7.7-Dichlornorcaran (XXXVII). Die Dibromverbindung verhält sich bezüglich Dihalogencarben-Übertragungen ähnlich der Dichlorverbindung.

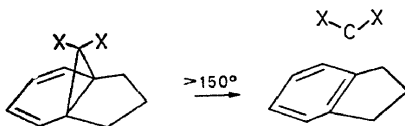


Für das vermutete Auftreten von Dihalogencarbenen bei diesen Reaktionen lassen sich vornehmlich zwei Argumente anführen: (1) erfolgt die Dihalogencarben-Übertragung auf *cis*- und *trans*-Buten-2 stereospezifisch im Sinne einer *cis*-Addition, und (2) konnte für die Dichlorverbindung gezeigt werden, daß die Thermolyse eine Reaktion erster Ordnung ist und daß in Übereinstimmung damit die Zerfallsgeschwindigkeit keine Abhängigkeit von der Konzentration von zugesetztem Olefin zeigt²⁷. Die kinetischen Befunde schließen aus, daß man es bei den Carben-Übertragungen mit einer der S_N2 -Substitution ähnlichen bimolekularen Verdrängungsreaktion (entsprechend XXXVIII) zu tun hat, die ebenfalls Stereospezifität aufweisen würde. Ein derartiger Mechanismus wurde bekanntlich von G. L. Closs²⁸ für die Reaktion von manchen Carbenoiden mit Olefinen erwogen.



(XXXVII)

Als die eigentlichen Carbengeneratoren bei diesen Reaktionen betrachten wir die den 1.1.1-Dihalogen-1.6-methano-[10]annulenen (XXVIIa-c) entsprechenden "Bisnorcaradiene" (XXVIIa-c). Die Berechtigung zu dieser Annahme ergibt sich nicht zuletzt aus inzwischen durchgeführten Pyrolysestudien an den fixierten Dichlor- und Dibromnorcaradienen XXXIXa und b²⁹. Bei beiden Norcaradienen wird eine thermische Fragmentierung in Dihalogencarben und Indan beobachtet, wenn auch erst bei Temperaturen oberhalb 150°. Was den Mechanismus der Fragmentierung bei XXVIIa-c sowie bei XXXIXa und b betrifft, so sollte es sich nach den von R. Hoffmann³⁰ entwickelten Vorstellungen über die Addition von Carbenen an Olefine, also die Umkehrreaktion zur Fragmentierung, um einen Synchronprozeß mit unsymmetrischem Reaktionsweg handeln.



(XXXIX) a. u. b

a: X = Cl

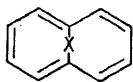
b: X = Br

Wir wollen nun nicht mehr länger beim 1.6-Methano-[10]annulen-"Bisnorcaradien"-System verweilen, sondern uns im letzten Teil dieses Vortrags überbrückten [14]Annulenen und den bei diesen Verbindungen auftretenden Resonanz- und Valenztautomerie-Phänomenen zuwenden.

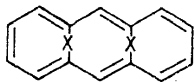
KONZEPTION ÜBERBRÜCKTER ANNULENE MIT ACENPERIMETER

Die Existenzfähigkeit und Aromatizität von 1.6-Methano-[10]annulen—sowie von dessen hier nicht behandelten Analoga mit einer Heteroatom-Brücke, dem 1.6-Oxido-[10]annulen³¹ und dem 1.6-Imino-[10]annulen³²,—führte uns zur Konzeption³³ einer homologen Reihe überbrückter Annulene (XL, XLI, XLII usf.), die wie die ihnen entsprechenden linear annellierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, die Acene—also Anthracen, Naphthacen usf.—, $(4n + 2)$ π -Elektronen enthalten. Da die Hückel-Regel nach den Berechnungen von M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher³⁴ bis zum 22 π -Elektronensystem als gültig erachtet werden kann, sollte es hauptsächlich

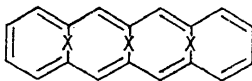
eine Frage der Geometrie des Kohlenstoffperimeters sein, ob die beim Prototyp mit 10 π -Elektronen (XL mit X = O, CH₂ und NH) festgestellte Aromatizität sich auch auf dessen nächste Homologe erstreckt.



