

Aromatische 10- und 14 π -Elektronensysteme

Von E. VOGEL

Institut für Organische Chemie, Universität Köln

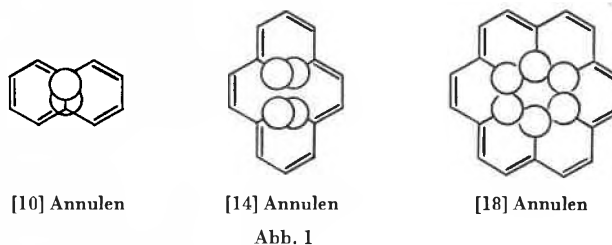
Summary

HÜCKEL's molecular orbital theory predicts that monocyclic fully conjugated polyenes containing a closed shell of $(4n + 2)\pi$ -electrons should be aromatic provided their carbon skeleton can attain a reasonably planar configuration. In the case of the elusive benzene homolog [10]annulene (two *trans* double bonds) severe steric interactions of the two internal hydrogen atoms exist in a planar arrangement. Consequently, this molecule cannot be expected to be aromatic. Molecular models, however, indicate that replacement of the internal hydrogen atoms in [10]annulene by a methylene group, by oxygen or by an imino group should allow the C_{10} -skeleton to become nearly planar. The resulting bridged [10]annulenes may therefore be considered to be suitable models to test HÜCKEL's rule for the neutral 10π -electron system. 1,6-Methano-[10]annulene (I), 1,6-oxido-[10]annulene (XXXIII), and 1,6-imino-[10]annulene (XXXVII) were synthesized from 1,4,5,8-tetrahydronaphthalene and shown to be aromatic molecules according to both chemical and physical criteria. The existence and aromaticity of these molecules suggested the idea of a homologous series of bridged annulenes (XXXVIII, XXXIX, XL etc.) which like the corresponding acenes contain $(4n + 2)\pi$ -electrons. From an inspection of STUART-BRIGGLE models of XXXIX and XL it follows that substantial planarity of the carbon perimeter is only possible in the *syn*- and *all-syn* forms and with oxygen atoms or imino groups as bridges. The validity of this concept is dramatically demonstrated by the synthesis of aromatic *syn*-bisoxido-[14]-annulene and olefinic anti-bismethano-[14]annulene.

Von den organischen Chemikern anfänglich kaum beachtet, leitete in den dreißiger Jahren E. HÜCKEL¹ durch die Entwicklung der Molekular-Orbital-Theorie ungesättigter Systeme ein neues Kapitel in der Geschichte aromatischer Verbindungen ein. Die HÜCKEL'sche MO-Theorie beinhaltet bekanntlich das Postulat, daß aromatischer Charakter nicht auf Verbindungen mit einer Sextett-Elektronenkonfiguration beschränkt ist, sondern allgemein zyklisch konjugierten Systemen mit $(4n + 2)\pi$ -Elektronen zukommt, vorausgesetzt, daß ein ebenes oder annähernd ebenes Kohlenstoffgerüst gewährleistet ist. Es bedurfte der Entdeckung der Tropolone² und des Tropyliumions³, um die volle Bedeutung dieser Theorie offenbar werden zu lassen. Inzwischen ist die Zahl der neuartigen nichtbenzoiden aromatischen Systeme, die die Versuche, die Hückel-Regel zu verifizieren, hervorgebracht haben, bereits Legion. Lag den Tropy-

liumverbindungen noch das Elektronensextett zugrunde, so wurde dieser Rahmen gesprengt, als durch die Synthese von Cyclopropenylkationen⁴ Vertreter mit 2- und durch die des Cyclooctatetraendianions⁵ und Cyclononatetraenylanions⁶ solche mit 10 π -Elektronen bekannt wurden.

Die durch die Hückel-Theorie eröffnete Perspektive, daß Benzol noch aromatische Homologe besitzt, nämlich solche mit 10, 14, 18, also $(4n + 2)\pi$ -Elektronen, mußte dem organischen Chemiker gleichsam als eine Herausforderung erscheinen. Um die Erschließung dieses faszinierenden Neulands hat sich vor allem der Arbeitskreis von F. SONDHEIMER Verdienste erworben. Im Laufe der letzten Jahre vermochten SONDHEIMER *et al.*⁷ bis zum 30-gliedrigen Ring fast die gesamte Reihe der Benzolhomologen – die sogenannten Annulene – zu präparieren. Eine der wenigen Ausnahmen bildete das potentiell aromatische, und daher besonders interessante Cyclodecapentaen ([10]Annulen), doch konnte über dessen Synthese jüngst VAN TAMELEN⁸ berichten. Die Annulene stellen unabhängig davon, ob man es mit $(4n + 2)$ - oder $4n$ - π -Elektronensystemen zu tun hat, sehr reaktive Verbindungen dar, die sich – abgesehen von der Nitrierung beim [18] Annulen⁹ – bisher keinen elektrophilen Substitutionen unterwerfen ließen. Im Falle der $(4n + 2)$ - π -Elektronensysteme [10]- und [14] Annulen, für die man am ehesten benzolähnliches Verhalten erwartet hätte, ist die beobachtete hohe Reaktivität durch eine sterische Konjugationsbehinderung erklärbar. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, verbietet es bei diesen Molekülen die Raumbeanspruchung der innerhalb der Ringe befindlichen Wasserstoffatome, daß die Kohlenstoffgerüste eine ebene



¹ E. HÜCKEL, *Z. Physik* 70 (1931) 204; *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Berlin 1938. A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, J. Wiley, New York 1961, S. 256.

² T. NOZOE in D. GINSBURG, *Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, Interscience, New York 1959, S. 339. D. M. G. LLOYD, *Carbocyclic Non-Benzenoid Aromatic Compounds*, Elsevier, Amsterdam 1966.

³ W. v. E. DOERING, *Theoretical Organic Chemistry*, Butterworths, London 1959, S. 35.

⁴ R. BRESLOW und H. W. CHANG, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 2367.

⁵ T. J. KATZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3784.

⁶ T. J. KATZ und P. J. GARRATT, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2852; E. A. LALANCETTE und R. E. BENSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2853.

⁷ F. SONDHEIMER, in *Pure & Appl. Chem.* 7 (1963) 363; F. SONDHEIMER, Special Publication No. 21, Chemical Society (London), im Druck.

⁸ E. E. VAN TAMELEN und T. L. BURKOTH, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 151.

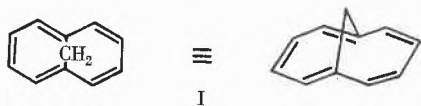
⁹ F. SONDHEIMER, private Mitteilung.

Lage einnehmen können, es sei denn um den Preis starker Bindungswinkeldeformationen. Beim [18] Annulen, das als erstes Benzolhomologes sowohl die $(4n + 2)$ -Regel erfüllt als auch ohne wesentliche gegenseitige Behinderung der inneren Wasserstoffatome eine ebene Konformation zu erreichen vermag, scheint dagegen ein Widerspruch zur Theorie vorzuliegen, denn der Polyencharakter dieses Kohlenwasserstoffs entspricht zweifellos nicht den klassischen Vorstellungen von einer aromatischen Verbindung.

Im Sinne der modernen Kriterien für Aromatizität, die sich nicht auf die chemische Reaktivität, sondern auf die Delokalisierung der π -Elektronen im Grundzustand des Moleküls beziehen¹⁰, darf [18] Annulen jedoch als Aromat aufgefaßt werden. So besitzt [18] Annulen ähnlich dem Benzol die Fähigkeit, einen durch ein äußeres Magnetfeld im π -Elektronensystem induzierten Ringstrom aufrechtzuerhalten. Diese Eigenschaft erschließt sich aus dem NMR-Spektrum der Verbindung, in dem die inneren und äußeren Protonen als Folge des mit dem Ringstrom verbundenen sekundären Magnetfelds bei sehr hohem bzw. bei sehr tiefem Feld absorbieren ($\tau = 11,8$ bzw. $1,1$). Einen weiteren Hinweis auf eine aromatische Struktur des [18] Annulens liefert die Röntgenstrukturanalyse. Aus dieser geht hervor, daß das Molekül ein Symmetriezentrum besitzt, die Bindungen des Konjugationssystems somit nicht alternieren⁷.

Die eindrucksvolle Bestätigung, die die Hückel-Regel im Bereich ionischer $(4n + 2)\pi$ -Elektronensysteme erfahren hat, rechtfertigte die Erwartung, daß auch neutrale 10π - und 14π -Elektronensysteme aromatische Eigenschaften aufweisen, sofern sie nur in ebene Kohlenstoffskette eingebettet sind. Es war ein naheliegender Gedanke, die vorausgesagte Aromatizität dieser Systeme dadurch sichtbar zu machen, daß man die der Koplanarität ihrer Ringgerüste im Wege stehenden Hindernisse beseitigt¹¹.

Bei Studien an Dreiding-Modellen wurden wir gewahr, daß bei einem Austausch der inneren Wasserstoffatome im [10] Annulen durch eine CH_2 -Gruppe eine weitgehende, wenn auch nicht vollständige Einebnung des C_{10} -Gerüsts möglich ist. Das hiermit konzipierte 1,6-Methano-[10] annulen (I) schien uns daher ein geeignetes Modell, die Gültigkeit der Hückel-Regel für den Fall des neutralen 10π -Elektronensystems zu prüfen^{12, 13}.