(XL)

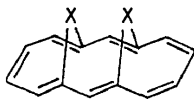


(XLI)

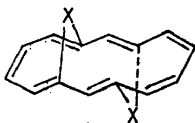


(XLII)

Sobald mehr als eine Brücke vorhanden ist, tritt geometrische Isomerie auf, die beim [14]Annulen-System die Existenz einer *syn*- und einer *anti*-Form (XLIII bzw. XLIV) und beim [18]Annulen-System bereits die von drei Formen (*syn-syn*, *syn-anti* und *anti-anti*) ermöglicht. Mehrfach überbrückte Annulene mit Acenperimeter gleich welcher Konfiguration weisen im Vergleich zu den entsprechenden einfachen Annulenen eine erheblich verminderte konformative Beweglichkeit auf, erreichen indessen nicht die Starrheit der Acene.

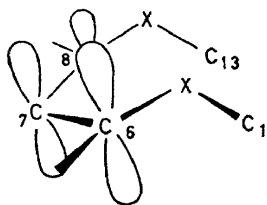


syn
(XLIII)

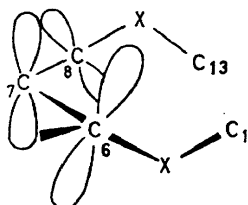


anti
(XLIV)

Näheren Einblick in die sterischen Verhältnisse bei mehrfach überbrückten Annulenen gewährt eine Inspektion der Modelle XLV und XLVI der *syn*- und *anti*-konfigurierten überbrückten [14]Annulene. Wie man unschwer erkennt, unterscheiden sich *syn*- und *anti*-Konfiguration vornehmlich im Grade der Überlappung der $2p_z$ -Orbitale in den Perimetersegmenten gebildet aus benachbarten Brückenbasis-C-Atomen (C-6 und C-8 bzw. C-1 und C-13) und dem jeweils von diesen eingeschlossenen C-Atom (C-7 bzw. C-14). Bei der *syn*-Konfiguration können unter der Voraussetzung, daß sich die Brücken sterisch nicht behindern, die $2p_z$ -Orbitale in den betreffenden Perimetersegmenten eine annähernd parallele Lage einnehmen, während bei der *anti*-Konfiguration die $2p_z$ -Orbitale der Brückenbasis-C-Atome eine erhebliche Verdrehung gegeneinander aufweisen. Die Chance, ein aromatisches System anzutreffen, scheint daher bei der *syn*-Konfiguration am günstigsten. Da die Vergrößerung des Kohlenstoffperimeters von 10 auf 14 C-Atome mit einer merklichen Entspannung des Brückenbindungswinkels verbunden ist, ist bei der *syn*-Konfiguration der überbrückten [14]Annulene sogar eine stärkere Abflachung des Perimeters und damit eine effektivere Delokalisierung des π -Elektronensystems möglich als bei den überbrückten [10]Annulenen selbst. Die gleichen Aussagen wie für die *syn*-konfigurierten überbrückten [14]Annulene gelten uneingeschränkt auch für die all-*syn*-Konfigurationen der höheren Glieder der Reihe XL, XLI, XLII usf.



syn
(XLV)

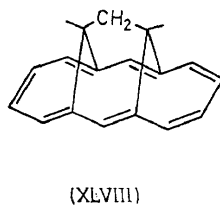
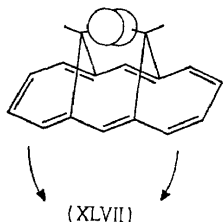


anti
(XLVI)

1.6;8.13-PROPANO-[14]ANNULEN

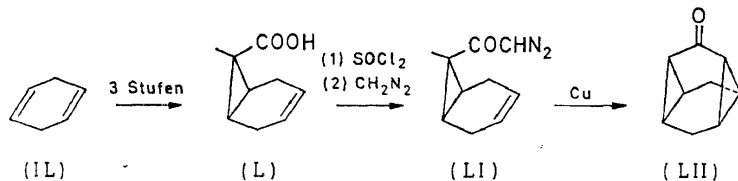
Die Richtigkeit dieses aus Modellbetrachtungen abgeleiteten Konzepts konnte in jüngster Zeit durch die Synthese und die Eigenschaften einiger *syn*- und *anti*-konfigurierter überbrückter [14]Annulene überzeugend demonstriert werden. Im Zusammenhang mit dem Vortragsthema beanspruchen hier vor allem [14]Annulene mit CH₂-Brücken, also *syn*- und *anti*-1.6;8.13-Bismethano-[14]annulene (XLVII bzw. LXIII), sowie von XLVII abgeleitete Verbindungen Interesse.

Das *syn*-1.6;8.13-Bismethano-[14]annulene (XLVII) ist augenscheinlich kein geeignetes Prüfobjekt für unser Konzept, da in diesem Molekül eine erhebliche sterische Wechselwirkung zwischen den beiden inneren Brückenwasserstoffatomen besteht, die eine mehr oder weniger starke, der Aromatizität abträgliche Abbeugung des C₁₄-Perimeters zur Folge haben dürfte. Das sterische "handicap" des *syn*-Bismethano-[14]annulens ließe sich aber nach probattem Vorbild dadurch beseitigen, daß man die beiden inneren Brückenwasserstoffatome durch eine CH₂-Brücke austauscht. Diese Transformation führt uns zum 1.6;8.13-Propano-[14]annulene (XLVIII), das nun nicht nur über einen näherungsweise ebenen C₁₄-Perimeter verfügt, sondern den zusätzlichen Vorzug hat, ein völlig starres Skelett zu besitzen.



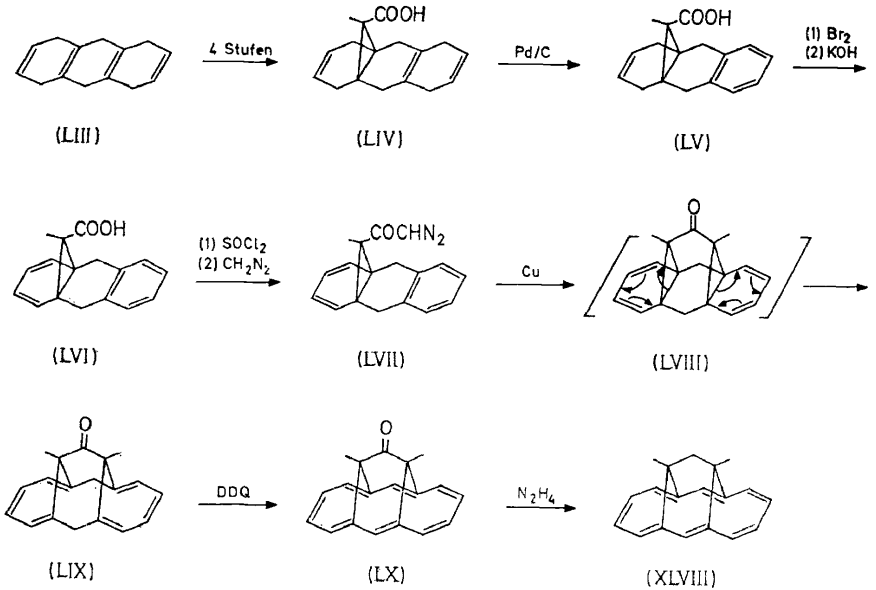
Nachdem vor kurzem das *syn*-1.6;8.13-Bisoxido-[14]annulene³⁵ als eine stabile aromatische Verbindung erhalten worden war, konnten wir sicher sein, daß das 1.6;8.13-Propano-[14]annulene ebenfalls einen Aromaten darstellen würde. Diese Gewißheit gab uns erst den Mut, die einigen Aufwand erfordernde Synthese des 1.6;8.13-Propano-[14]annulens anzugehen.