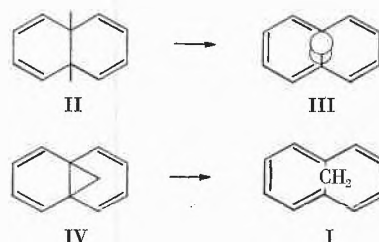
¹⁰ J. A. ELVIDGE und L. M. JACKMAN, *J. Chem. Soc. (London)* 1961, 859; L. M. JACKMAN, F. SONDHEIMER, Y. AMIEL, D. A. BEN-EFRAIM, Y. GAONI, R. WOLOVSKY und A. A. BOTHNER-BY, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 4307.

¹¹ Vgl. hierzu die Synthese des aromatischen 14π -Elektronensystems *trans*-15,16-Dimethyldihydropyren, V. BOEKELHEIDE und J. B. PHILLIPS, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 51 (1964) 550.

¹² E. VOGEL und H. D. ROTH, *Angew. Chem.* 76 (1964) 145.

¹³ E. VOGEL, Special Publication No. 21, Chemical Society (London), im Druck.

Als Vorbild für die Synthese von 1,6-Methano-[10]annulen diente die vieldiskutierte, bislang jedoch nicht verifizierte, thermische Valenzisomerisierung des *cis*-9,10-Dihydronaphthalins (II)¹⁴ zum [10] Annulen (III). Man überzeugt sich leicht davon, daß 1,6-Methano-[10]annulen valenzisomer ist mit dem einen Cyclopropanring enthaltenden *cis*-9,10-Dihydronaphthalinderivat Tricyclo [4,4,1,0] undeca-2,4,7,9-tetraen (IV), das gewissermaßen als ein «doppeltes» Norcaradien aufzufassen ist. Von dieser Verbindung durfte man annehmen, daß sie sehr instabil ist und sich vermutlich spontan zum 1,6-Methano-[10] annulen isomerisiert. Ihre Synthese würde somit zugleich auf die Darstellung des gesuchten [10] Annulen-Kohlenwasserstoffs hinauslaufen.



Der denkbar einfachste Weg, zu dem «doppelten» Norcaradien zu gelangen, wäre die Addition von Methylgruppen an die 9,10-Bindung des Naphthalins. Diese Reaktion ist jedoch gegenüber Additionen an andere Naphthalinbindungen sicher benachteiligt, da in ihrem Übergangszustand beide Kerne ihre aromatische Natur einbüßen würden. Tatsächlich ließ sich bei der Einwirkung von Methylgruppen auf Naphthalin nur Addition an die 1,2-Bindung unter Bildung von Benzonorcaradien feststellen – in Übereinstimmung mit früheren Befunden von DOERING¹⁵.

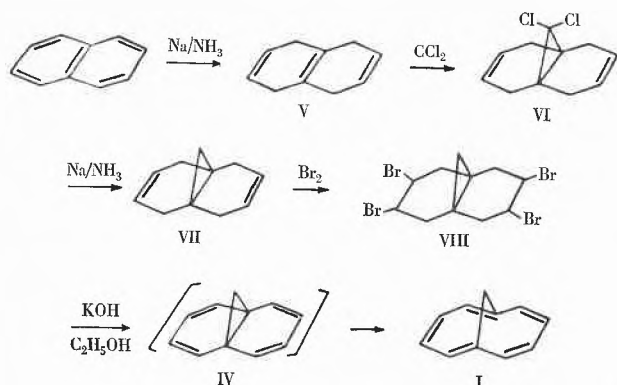
Das Scheitern der Direktumwandlung von Naphthalin in 1,6-Methano-[10]annulen zwang dazu, Naphthalin durch Birch-Reduktion zunächst in 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin (V)¹⁶ überzuführen. Auf das Trien V ließ man danach Dichlorcarben, erzeugt aus Chloroform und Kalium-*tert.*-butylat, einwirken, wobei unter selektiver Addition des Carbens an die nukleophilere zentrale Doppelbindung die Dichlorcyclopropanverbindung VI entstand. Die reduktive Eliminierung der Chloratome des Dichlorids mit Natrium in flüssigem Ammoniak lieferte den Cyclopropankohlenwasserstoff VII, der dann weiter mit Brom in der Kälte in das Tetrabromid VIII umgewandelt wurde. Es bestand nun die Chance, von dem Tetrabromid durch baseninduzierte Abspaltung von vier Mol Bromwasserstoff in einem Zuge zum 1,6-Methano-[10]annulen zu gelangen. In einem orientierenden Versuch erhitzte man das Tetrabromid einfach mit alkoholischem Kaliumhydroxid. Offenbar wurden damit auf An-

¹⁴ E. E. VAN TAMELEN und B. PAPPAS, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3296.

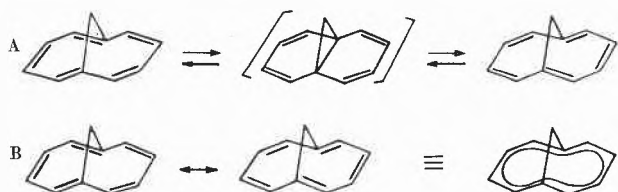
¹⁵ W. v. E. DOERING und M. J. GOLDSTEIN, *Tetrahedron* 5 (1959) 53.

¹⁶ W. HÜCKEL und H. SCHLEE, *Chem. Ber.* 88 (1955) 346.

hieb die optimalen Eliminierungsbedingungen getroffen, denn man erhielt in über 70-prozentiger Ausbeute einen blaßgelben kristallinen Kohlenwasserstoff der erwarteten molekularen Zusammensetzung $C_{11}H_{10}$ ¹².



Für diesen Kohlenwasserstoff mußten hauptsächlich die Strukturen des «doppelten» Norcaradiens und des isomeren 1,6-Methano-[10]annulens in Betracht gezogen werden. Liegt das Annulen vor, so erhebt sich sogleich die Frage nach der Natur seines 10π -Elektronensystems. Hierbei sind drei Möglichkeiten zu diskutieren:



Die erste, wenig wahrscheinliche, wäre ein 1,6-Methano-[10]annulen mit fünf fixierten Doppelbindungen. Dann hätte man in Analogie zum Cyclooctatetraen ein System mit fluktuierenden π -Bindungen zu erwägen. Eine solche Bindungsfuktuation könnte auf triviale Weise erfolgen oder auch durch eine Cycloheptatrien-Norcaradien-Valenztautomerie mit einer geringen Gleichgewichtskonzentration des «doppelten» Norcaradiens verursacht sein (A). Die dritte und interessanteste Möglichkeit wäre schließlich die Gegenwart eines delokalisierten 10π -Elektronensystems, d.h. die Tautomerie-Pfeile (bei A) wären durch das Mesomerie-Symbol zu ersetzen (B).

Es liegt auf der Hand, daß die Lösung dieses reizvollen Strukturproblems nur durch Anwendung physikalischer, insbesondere spektroskopischer Untersuchungsmethoden herbeizuführen ist. Die wertvollsten Aufschlüsse versprach von vornherein die magnetische Kernresonanz.

Das NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs (Abb. 2) ist sehr einfach. Es enthält lediglich ein acht vinylichsches Protonen entsprechendes AA'BB'-System bei relativ niedrigem Feld, zentriert bei $\tau = 2,9$, sowie ein scharfes Signal für zwei Methylenprotonen bei auffallend hohem Feld, oberhalb des TMS-Standards bei $\tau = 10,5$. Das

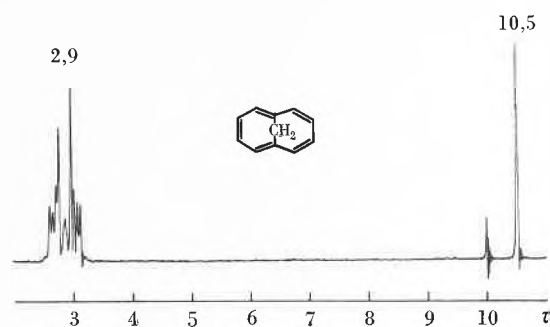


Abb. 2. NMR-Spektrum des 1,6-Methano-[10]annulens (I) (in CCl_4 ; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan)

Vorhandensein eines einzigen AA'BB'-Systems einerseits und die Singulett-Natur des CH_2 -Signals andererseits lassen den Schluß zu, daß die durch C^1 , C^6 und das Methylen-C-Atom beschriebene Ebene eine Symmetrieebene des Moleküls darstellt, die Protonen der CH_2 -Gruppe sich also in gleicher Umgebung befinden. Wie man sofort erkennt, wird dieser Symmetriebedingung sowohl das «doppelte» Norcaradien als auch das mesomere 1,6-Methano-[10]annulen gerecht. Sie wird darüber hinaus von dem tautomeren 1,6-Methano-[10]annulen erfüllt, vorausgesetzt daß die Fluktuation der π -Bindungen schneller erfolgt, als es der NMR-Zeitskala entspricht; die beobachteten chemischen Verschiebungen wären in diesem Falle Mittelwerte. Allein das 1,6-Methano-[10]annulen mit fixierten π -Bindungen ist nicht im Einklang mit dem Habitus des NMR-Spektrums und scheidet aus der Diskussion aus. Die Gegenwart eines tautomeren Annulens ist dadurch zu widerlegen, daß das Spektrum keine temperaturabhängige Gestalt zeigt (vermessen bis $-140^\circ C$). Gewichtige Argumente gegen die Struktur des «doppelten» Norcaradiens liefern endlich die Absorption der vinylichschen Protonen bei sehr niedrigem Feld sowie die für die CH_2 -Protonen ermittelte ^{13}C -H-Kopplungskonstante von 142 Hz. Cyclopropanmethylenprotonen ließen demgegenüber eine ^{13}C -H-Kopplung von etwa 160 Hz erwarten. Es verbleibt damit