Nach unseren bisherigen synthetischen Erfahrungen auf dem Gebiet überbrückter [14]Annulene empfahl sich hierbei als geeignetste Ausgangsverbindung das durch Birch-Reduktion von 9.10-Dihydroanthracen im kg-Maßstab erhältliche 1.4.5.8.9.10-Hexahydroanthracen (LIII)³⁶. Als das eigentliche Problem der Synthese war die Konstruktion der über dem C₁₄-Perimeter angeordneten $\text{>CH-CH}_2\text{-CH<}$ -Brücke anzusehen. Einen Fingerzeig, wie die Brücke eingeführt werden könnte, gab die von H. Musso und U. Biethan³⁷ beschriebene Triasteranon-Synthese aus Cyclohexa-1.4-dien, bei der endo- Δ^3 -Norcaren-7-carbonsäure, endo- Δ^3 -Norcaren-7-carbonsäurechlorid und das aus letzterem bereitete Diazoketon als Zwischenstufen durchlaufen werden (IL–LII). Auf die vorliegende Aufgabe



übertragen bedeutete dies, daß 1.4.5.8.9.10-Hexahydroanthracen in die Säure LIV mit—bezogen auf den mittleren Sechsring—endo-ständiger Carboxylgruppe übergeführt werden mußte. Diese Umwandlung konnte über das Addukt von Dibromcarben an eine der zentralen Doppelbindungen von LIII nach herkömmlichen Methoden bewerkstelligt werden und bedarf hier keiner näheren Erläuterung. Für den weiteren Synthesegang ergaben sich mehrere Möglichkeiten. Besonders vorteilhaft erwies es sich, in LIV ein Maximum an Doppelbindungen einzuführen, ehe der “Brückenschlag” vollzogen wurde. Die Säure LIV lieferte beim Erhitzen mit Palladium-Kohle die aromatische Säure LV, von der man durch Bromierung und nachfolgende Dehydrobromierung des dabei gebildeten Dibromids zu der Norcaradiencarbonsäure LVI gelangte. Daß letztgenannte Säure das Norcaradien- und nicht das Cycloheptatrien-Strukturelement aufweist, folgt eindeutig aus NMR-spektroskopischen Befunden. Zur Vervollständigung der Brücke wurde die Säure LVI nunmehr über ihr Säurechlorid in das Diazoketon LVII umgewandelt und dieses durch Erhitzen mit Kupfer-Pulver in siedendem Hexan zersetzt. Die katalysierte Zersetzung von LVII verlief in analoger Weise wie die von LI, doch isolierte man hierbei erwartungsgemäß nicht das primär gebildete Norcaradien-Keton LVIII, sondern dessen durch Norcaradien-Cycloheptatrien-Valenzisomerisierung entstandenes Folgeprodukt LIX, das bereits das Kohlenstoffgerüst von XLVIII besitzt. Das Keton LIX ließ sich mit 2.3-Dichlor-5.6-dicyanop-benzochinon leicht zu dem [14]Annulen-Keton LX dehydrieren, aus dem schließlich durch Wolff-Kishner-Reduktion das gewünschte 1.6;8.13-Propano-[14]annulen (XLVIII) als stabile orangefarbene Verbindung erhalten wurde³⁸.

Bei Vorliegen eines aromatischen 1.6;8.13-Propano-[14]annulens ergeben sich für das NMR-Spektrum der Verbindung folgende Voraussagen: Die Perimeterprotonen auf der linken und rechten Molekülhälfte sollten analog den Perimeterprotonen des 1.6-Methano-[10]annulens ein AA'BB'-System



bei tiefem Feld zeigen, während für die beiden inneren Perimeterprotonen ein Singulett, ebenfalls bei tiefem Feld, zu fordern ist. Die über dem Perimeter befindlichen vier Brückenprotonen andererseits, die aus einem gleichen Paar innerer und einem gleichen Paar äußerer Protonen bestehen, lassen ihren Nachbarschaftsverhältnissen entsprechend zwei Triplett-Absorptionen, und zwar bei sehr hohem Feld, voraussehen.

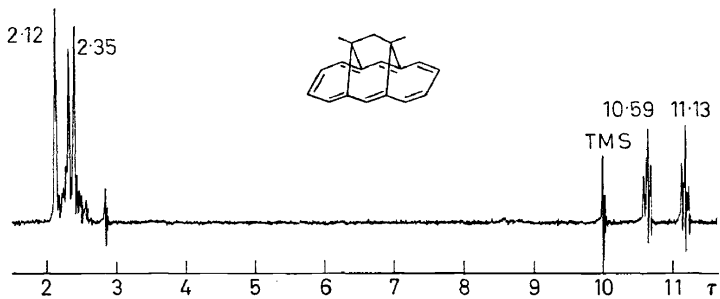


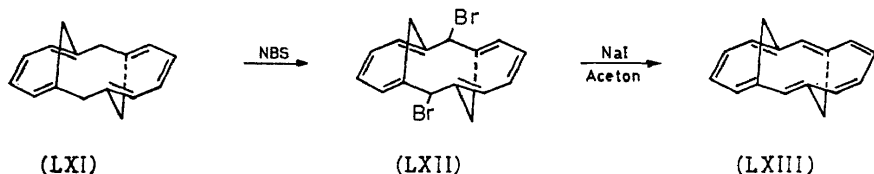
Abb. 5. NMR-Spektrum von 1,6;8.13-Propano-[14]annulen XLVIII (in CDCl_3 ; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan).

Wie Abb. 5 zu entnehmen, weist der Kohlenwasserstoff das erwartete Spektrum auf. Im Absorptionbereich aromatischer Protonen findet sich für die Perimeterprotonen ein bei $\tau = 2.35$ zentriertes $\text{AA}'\text{BB}'$ -System sowie ein Singulett bei $\tau = 2.12$, und komplementär hierzu erscheinen oberhalb des TMS-Signals von den Brückenprotonen herrührende Triplett bei $\tau = 10.59$ und 11.13 . Aus dem Spektrum der am mittleren Brücken-C-Atom mit Deuterium markierten Verbindung geht hervor, daß das bei höchstem Feld gelegene Triplett den beiden äußeren Brückenprotonen

zukommt. Die Analogien in den NMR-Spektren von 1.6-Methano-[10]annulen und 1.6;8.13-Propano-[14]annulen umfassen nicht nur Spektrentyp und chemische Verschiebungen, sondern erstrecken sich auch auf die Kopplungskonstanten der den jeweiligen AA'BB'-Systemen zugehörigen Protonen; diese Kopplungen sind für beide Kohlenwasserstoffe praktisch gleich. Es ist somit gerechtfertigt, 1.6-Methano-[10]annulen und 1.6;8.13-Propano-[14]annulen als Glieder einer homologen Reihe aufzufassen.

1.6;8.13-ANTI-BISMETHANO-[14]ANNULEN

Um die Aromatizität des 1.6;8.13-Propano-[14]annulens noch deutlicher hervortreten zu lassen, seien abschließend die Eigenschaften des unlängst aus LXI über die Dibromverbindung LXII synthetisierten anti-1.6;8.13-Bismethano-[14]annulens (LXIII), für das nach den Modellbetrachtungen eine erhebliche sterische Resonanzbehinderung vorauszusehen war, kurz beleuchtet^{33, 36}. Unsere Vorstellungen bestätigend, hat der Übergang von der syn- in die anti-Serie eine profunde Änderung im Charakter des 14 π -Elektronensystems zur Folge.



anti-Bismethano-[14]annulen ist nach seinem NMR-Spektrum (*Abb. 6*), das lediglich aus zwei Signalen bei $\tau = 3.6-3.8$ und einem AB-System bei $\tau = 7.4$ und 8.1 besteht, als eine olefinische Verbindung zu betrachten. Im Vergleich zum Spektrum des 1.6;8.13-Propano-[14]annulens sind die Absorptionen der vinylic Protonen um nahezu 1.5 ppm nach höherem Feld gerückt und umgekehrt die der Brückenprotonen, die offenbar nicht mehr der abschirmenden Wirkung eines Ringstroms ausgesetzt sind, erheblich nach tieferem Feld gewandert.