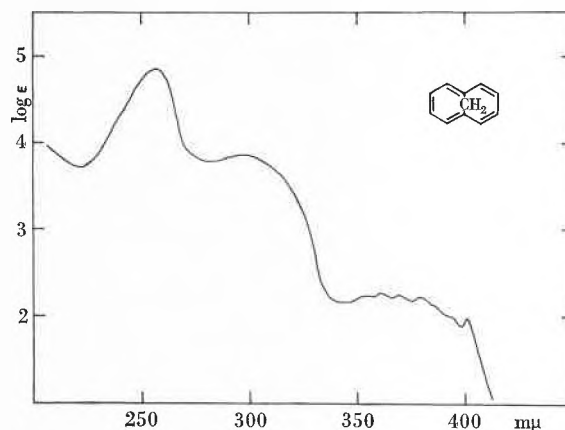


Abb. 3. UV-Spektrum von 1,6-Methano-[10]annulen (I) (in Cyclohexan)

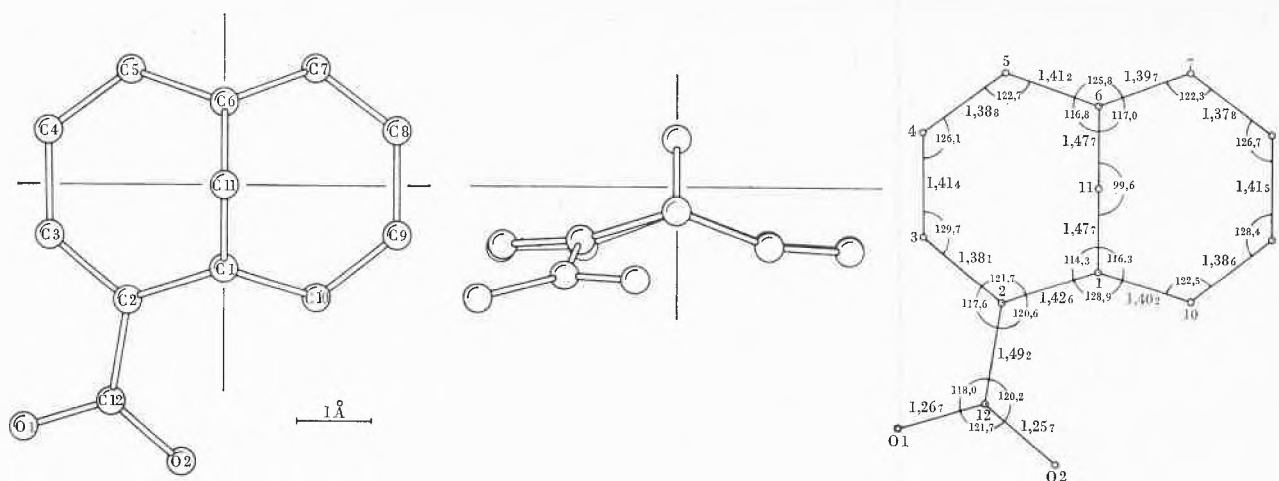


Abb. 4. Molekulare Geometrie der 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure (XIX)
(M. DOBLER und J. D. DUNITZ, *Helv. Chim. Acta* 48 [1965] 1429)

als einzige, mit allen NMR-Befunden – chemischen Verschiebungen und Kopplungsparametern¹⁷ – verträgliche Struktur die des mesomeren 1,6-Methano-[10]annulens.

Nicht minder überzeugend als durch das NMR-Spektrum wird die Cyclopropanstruktur durch das UV-Spektrum des Kohlenwasserstoffs (Abb. 3) ausgeschlossen. Dieses besitzt drei ausgeprägte Banden, von denen die längstwellige Schwingungfeinstruktur erkennen läßt. Das Gesamtbild entspricht weitgehend dem spektralen Habitus, wie er beim Benzol beobachtet wird, und deutet somit auf eine enge Verwandtschaft zwischen den Elektronenstrukturen der π -Systeme in den beiden Verbindungen hin¹⁸.

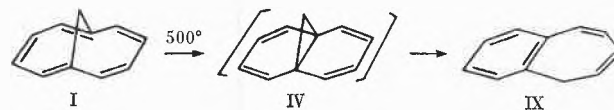
Aus den angeführten NMR- und UV-spektroskopischen Befunden ist das Fazit zu ziehen, daß unserem Kohlenwasserstoff mit Sicherheit die Struktur des 1,6-Methano-[10]annulens zukommt. Auch über die Natur seines 10π -Elektronensystems dürfte kein Zweifel mehr bestehen. Die im NMR-Spektrum festgestellte Absorption der vinyllischen Protonen bei sehr niedrigem Feld, verbunden mit der starken Abschirmung der über dem peripheren Zehnring befindlichen Methylenprotonen, kann als zuverlässiges Kriterium für das Vorhandensein eines Ringstroms im 1,6-Methano-[10]annulen gewertet werden. Im Sinne moderner Definition ist der Kohlenwasserstoff demnach als eine aromatische Verbindung anzusprechen.

Inzwischen liegt auch das Ergebnis einer von DOBLER und DUNITZ¹⁹ durchgeführten Röntgenstrukturanalyse eines 1,6-Methano-[10]annulen-Derivats, der noch zu erörternden 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure (XIX), vor. Die Analyse bestätigt vollauf die getroffene Strukturzuordnung. Interessanterweise ist der Brückenbindungswinkel, der zu $99,6^\circ$ gefunden wurde, beträcht-

lich 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 des Zehnrings keine nennenswerte Alternierung; ihr Mittelwert von $1,40 \text{ \AA}$ entspricht dem Benzol-C-C-Abstand (Abb. 4).

Es stellt sich nunmehr die brennende Frage, ob der durch das Kernresonanzspektrum und durch die Röntgenstrukturanalyse enthüllte aromatische Charakter des 1,6-Methano-[10]annulens im Grundzustand sich auch auf die chemische Reaktivität des Moleküls erstreckt. Die nachstehend aufgeführten Reaktionen mögen illustrieren, daß 1,6-Methano-[10]annulen bezüglich seiner Chemie tatsächlich als Aromat bezeichnet werden kann²⁰.

Wie steht es zunächst mit der Stabilität des 1,6-Methano-[10]annulens? Obwohl das Molekül formal fünf konjugierte Doppelbindungen besitzt und überdies erheblich gespannt sein dürfte, zeigt es keine Neigung zur Polymerisation und ist unempfindlich gegenüber Sauerstoff. Der Kohlenwasserstoff überdauert in evakuierten Ampullen längeres Erhitzen auf $150\text{--}200^\circ$, erfährt jedoch bei einer bei 500° durchgeführten Pyrolyse (kurze Kontaktzeit) vollständige Isomerisierung unter Bildung von Benzocycloheptatrien-(1,3,5) (IX)²¹. Diese Umlagerung entspricht der unlängst von BERSON²¹ aufgedeckten Skelettlagerung der Tropilidene und ist wie dort am besten durch die Annahme einer Norcariadien-Zwischenstufe (IV) zu erklären.



¹⁷ H. GÜNTHER, *Z. Naturforsch.* 20b (1965) 948.

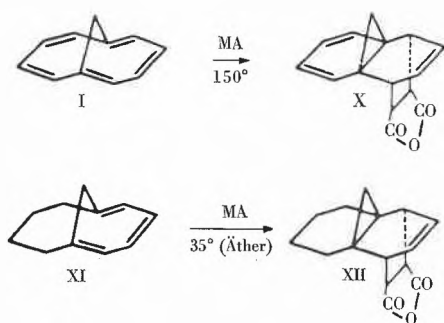
¹⁸ H.-R. BLATTMANN, W. A. BÖLL, E. HEILBRONNER, G. HOHLNEICHER, E. VOGEL und J.-P. WEBER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2017.

¹⁹ M. DOBLER und J. D. DUNITZ, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1429.

²⁰ E. VOGEL und W. A. BÖLL, *Angew. Chem.* 76 (1964) 784.

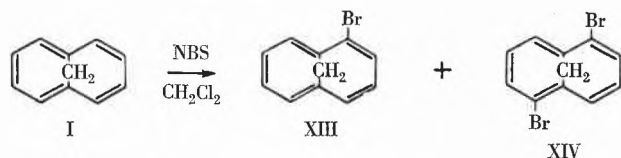
²¹ J. A. BERSON und M. R. WILLCOTT III, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 2494.

Sehr aufschlußreich ist auch das Verhalten des 1,6-Methano-[10]annulens gegenüber Maleinsäureanhydrid. In siedendem Benzol läßt sich selbst nach mehrstündigem Erhitzen keine Umsetzung feststellen. Bei 150° tritt indessen langsame Reaktion ein, die zu einem vom «doppelten» Norcaradien abgeleiteten Addukt (X) führt. Im Gegensatz zum 1,6-Methano-[10]annulen nimmt dessen Tetrahydroderivat XI bereits in siedendem Äther Maleinsäureanhydrid auf, wobei das zu X analoge Addukt XII entsteht²². Der Reaktivitätsunterschied der beiden Kohlenwasserstoffe I und XI bei der Diensynthese mit Maleinsäureanhydrid weist augenscheinlich auf eine beträchtliche π -Elektronenwechselwirkung im [10]-Annulen I hin.



Das aromatenartige chemische Verhalten des 1,6-Methano-[10]annulens äußert sich am auffälligsten in der Bildung von Substitutionsprodukten bei der Einwirkung elektrophiler Agenzien²⁰.

Im Hinblick auf das beim [18]Annulen beobachtete Auftreten eines Brom-Addukts schien der Verlauf der Reaktion mit Brom oder Bromierungsagenzien von besonderem Interesse. Der Kohlenwasserstoff liefert sowohl mit elementarem Brom in Methylenchlorid bei 0° als auch mit N-Bromsuccinimid in siedendem Methylenchlorid ein flüssiges Monobrom-Substitutionsprodukt, das 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen (XIII), in hoher Ausbeute. Gelangt ein Überschuß von N-Bromsuccinimid zur Anwendung, so erhält man in der Hauptmenge das kristalline 2,7-Dibrom-1,6-methano-[10]annulen (XIV).



Der Beweis, daß diese Bromide Derivate des 1,6-Methano-[10]annulens darstellen, wird vor allem durch ihre NMR-Spektren erbracht (Abb. 5). In Analogie zum Kohlenwasserstoffspektrum erscheinen in den Spektren von Mono- und Dibromid die Resonanzen der vinyl-

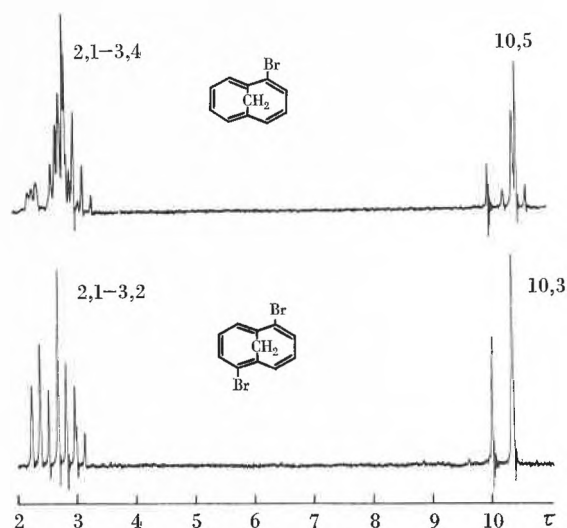


Abb. 5. NMR-Spektren von 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen (XIII) und 2,7-Dibrom-1,6-methano-[10]annulen (XIV) (in CCl_4 ; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan)

sehen Protonen bei sehr niedrigem Feld, während die Methylenprotonensignale oberhalb $\tau = 10$ auftreten. Im Falle des Monobromids befinden sich die Brückenprotonen nicht mehr in gleicher Umgebung und geben daher zu einem AB-System Anlaß. Ob der Bromsubstituent die 2- oder die 3-Stellung einnimmt, läßt sich aus dem Spektrum allein nicht mit letzter Sicherheit entscheiden. Das Dibromid zeigt in seinem Spektrum wiederum ein scharfes Signal für die Methylenprotonen, woraus hervorgeht, daß die Bromsubstituenten symmetrisch zur Brücke angeordnet sind. Wie aus einer Analyse der Resonanzen der vinylischen Protonen (ABC-System) abgeleitet werden kann, sind die Bromatome 2,7-ständig. Diese Zuordnung fand eine nachträgliche Bestätigung durch eine Röntgenstrukturuntersuchung der Dibromverbindung²³. Aus der Struktur des Dibromids folgt zwangsläufig, daß es sich beim Monobromid um 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen (XIII) handelt.

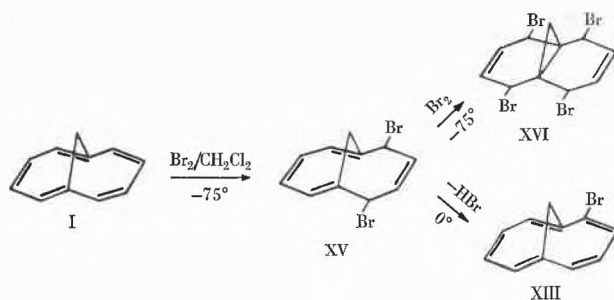
Wie hat man sich den Reaktionsablauf der Bromsubstitution beim 1,6-Methano-[10]annulen vorzustellen? Liegt eine wahre elektrophile Substitution vor, oder hat man es mit einem Additions-Eliminierungs-Prozeß zu tun? Einigen Einblick in den Mechanismus der Bromierung gewährt das Studium der Reaktion bei tiefer Temperatur²⁴.

Bei -75° ist Substitution nicht mehr zu beobachten. Werden zwei Mol Brom eingesetzt, so läßt sich mit über 75prozentiger Ausbeute ein Tetrabrom-Addukt mit der Cyclopropanstruktur XVI gewinnen. Aus dem NMR-Spektrum des Addukts ist zu schließen, daß die Verbindung sterisch einheitlich ist und beide Brompaare im Sinne einer *cis*-1,4-Addition angelagert wurden. Sehr

²² E. VOGEL, W. WIEDEMANN, H. D. ROTH, J. EIMER und H. GÜNTHER, *Liebigs Ann. Chem.* (im Druck).

²³ J. D. DUNITZ, private Mitteilung.

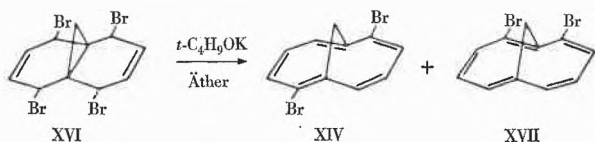
²⁴ E. VOGEL, W. A. BÖLL und M. BRISKUP, *Tetrahedron Letters* 1966, 1569.



wahrscheinlich ist in bezug auf den Cyclopropanring das eine Brompaar *syn*- und das andere *anti*-ständig. Bei Verwendung von nur einem Mol Brom bei -75° kann NMR-spektroskopisch die Bildung eines labilen Dibrom-Addukts nachgewiesen werden. Für dieses Addukt kommen die Cycloheptatrien-Struktur XV sowie die XV entsprechende Norcaradien-Struktur in Betracht. Eine Entscheidung zugunsten der Struktur mit unverändertem Kohlenstoffgerüst (XV) ermöglichte der Vergleich des NMR-Spektrums des Dibrom-Addukts mit dem des Kohlenwasserstoffs 2,5-Dihydro-1,6-methano-[10]annulen. Versuche, das Dibromid zu isolieren, führten nicht zum Ziel, da es schon unterhalb 0° unter Bildung des 2-Brom-Substitutionsprodukts (XIII) Bromwasserstoff abspaltet. Der Reaktionsweg vom Dibrom- zum Tetrabrom-Addukt ist vorläufig noch undurchsichtig. Die Bildung des Cyclopropanrings könnte sowohl mit dem Bromangriff gekoppelt als auch durch ein der Addition vorgelagertes Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht verursacht sein.

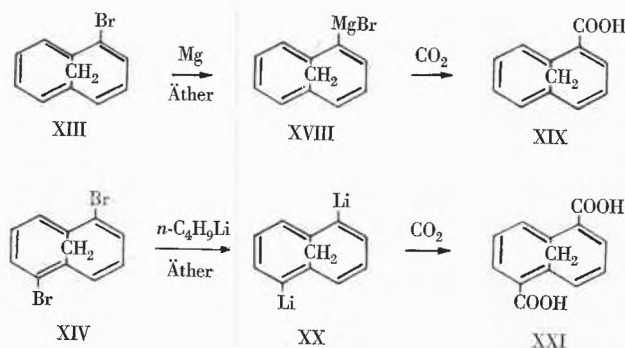
Diese Experimente deuten darauf hin, daß 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen bei tiefer Temperatur durch einen Additions-Eliminierungs-Prozeß entsteht. Möglicherweise wird dieser Mechanismus mit steigender Temperatur durch eine elektrophile Substitution abgelöst.

Das Tetrabrom-Addukt erwies sich als ein nützliches Zwischenprodukt bei der Präparierung von Dibrom-Derivaten des Kohlenwasserstoffs. Beim Behandeln mit Basen, vorzugsweise Kalium-*tert*-butylat, unterliegt es rascher Dehydrobromierung, wobei ein leicht trennbares Gemisch von 2,7- und 2,10-Dibrom-1,6-methano-[10]annulen erhalten wird (XIV bzw. XVII).

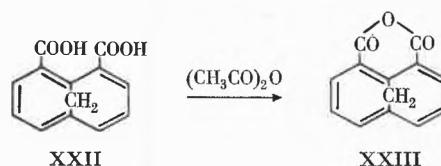


Die Mono- und Dibrom-Substitutionsprodukte XIII bzw. XIV und XVII nehmen in der Chemie des 1,6-Methano-[10]annulens eine Schlüsselstellung ein, denn sie lassen sich in zahlreiche weitere Derivate des Kohlenwasserstoffs umwandeln. So bildet das Monobromid mit Magnesium ebenso leicht wie Brombenzol die Grignard-Verbindung (XVIII), und deren Carboxylierung liefert

mit über 80prozentiger Ausbeute die schon erwähnte 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure (XIX). Die Überführung der 2,7- und 2,10-Dibromide in die entsprechenden Dicarbonsäuren (XXI und XXII) konnte ebenfalls realisiert werden; in diesem Falle erzielte man die besten Ausbeuten, wenn mit den lithiumorganischen Verbindungen gearbeitet wurde.

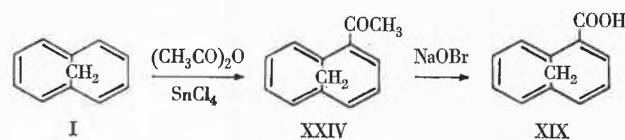


Die vom 2,10-Dibromid (XVII) abgeleitete Dicarbonsäure (XXII) kann durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid glatt in das Anhydrid XXIII übergeführt werden. Dieser Befund ist insofern überraschend, als die Anhydridbildung dem 1,6-Methano-[10]annulen-System eine zusätzliche Spannung auferlegt, aufgrund der man seinen Kollaps zum entsprechenden «doppelten» Norcaradien hätte erwarten können. Die Spektren des Anhydrids beweisen jedoch eindeutig seine 1,6-Methano-[10]annulen-Struktur.