Die Einfachheit des NMR-Spektrums des anti-Bismethano-[14]annulens ist kaum anders erklärbar, als daß es sich um ein durch einen dynamischen Prozeß hervorgerufenenes "Mittelwertsspektrum" handelt. Im Einklang damit zeigt das NMR-Spektrum stark temperaturabhängige Gestalt. Bei allmählicher Senkung der Temperatur auf -135° geht das Raumtemperatur-Spektrum nach charakteristischen Verbreiterungen und Aufspaltungen der Signale in ein aus zwei AA'XX'-Systemen, einem Singulett und zwei AB-Systemen zusammengesetztes Spektrum über, das mit Sicherheit einem anti-Bismethano-[14]annulen mit sieben lokalisierten Doppelbindungen zugeordnet werden kann³⁹.

Aus den Gestaltsänderungen des Spektrums ist zu folgern, daß bei Raumtemperatur die Doppelbindungen des Kohlenwasserstoffs sehr schnell oszillieren, also eine Valenztautomerie zwischen zwei identischen anti-Bismethano-[14]annulen-Molekülen besteht. Die von H. Günther⁴⁰ durchgeführte detaillierte kinetische Auswertung der Änderungen in der

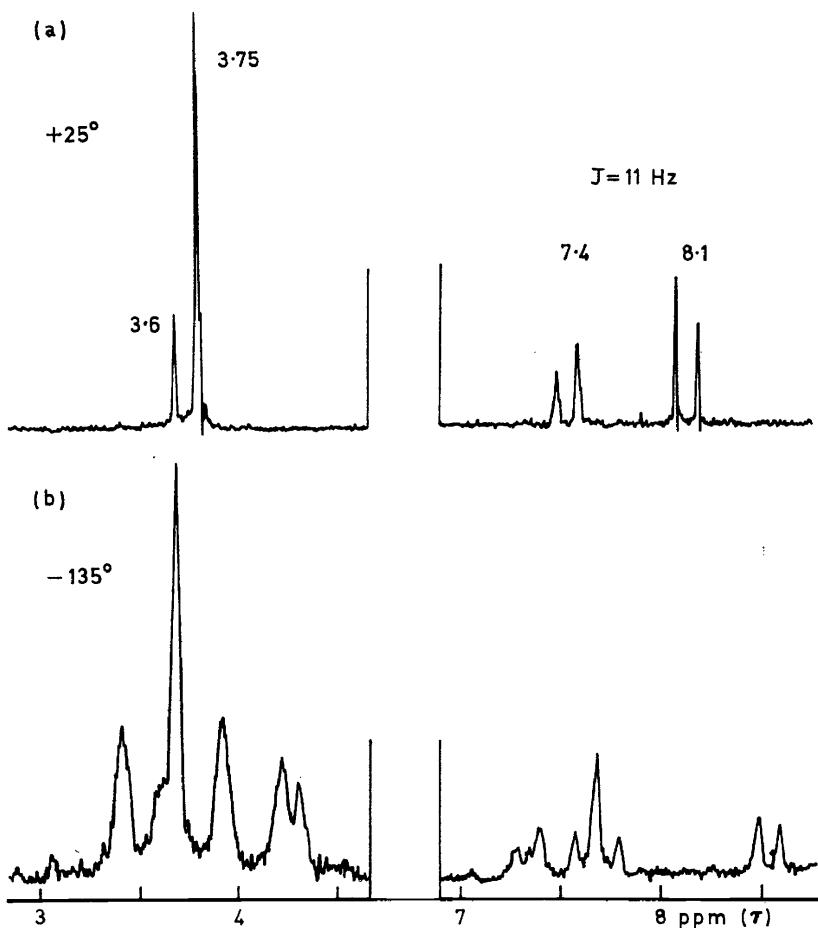
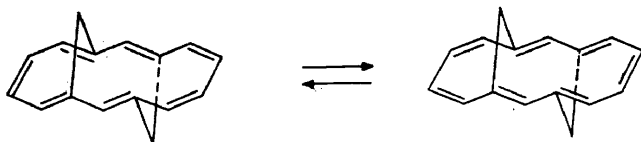