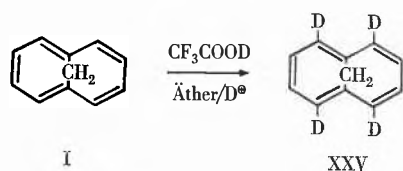


Außer der Reaktion mit Brom wurde 1,6-Methano-[10]annulen der Einwirkung zahlreicher anderer elektrophiler Agenzien unterworfen; auch hierbei erhielt man meistens Substitutionsprodukte.

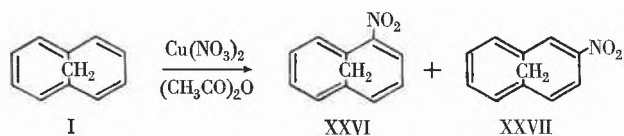
Mit Essigsäureanhydrid und Zinntetrachlorid, einem beim Azulen bewährten Acetylierungsmittel, entstand ein einheitliches Monoacetyl-Derivat (XXIV) in über 80prozentiger Ausbeute. Bei dieser Reaktion mußte der Substituent ebenfalls in die 2-Stellung getreten sein, denn die Acetylverbindung ergab bei der Oxydation mit Natriumhypobromit eine Carbonsäure, die sich mit der aus 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen gewonnenen Säure XIX als identisch erwies.



1,6-Methano-[10]annulen läßt sich unter nur geringfügiger Polymerisation deuterieren, wenn der Kohlenwasserstoff mit einer Mischung von Deuterotrifluoressigsäure in Äther und einer katalytischen Menge Deuterioschwefelsäure behandelt wird. Der Wasserstoff-Deuterium-Austausch, der sich NMR-spektroskopisch bequem verfolgen läßt, kommt nahezu zum Stillstand, nachdem vier Deuteriumatome in das Molekül eingetreten sind. Die Feststellung, daß das im NMR-Spektrum der Ausgangsverbindung vorhandene AA'BB'-System der vinylicischen Protonen im Zuge des Austauschprozesses in ein Singulett übergeht, erlaubt den Schluß, daß die Deuterierung entweder an allen α - oder an allen β -Positionen stattgefunden hat. Eine Analyse des Spektrums weist auf die α -Position als den Ort der Substitution (XXV) hin.



Als letztes Beispiel einer Substitution sei die Nitrierung angeführt. Da 1,6-Methano-[10]annulen empfindlich gegenüber starken Säuren ist, verwendete man als Nitrierungsmittel Kupfernitrat in Essigsäureanhydrid. Unter diesen Bedingungen bildeten sich sowohl Mono- als auch Dinitro-Substitutionsprodukte. Das Mononitro-Produkt ist nach dem NMR-Spektrum ein Gemisch der 2- und 3-Nitroverbindungen XXVI und XXVII. Eine Auftrennung gelang bisher nicht, doch konnte einheitliches 2-Nitroisomeres kürzlich durch Reaktion von 2-Lithium-1,6-methano-[10]annulen mit Stickstofftetroxid gewonnen werden²⁵. Die Fraktion der Dinitroverbindungen bestand in der Hauptmenge aus 2,7- und 2,10-Dinitro-1,6-methano-[10]annulen. Die Substitutionspositionen ergaben sich durch Vergleich der NMR-Spektren mit denen der strukturell gesicherten Dibrom-1,6-methano-[10]annulene.

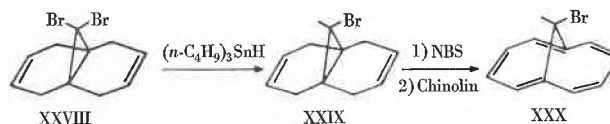


Das Ergebnis der Umsetzung von 1,6-Methano-[10]annulen mit einer Reihe repräsentativer Elektrophile kann dahingehend zusammengefaßt werden, daß diese Agenzien bevorzugt an der 2- bzw. α -Stellung angreifen und – wie für aromatische Verbindungen typisch – zur Bildung von stabilen Substitutionsprodukten führen.

Die relative Leichtigkeit, mit der das 10π -Elektronensystem des 1,6-Methano-[10]annulens dem Angriff

elektrophiler und auch radikalischer Agenzien unterliegt, läßt Substitutionen an der Methylenbrücke offensichtlich nicht zum Zuge kommen. Wie aus dem perspektivischen Formelbild von I hervorgeht, sollte ein Brückenradikal oder Brückencarboniumion aus geometrischen Gründen – Orthogonalität der $2p_z$ -Orbitale am Brücken-Kohlenstoffatom und den benachbarten Ring-Kohlenstoffatomen – keine Resonanzstabilisierung durch das 10π -Elektronensystem erfahren. Das Ausbleiben von Substitutionen an der CH_2 -Gruppe erscheint somit um so mehr plausibel.

Brückensubstituierte 1,6-Methano-[10]annulene sind indessen ohne Schwierigkeiten erhältlich, wenn der Substituent bereits in einem früheren Stadium der Synthese eingebaut wird²⁶. So gelangt man verhältnismäßig leicht zum 11-Brom-1,6-methano-[10]annulen (XXX), indem das Dibromcarben-Addukt XXVIII des 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalins durch reduktive Eliminierung eines Bromatoms mit Tri-*n*-butyl-zinnhydrid in das Monobromid XXIX und letzteres danach durch Allylbromierung-Dehydrobromierung in XXX umgewandelt wird. 11-Brom-1,6-methano-[10]annulen zeichnet sich durch bemerkenswerte Trägheit bei Reaktionen vom $\text{S}_{\text{N}}1$ - und $\text{S}_{\text{N}}2$ -Typ aus, eine Bestätigung für die Annahme, daß das Brückencarboniumion nicht durch Allylresonanz profitiert.



Es besteht schließlich die interessante Möglichkeit, die gesamte CH_2 -Brücke des 1,6-Methano-[10]annulens auszutauschen, und zwar durch eine O- bzw. durch eine NH-Brücke.

Tatsächlich ist das 1,6-Oxido-[10]annulen (XXXIII), dessen Synthese gleichzeitig im SONDHEIMERSCHEN²⁷ und im eigenen Arbeitskreis²⁸ realisiert werden konnte, bequemer zugänglich als der Kohlenwasserstoff (I). Als Ausgangsmaterial diente wie bei der Darstellung von I das 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin. Das Trien wurde nach W. HÜCKEL¹⁶ mit Perbenzoesäure – ähnlich dem Dichlorcarben ein elektrophiles Agens – umgesetzt, wobei unter selektiver Epoxidation der zentralen Doppelbindung das 9,10-Epoxid XXXI entstand. Die Bromierung des Epoxids lieferte das Tetrabromid XXXII, aus dem sich durch nachfolgende Behandlung mit Natriummethylat oder anderen starken Basen vier Mol Bromwasserstoff eliminieren ließen. Das hierbei gebil-

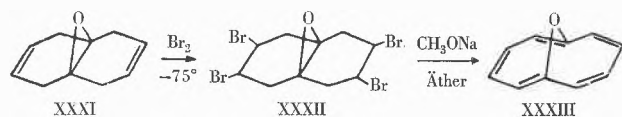
²⁶ E. VOGEL, W. GRIMME und S. KORTE, *Tetrahedron Letters* 1965, 3625.

²⁷ F. SONDHEIMER und A. SHANI, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 3168.

²⁸ E. VOGEL, M. BISKUP, W. PRETZER und W. A. BÖLL, *Angew. Chem.* 76 (1964) 785.

²⁵ E. VOGEL, H.-J. RIEBEL und W. A. BÖLL, unveröffentlichte Versuche.

dete gelbe Produkt, das in bis zu 90prozentiger Ausbeute anfiel, erwies sich als 1,6-Oxido-[10]annulen.



Die Struktur der Verbindung folgt eindeutig aus dem NMR-Spektrum: In Analogie zur Absorption der vinyli-schen Protonen des Kohlenwasserstoffs (I) beobachtet man lediglich ein bei tiefem Feld gelegenes AA'BB'-System, zentriert bei $\tau = 2,65$ (Abb. 6).

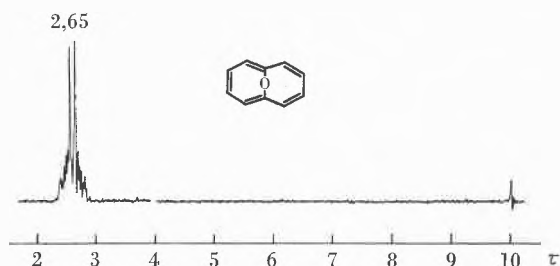


Abb. 6. NMR-Spektrum von 1,6-Oxido-[10]annulen (XXXIII) (in CCl_4 ; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan)

Daß im 1,6-Oxido- und 1,6-Methano-[10]annulen gleichartige 10π -Elektronensysteme vorliegen, manifestiert sich weiterhin in der Ähnlichkeit der UV-Spektren der beiden Verbindungen (Abb. 7). Beim 1,6-Oxido-[10]annulen kann somit keine nennenswerte Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms und dem 10π -Elektronensystem bestehen, wie dies aufgrund der Molekülgeometrie verständlich ist.