Abb. 6. NMR-Spektrum von anti-1.6;8.13-Bismethano-[14]annulenen (LXIII) bei (a) +25°C (in CDCl₃) und (b) -135°C (in COS/CS₂) (100 MHz).

Linienform des Spektrums ist noch im Gange, doch ist aus den Koaleszenztemperaturen der Signale bereits abzuleiten, daß die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger der Doppelbindungswanderung etwa 7 kcal/mol beträgt. Eine Diskussion der mit der Verschiebung der Doppelbindungen einhergehenden Konformationsänderungen erscheint verfrüht, solange über die Geometrie des *anti*-Bismethano-[14]annulenen-Gerüsts noch nichts Näheres bekannt ist.



In dem völlig unterschiedlichen spektralen und auch chemischen Verhalten von 1,6,8,13-Propano-[14]annulen (XLVIII) einerseits und anti-1,6; 8,13- Bismethano-[14]annulen (LXIII) andererseits manifestiert sich mit besonderer Eindringlichkeit, welches Gewicht der Planarität des Ringgerüsts als geometrischer Voraussetzung für das Auftreten von Aromatizität beizumessen ist.

Die beiden hier vorgestellten überbrückten [14]Annulene XLVIII und LXIII mit aromatischen bzw. olefinischen Eigenschaften können als Grenzfälle aufgefaßt werden, zwischen denen ein mehr oder weniger kontinuierlicher Übergang denkbar ist, denn durch Variation der Brücken hat man es in der Hand, die Delokalisierung des 14 π -Elektronensystems praktisch nach Belieben zu verändern. Es dürfte außer Zweifel stehen, daß vergleichende Studien an einer derartigen Serie überbrückter [14]Annulene dazu beitragen werden, das Verständnis des seit Kekule unverändert aktuellen Phänomens des aromatischen Zustands wesentlich zu vertiefen.

An diesen Untersuchungen haben maßgeblichen Anteil die Herren W. A. Böll, E. De Cleur, J. Eimer, W. Grimme, U. Haberland, W. Klug, S. Korte, H. K. Kübbeler, H. Lepper, V. Rautenstrauch, H. D. Roth, H.-J. Scholl, W. Sturm, A. Vogel, R. Wenzl und W. Wiedemann. Ihnen allen sei an dieser Stelle für ihre begeisterte Mitarbeit herzlich gedankt. Dem Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für materielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Literaturhinweise