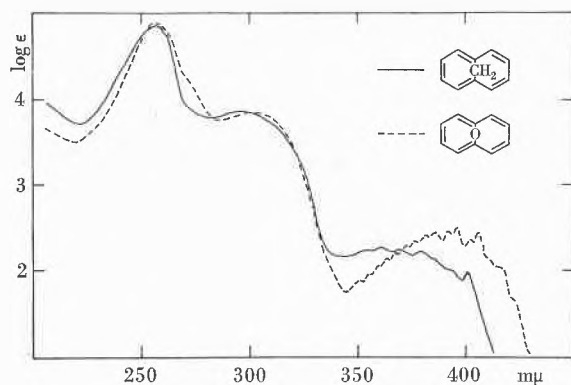


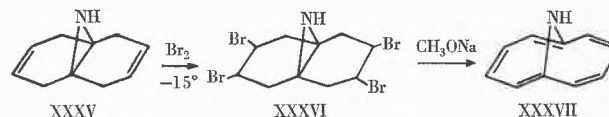
Abb. 7. UV-Spektren von 1,6-Oxido-[10]annulen (XXXIII) und 1,6-Methano-[10]annulen (I) (in Cyclohexan)

1,6-Oxido-[10]annulen ist ähnlich dem 1,6-Methano-[10]annulen bemerkenswert polymerisationsbeständig; selbst nach längerem Aufbewahren an der Luft bleibt es praktisch unverändert. Es vermag ebenfalls Substitu-

tionsreaktionen einzugehen, wenn auch nicht in der beim Kohlenwasserstoff festgestellten Vielfalt. Die Ursache für diese Einschränkung ist darin zu suchen, daß 1,6-Oxido-[10]annulen sehr empfindlich ist gegenüber Protonen- und Lewis-Säuren, unter deren Einwirkung es tiefgreifende Umlagerungen erleidet. Bereits unter den relativ milden Bedingungen der Chromatographie an Silicagel wandelt sich die 1,6-Oxido-Verbindung nahezu vollständig in ein intensiv gelbes Isomeres um, das als der neuartige Heterozyklus 1-Benzoxepin (XXXIV) erkannt wurde. Bei der Behandlung mit Protonensäuren tritt dagegen Isomerisierung zu α -Naphthol ein. Bei dieser Umlagerung kann 1-Benzoxepin nicht Zwischenstufe sein, denn das Oxepin-Derivat liefert mit Säuren andersartige, bisher nicht näher identifizierte Produkte.



Nach dem gleichen Schema, das der Synthese des 1,6-Methano- und 1,6-Oxido-[10]annulens zugrunde liegt, gelang auch die Präparierung des 1,6-Imino-[10]annulens (XXXVII)²⁹. Um zur 1,6-Iminoverbindung zu gelangen, mußte das Ausgangsmaterial 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin (V) in das dem Epoxid XXXI (bzw. dem Cyclopropankohlenwasserstoff VII) entsprechende Aziridin XXXV übergeführt werden. Da das Trien V mit Nitrosylchlorid bevorzugt das monomere 9,10-Nitroschlorid liefert, konnte die elegante Aziridinsynthese von CLOSS³⁰ Anwendung finden. Das auf diesem Wege gewonnene Aziridin XXXV wurde in der Kälte mit zwei Mol Brom umgesetzt und das hierbei gebildete Tetrabrom-Addukt XXXVI schließlich der Dehydrobromierung mit Natriummethylat unterworfen. Man gewann in hoher Ausbeute ein bromfreies gelbes Produkt, bei dem es sich um das gewünschte 1,6-Imino-[10]annulen handelte.



Das NMR-Spektrum der Verbindung entspricht ganz der Erwartung (Abb. 8). Bei tiefem Feld beobachtet man das von den anderen 1,6-überbrückten [10] Annulenen her geläufige AA'BB'-System der vinyli-schen Protonen, im vorliegenden Falle bei $\tau = 2,8$ zentriert. Komplementär hierzu sollte die Absorption des dem Abschirmeffekt des Ringstroms im 10π -Elektronensystem ausgesetzten

²⁹ E. VOGEL, W. PRETZER und W. A. BÖLL, *Tetrahedron Letters* 1965, 3613.

³⁰ G. L. CLOSS und S. J. BROIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 6068.

Iminoprotonen bei sehr hohem Feld erscheinen. In der Tat findet sich das charakteristisch breite Imino-Protonensignal oberhalb des TMS-Standards bei $\tau = 11,1$, in offensichtlicher Analogie zur Absorption der Methylenprotonen beim 1,6-Methano-[10]annulen.

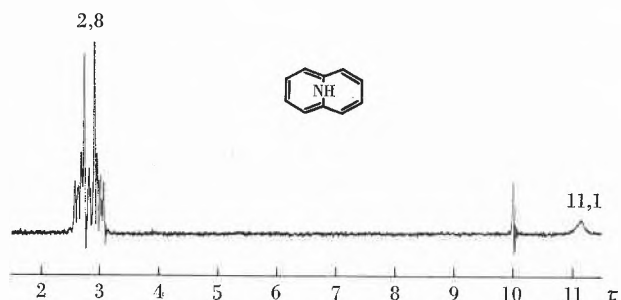
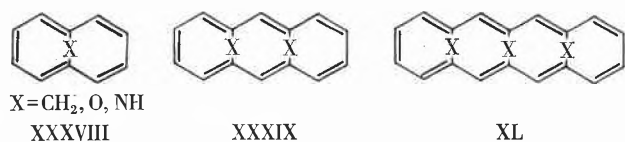
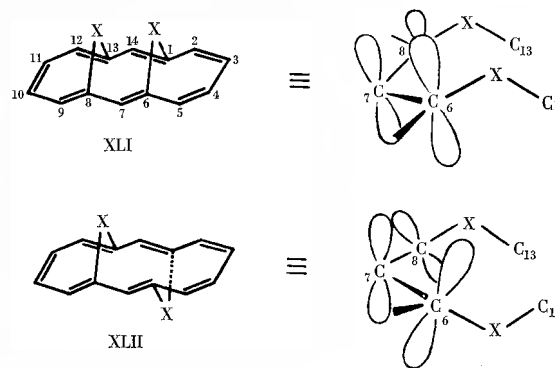


Abb. 8. NMR-Spektrum von 1,6-Imino-[10]annulen (XXXVII) (in CCl_4 ; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan)

Die Existenzfähigkeit und Aromatizität von 1,6-Methano-, 1,6-Oxido- und 1,6-Imino-[10]annulen führte zwangsläufig zur Konzeption der nebenstehenden homologen Reihe überbrückter Annulene XXXVIII, XXXIX, XL usf., die wie die ihnen entsprechenden linear anellierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, die Acene, $(4n + 2) \pi$ -Elektronen enthalten.



Da die Hückel-Regel nach den Berechnungen von DEWAR und GLEICHER³¹ bis zum 22 π -Elektronensystem als gültig erachtet werden kann, sollte es hauptsächlich eine Frage der Geometrie des Perimeters sein, ob die beim Prototyp XXXVIII festgestellte Aromatizität sich auch auf dessen nächste Homologe XXXIX und XL erstreckt. Sobald mehr als eine Brücke vorhanden ist, tritt geometrische Isomerie auf, die beim [14] Annulene-System die Existenz einer *syn*- und *anti*-Form (XLI und XLII) und beim [18] Annulene-System bereits die von drei Formen (*syn-syn*, *syn-anti* und *anti-anti*) ermöglicht. Aus Dreiding-Modellen und Stuart-Kalotten der Homologen von XXXVIII geht hervor, daß diese Moleküle im Gegensatz zu den flexiblen nichtüberbrückten Annulenen relativ starre Ringgerüste besitzen und daß eine weitgehende Einebnung des Perimeters am ehesten bei den *syn*- bzw. *all-syn*-Formen erreichbar ist. Wie sich den Modellen weiterhin entnehmen läßt, hat die Vergrößerung des Kohlenstoffperimeters von 10 auf 14 bzw. 18 C-Atome eine fühlbare Entspannung des Brückenbindungs-



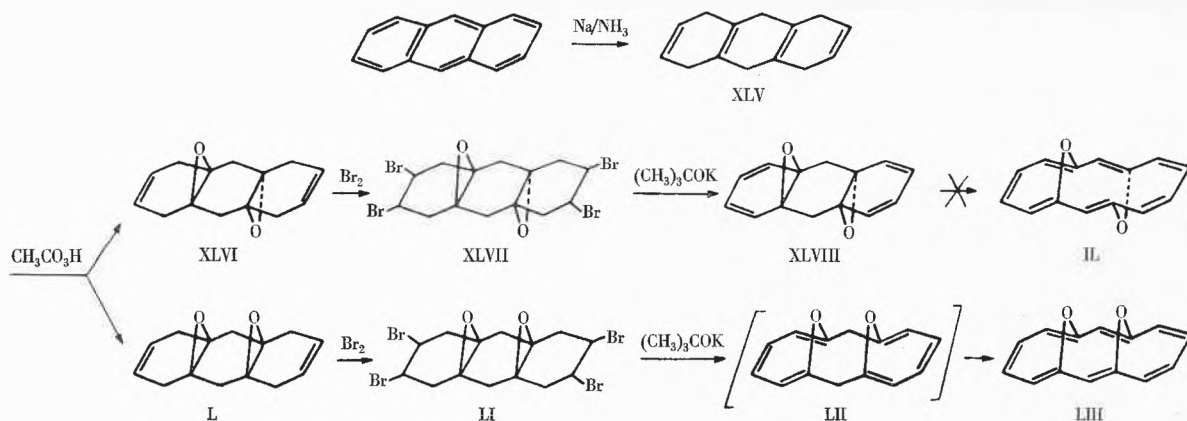
winkels zur Folge, so daß bei den *syn*-Konfigurationen des [14]- und [18] Annulene-Systems eine stärkere Abflachung des Perimeters möglich ist als beim Stammsystem XXXVIII selbst. Mit einer merklichen Beeinflussung der Perimetergeometrie durch die Natur der Brücken ist nur bei den *syn*-Formen zu rechnen. Eine gegenseitige sterische Behinderung der Brücken würde zu einer mehr oder weniger starken Abbeugung des Annulene-Gerüsts führen und dadurch die Delokalisierung im π -Elektronensystem beeinträchtigen.

Was die hier näher interessierenden 1,6;8,13-überbrückten [14] Annulene betrifft, so können bei der *syn*-Form (XLI) – günstige sterische Verhältnisse bei den Brücken vorausgesetzt – die 2 p_z -Orbitale an C⁶, C⁷ und C⁸ (desgleichen die an C¹, C¹⁴ und C¹³) eine annähernd parallele Lage einnehmen, während bei der *anti*-Form (XLII) sowohl die 2 p_z -Orbitale an C⁶ und C⁷ als auch die an C⁷ und C⁸ eine erhebliche Verdrehung gegeneinander aufweisen. Die *syn*-Form läßt somit ohne Zweifel die höhere Resonanzstabilisierung voraussehen.



Bei der Wahl der Brücken wird man zunächst an CH_2 -Gruppen denken, zumal die NMR-Absorption derartiger Brücken- CH_2 -Protonen einen vortrefflichen Indikator für das Ausmaß der π -Elektronen-Delokalisierung im Perimeter darstellt. Beim *syn*-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulene (XLIII) besteht jedoch nach Aussagen von Kalottenmodellen eine beträchtliche Überlappung der beiden inneren Brückenwasserstoffatome, so daß eine Abbeugung des C₁₄-Perimeters und eine damit einhergehende Konjugationsbehinderung zu befürchten ist. Eine Beseitigung dieser H-H-Wechselwirkung wäre dadurch zu erreichen, daß die beiden inneren Wasserstoffatome durch eine CH_2 -Gruppe ersetzt werden. Versuche, das hieraus hervorgehende völlig starre [14] Annulene XLIV zu synthetisieren, sind zur Zeit im Gang. Die sterische Brückenwechselwirkung ist dagegen vernachlässig-

³¹ M. J. S. DEWAR und G. J. GLEICHER, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 685.



bar gering, wenn anstelle der CH_2 -Gruppen die weniger voluminösen Sauerstoffatome Verwendung finden.

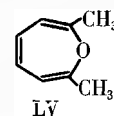
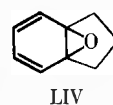
Im Falle der überbrückten [14] Annulene XXXIX ist demnach die Chance, ein aromatisches System anzutreffen, beim *syn*-konfigurierten 1,6;8,13-Bisoxido-[14]-annulen (LIII) besonders günstig.

Die an die Modellbetrachtung geknüpften Erwartungen fanden durch die Synthese und die Eigenschaften des *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulens eine glänzende Bestätigung³².

Im Hinblick auf die Darstellung von 1,6-Oxido-[10] annulen aus 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin empfahl sich als Ausgangsverbindung für die Gewinnung von *syn*- und *anti*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulen das durch Birch-Reduktion von Anthracen bequem erhältliche 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen (XLV)³³. Setzte man das Tetraen XLV mit Peressigsäure um, so trat selektive Epoxidation an den beiden zentralen Doppelbindungen ein, und es entstand ein leicht auftrennbares Gemisch von annähernd gleichen Teilen *syn*- und *anti*-1,4,5,8,9,10-Hexahydro-4a,9a;8a,10a-bisoxidoanthracen (L bzw. XLVI). NMR-Spektroskopie und Dipolmomentmessungen gestatteten es, *syn*- und *anti*-Konfiguration eindeutig zuzuordnen. Die *syn*- und *anti*-Diepoxide L und XLVI wurden nunmehr in der Kälte bromiert und die hierbei gebildeten Tetrabrom-Addukte LI bzw. XLVII mittels Kalium-tert.-butylat in Tetrahydrofuran dehydrohalogeniert.

Die Dehydrobromierung des *anti*-konfigurierten Diepoxytetrabromids XLVII, die als erste behandelt sei, lieferte in ausgezeichneter Ausbeute das farblose Bisarenoxid XLVIII, das wahrscheinlich mit einer geringen Menge seines Bisoxepin-Valenztautomeren im Gleichgewicht vorliegt. Daß dem Dehydrohalogenierungsprodukt die Bisarenoxid-Struktur zukommt, folgt aus spektroskopischen Vergleichen mit dem ebenfalls farb-

losen 8,9-Indanoxid (LIV)³⁴, einem durch die als Klammer wirkende Trimethylenbrücke fixierten Arenoxid. Versuche, das Bisarenoxid mit Palladium-Kohle zum *anti*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulen (IL) zu dehydrieren, hatten bisher keinen Erfolg.



Ein sehr überraschendes Ergebnis lieferte die Dehydrobromierung des *syn*-Diepoxytetrabromids LI. Anstelle des erwarteten *syn*-Bisarenoxids bzw. *syn*-Bisoxepins (LII) erhielt man eine um zwei Wasserstoffatome ärmere karminrote Verbindung, die sich bereits als das gesuchte *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulen (LIII) erwies³⁵. Offensichtlich war auf die Dehydrohalogenierung eine durch Luftsauerstoff bewirkte Dehydrierung gefolgt. Tatsächlich unterblieb der Wasserstoffzug, wenn die Dehydrohalogenierung unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde. Es gelang hierbei, eine blaßgelbe Dihydrovorstufe des *syn*-Bisoxido-[14] annulens zu fassen. Bei dieser Verbindung handelte es sich interessanterweise nicht um das dem *anti*-Bisarenoxid XLVIII entsprechende *syn*-Bisarenoxid, sondern um das *syn*-Bisoxepin LII. Die Strukturzuordnung basiert wie beim *anti*-Bisarenoxid auf spektralen Vergleichen; im vorliegenden Falle entsprechen die Spektren denen des gelb-orange gefärbten 2,7-Dimethyloxepins (LV)³⁴. In dem Befund, daß in der *anti*-Reihe die Bisarenoxid-, in der *syn*-Reihe dagegen die Bisoxepin-Form das jeweilige Valenztautomerie-Gleichgewicht beherrscht, reflektieren sich subtil, aus den Molekülmodellen nicht herauslesbare unterschiedliche Energie- und Entropiedifferenzen zwischen Bisarenoxid- und Bisoxepin-Valenztautomeren in den beiden Reihen. Erstaunlicherweise ist das *syn*-7,14-Dihydro-1,6;8,13-bisoxido-[14] annulen (LII) völlig be-

³² E. VOGEL, M. BISKUP, A. VOGEL und H. GÜNTHER, *Angew. Chem.* 78 (1966) 755.

³³ J. RUNGE, *Z. Chem.* 2 (1962) 374. A. J. BIRCH, P. FITTON, D. C. C. SMITH, D. E. STEERE und A. R. STELFOX, *J. Chem. Soc. (London)* 1963, 2209.

³⁴ E. VOGEL, W. A. BÖLL und H. GÜNTHER, *Tetrahedron Letters* 1965, 609.

³⁵ E. VOGEL und H. GÜNTHER, *Angew. Chem.* 79 (1967) 429.

ständig gegenüber Luftsauerstoff. Die Dehydrierung dürfte demzufolge durch Luftoxydation eines aus der Dihydroverbindung im basischen Medium gebildeten Carbanions hervorgerufen werden. Diese Oxydation erinnert an bislang nicht geklärte Dehydrierungen bei nichtüberbrückten Annulenen⁷. Außer durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat konnte die Dihydroverbindung durch Chinone, vor allem durch 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon in *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulen umgewandelt werden.

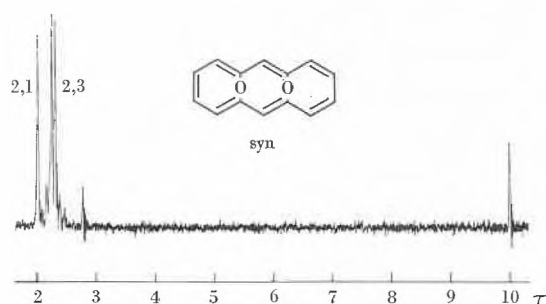


Abb. 9. NMR-Spektrum von *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulen (LIII) (in CDCl_3 ; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan)

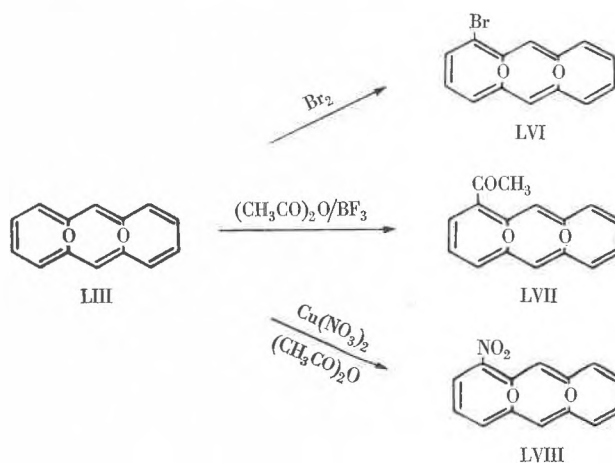
Für ein aromatisches *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulen wäre ein NMR-Spektrum zu erwarten, das hinsichtlich der Absorption der Protonen H^2 – H^5 und H^9 – H^{12} dem des 1,6-Oxido-[10]annulens analog ist; diese Protonen sollten demnach zu einem AA'BB'-System bei tiefem Feld Anlaß geben. Im Spektrum des [14]Annulens müßte außerdem ein den beiden mittleren Protonen zukommendes Singulett, ebenfalls bei tiefem Feld, erscheinen. Wie aus Abb. 9 zu ersehen, besitzt die rote Verbindung das vorausgesagte Spektrum. Man findet ein bei $\tau = 2,3$ zentriertes AA'BB'-System und ein diesem gegenüber nach tieferem Feld abgesetztes Singulett bei $\tau = 2,1$. Die Analogie im Spektrentyp von *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulen und 1,6-Oxido-[10]annulen erstreckt sich weiterhin auf die Kopplungskonstanten der den jeweiligen AA'BB'-Systemen zugehörigen Protonen; diese Kopplungen sind für beide Verbindungen nahezu identisch.