- ¹ R. Willstätter. *Liebigs Ann. Chem.* **317**, 204 (1901).
- ² Literaturübersicht zum Norcaradien-Cycloheptatrien-Strukturproblem: E. Vogel. *Angew. Chem.* **74**, 829 (1962); G. Maier. *Angew. Chem.* **79**, 446 (1967).
- ³ E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer und W. F. Harrison. *Tetrahedron Letters* 673 (1963).
- ⁴ H. E. Simmons und R. D. Smith. *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5323 (1958); **81**, 4256 (1959).
- ⁵ W. von E. Doering und A. K. Hoffmann. *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 6162 (1954).
- ⁶ W. von E. Doering und W. A. Henderson, Jr. *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5274 (1959).
- ⁷ E. E. Schweizer und W. E. Parham. *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4085 (1960).
- ⁸ E. Vogel, W. Wiedemann, H. D. Roth, J. Eimer und H. Günther. *Liebigs Ann. Chem.* (i. Druck).
- ⁹ H. Günther und H. H. Hinrichs. *Liebigs Ann. Chem.* **706**, 1 (1967).
- ¹⁰ E. Vogel, R. Wenzl und H. Günther (unveröffentlicht).
- ¹¹ E. Vogel und H. D. Roth. *Angew. Chem.* **76**, 145 (1964); E. Vogel und W. A. Böll. *Angew. Chem.* **76**, 784 (1964).
- ¹² E. Vogel und W. Schröck (unveröffentlicht).
- ¹³ E. Vogel, Special Publication Nr. **21**, Chemical Society (London) 113 (1967).
- ¹⁴ F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll und E. Vogel. *Helv. Chim. Acta* **48**, 1494 (1965); H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel und J.-P. Weber. *Helv. Chim. Acta* **49**, 2017 (1966); W. Bremser, H. T. Grunder, E. Heilbronner und E. Vogel. *Helv. Chim. Acta* **50**, 84 (1967).
- ¹⁵ M. Dobler und J. D. Dunitz. *Helv. Chim. Acta* **48**, 1429 (1965).
- ¹⁶ H. Günther. *Z. Naturforsch.* **20b**, 948 (1965).
- ¹⁷ Privatmitteilung von Professor L. K. Montgomery, Indiana University, Bloomington.
- ¹⁸ J. A. Berson und M. R. Willcott III. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2752 (1965); **88**, 2494 (1966); *Record Chem. Progr.* (Kresge-Hooker Sci. Lib.) **27**, 139 (1966).
- ¹⁹ E. Ciganek. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 652 (1965); **89**, 1454 (1967); **89**, 1458 (1967).
- ²⁰ E. Vogel, F. Weyres, H. Lepper und V. Rautenstrauch. *Angew. Chem.* **78**, 754 (1966).
- ²¹ E. Vogel, E. De Cleur und W. A. Böll (unveröffentlicht).
- ²² H. A. Bent. *Chem. Reviews* **61**, 275 (1961).
- ²³ V. Rautenstrauch, H.-J. Scholl und E. Vogel. *Angew. Chem.* **80**, 278 (1968).
- ²⁴ E. Vogel, W. Grimme und S. Korte. *Tetrahedron Letters* 3625 (1965).

- ²⁵ E. Vogel, S. Korte, W. Grimme und H. Günther. *Angew. Chem.* **80**, 279 (1968).
²⁶ E. Vogel und W. Klug (unveröffentlicht).
²⁷ V. Rautenstrauch, H.-J. Scholl und E. Vogel (unveröffentlicht).
²⁸ G. L. Closs und L. E. Closs. *Angew. Chem.* **74**, 431 (1962).
²⁹ E. Vogel und H.-J. Scholl (unveröffentlicht).
³⁰ R. Hoffmann. *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1475 (1968).
³¹ E. Sondheimer und A. Shani. *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3168 (1964);
E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer und W. A. Böll. *Angew. Chem.* **76**, 785 (1964).
³² E. Vogel, W. Pretzer und W. A. Böll. *Tetrahedron Letters* 3613 (1965).
³³ E. Vogel. *Chimia* **22**, 21 (1968).
³⁴ M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher. *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 685 (1965).
³⁵ E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel und H. Günther. *Angew. Chem.* **78**, 755 (1966).
³⁶ E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel, U. Haberland und J. Eimer. *Angew. Chem.* **78**, 642 (1966).
³⁷ H. Musso und U. Biethan. *Chem. Ber.* **100**, 119 (1967).
³⁸ E. Vogel, A. Vogel, W. Sturm und H. K. Kübbeler (unveröffentlicht).
³⁹ E. Vogel, U. Haberland und H. Günther (unveröffentlicht).
⁴⁰ Privatmitteilung von Dr. H. Günther, Universität Köln.