Die *syn*-Konfiguration des 1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulens, die aus dem NMR-Spektrum nicht zu entnehmen ist, ergibt sich einerseits aus dem Syntheseweg und andererseits aus dem 3,2 D betragenden Dipolmoment der Verbindung. Bei der zentrosymmetrischen *anti*-Konfiguration (II) würde das Dipolmoment von Null nicht wesentlich verschieden sein.

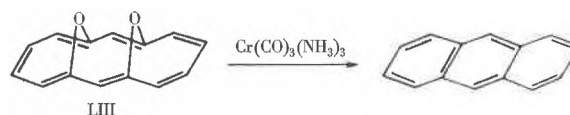
Das Elektronenspektrum des *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulens weist ein Vierbandensystem auf, wie es von dem einen planaren C_{14} -Perimeter enthaltenden aromatischen *trans*-15,16-Dimethyldihydropyren³⁶ berich-

tet wird. Obwohl das C_{14} -Gerüst des *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulens nicht ganz eingeebnet sein kann und zwischen dem 14π -Elektronensystem und den Sauerstoffatomen vermutlich induktive Wechselwirkungen bestehen, findet man die nach dem Pariser-Parr-Verfahren für ein ungestörtes 14π -Elektronensystem berechneten Energieübergänge bemerkenswert gut realisiert³⁷.

Der aus den Spektren abgeleitete aromatische Charakter des *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulens spiegelt sich chemisch in der beachtlichen thermischen Stabilität der Verbindung und ihrer Unempfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff wider. Nach jüngsten Versuchen liefert *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulen bei der Einwirkung elektrophiler Agenzien überdies Substitutionsprodukte.



Reaktionen, bei denen substituierte *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulene in guten Ausbeuten erhalten wurden, sind die folgenden: die Bromierung mit elementarem Brom in Methylenchlorid, Friedel-Crafts-Reaktionen mit Essigsäure- und Benzoesäureanhydrid in Gegenwart von Bortrifluorid bzw. Zinntetrachlorid und die Nitrierung mit Kupfernitrat in Essigsäureanhydrid. In jedem Falle bildete sich von den drei möglichen Substitutionsprodukten jeweils eines in überwiegender Menge³⁸.



Eine ideale chemische Methode, den Substitutionsort zu ermitteln, würde darin bestehen, die substituierten *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulene durch Desoxygenierung in die entsprechenden – bekannten bzw. leicht identifizierbaren – Anthracenkörper überzuführen. Wie in ganz anderem Zusammenhang festgestellt wurde,

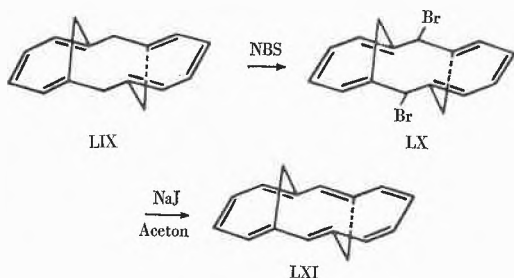
³⁶ H.-R. BLATTMANN, V. BOEKELHEIDE, E. HEILBRONNER und J.-P. WEBER, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 68.

³⁷ E. HEILBRONNER, private Mitteilung.

³⁸ E. VOGEL und M. BISKUP, unveröffentlichte Versuche.

läßt sich dem *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulen durch Chromcarbonyle wie $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ der Sauerstoff unter sehr milden Bedingungen (in siedendem Hexan) entziehen, wobei fast quantitativ Anthracen entsteht³⁹. Die Übertragung dieser Methode auf die substituierten *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulen-Derivate zeigte, daß die Substituenten nicht etwa analog den Verhältnissen beim Anthracen in die 7-Stellung, sondern jeweils in die 2-Stellung getreten sind (LVI, LVII und LVIII).

Während bei den 1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulenen vorerst nur die aromatische *syn*-, nicht aber die vermutlich olefinische *anti*-Verbindung präpariert werden konnte, verhält es sich bei den 1,6;8,13-Bismethano-[14] annulenen gerade umgekehrt. Methodische Schwierigkeiten versperren hier noch den Weg zur *syn*-Verbindung, doch ließ sich jüngst die Darstellung des *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulens (LXI) realisieren⁴⁰. Ausgehend von 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen gelangt man nach dem 1,6-Methano-[10] annulen bewährten Syntheschema leicht zu dem Dihydroderivat LIX⁴¹ des *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulens. Trotz intensiver Bemühungen ist es bisher nicht gelungen, LIX mit Dehydrierungsagenzien in *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulen umzuwandeln, ein qualitatives Indiz dafür, daß das Annulen durch keine nennenswerte Resonanzstabilisierung ausgezeichnet ist. Das *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulen wurde schließlich erhalten, indem man die Dihydroverbindung mit N-Bromsuccinimid durch zweifache Allylsubstitution in das Dibromid LX überführte und letzteres mittels Natriumjodid in Aceton enthalogenierte.



Die spektralen und chemischen Eigenschaften des in gelben Kristallen gewonnenen *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulens stehen in geradezu frappierendem Gegensatz zu denen des *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14] annulens. Das NMR-Spektrum des *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulens (Abb. 10) spricht überzeugend für das Vorliegen einer olefinischen Verbindung. Die Resonanzen der vinyllischen Protonen finden sich bei relativ hohem Feld, bei $\tau = 3,6$ bis 3,8, während umgekehrt die Absorption der Brückenprotonen, das AB-System bei $\tau = 7,4$ und

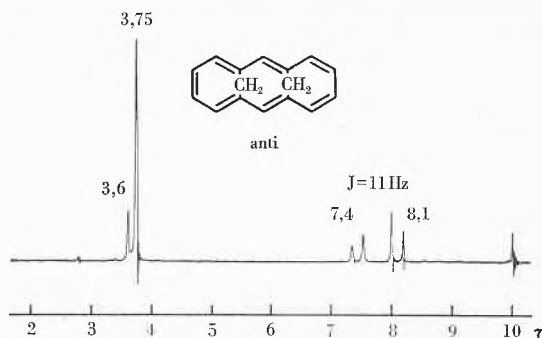


Abb. 10. NMR-Spektrum von *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulen (LXI) (in CDCl_3 ; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan)

8,1, bei verhältnismäßig tiefem Feld erscheint. Offenbar unterliegen die Brückenprotonen keiner besonderen Abschirmung, denn das AB-System entspricht in seiner Lage demjenigen der Brückenprotonen in der Dihydrovorstufe LIX. Aus der Lage der Resonanzen von vinyllischen und aliphatischen Protonen folgt somit übereinstimmend, daß das 14π -Elektronensystem des *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulens keinen Ringstrom zu unterhalten vermag⁴².

Die Aussagen des NMR-Spektrums werden unterstrichen durch das chemische Verhalten der Verbindung. *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulen ist ähnlich Polyenen wie Vitamin A äußerst luftempfindlich und kann daher nur unter strengem Sauerstoffausschluß aufbewahrt werden. Schließlich liefert der Kohlenwasserstoff mit Brom ein stabiles Dibrom-Addukt, das keine Neigung zeigt, unter Bromwasserstoffeliminierung in ein Substitutionsprodukt überzugehen.

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

Mit der Synthese stabiler [10]- und [14] Annulene hat die Hückel-Theorie, der man bereits die Entdeckung des Tropyliumions und anderer nichtbenzoider aromatischer Systeme verdankt, eine erneute Bestätigung gefunden. Die Tatsache, daß die hier vorgestellten Verbindungen mit einem 10- bzw. 14π -Elektronensystem ähnlich den herkömmlichen Aromaten mannigfaltiger Umsetzungen fähig sind, läßt der chemischen Phantasie weiten Spielraum. Zieht man noch in Betracht, daß zumindest die Vertreter mit einem 10π -Elektronensystem relativ leicht zugänglich sind – vom 1,6-Methano-[10] annulen hatten wir bereits 2 bis 3 kg in Händen –, so dürfte hiermit wohl der Grundstein zu einer vielversprechenden neuartigen Aromatenchemie gelegt sein.

³⁹ W. GRIMME und B. HAAS, private Mitteilung.

⁴⁰ E. VOGEL, U. HABERLAND und J. EIMER, unveröffentlichte Versuche.

⁴¹ E. VOGEL, M. BISKUP, A. VOGEL, U. HABERLAND und J. EIMER, *Angew. Chem.* 78 (1966) 642.

⁴² Das NMR-Spektrum des *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14] annulens erweist sich als temperaturabhängig, was auf das Vorliegen eines Systems mit fluktuierenden π -Bindungen hindeutet. Eine Analyse des Spektrums ist im Gange.