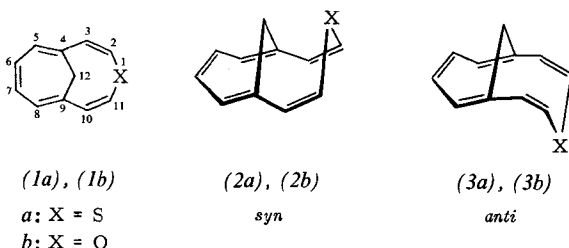


SONDERDRUCK

Überbrückte Hetero[11]annulene^[1]

Von Emanuel Vogel, Rainer Feldmann, Helmut Düwel,
Hans-Dieter Cremer und Harald Günther^[*]

Die Fortschritte der Annulene-Chemie ermutigten in jüngster Zeit mehrere Arbeitskreise, die Erforschung der Heteroannulene mit mittleren und großen Ringen, insbesondere der Homologen des Furans, Pyrrols und Thiophens, in Angriff zu nehmen^[2]. Ähnlich den einfachen Annulenen unterscheiden sich die Glieder homologer Heteroannulenen-Reihen erheblich in Konformation und Beweglichkeit des Ringgerüsts, so daß sinnvolle Korrelationen von physikalischen und chemischen Eigenschaften der betreffenden Verbindungen auf Schwierigkeiten stoßen. Der für vergleichende Untersuchungen wünschenswerte ebene Bau des Ringgerüsts scheint bei Heteroannulenen im Bereich mittlerer Ringe bestenfalls durch Einführung von Brücken oder von Dreifachbindungen erreichbar.

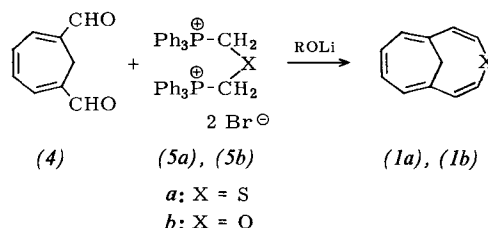


Im folgenden beschreiben wir die als potentielle 12 π -Elektronensysteme aufzufassenden überbrückten Hetero[11]-annulene 4,9-Methano-thia[11]annulene (1a) und -oxa[11]annulene (1b). Diese Verbindungen vermögen bei nur mäßiger Molekülspannung eine Konformation mit näherungsweise planarem Heteroannulenen-Ring einzunehmen, dürften jedoch infolge mangelnder Resonanzstabilisierung die fast spannungsfreien Konformationen mit *syn*- oder *anti*-Stellung des Heteroatoms zur Brücke [(2a) und (2b) bzw. (3a) und (3b)] bevorzugen.

Die Synthese des 4,9-Methano-thia[11]annulens (1a) gelang durch eine Wittig-Reaktion, indem Cycloheptatrien-1,6-dicarbaldehyd (4)^[3] in Dimethylformamid bei Raumtemperatur mit Thiodi(methyltriphenylphosphonium-bromid) (5a) und Lithiummethanolat als Base (in Metha-

nol in die Reaktionsmischung eingetragen) umgesetzt wurde (24 Std.). Das in 30-proz. Ausbeute isolierte (1a) ist eine kristalline, rote Verbindung vom Fp = 27–28°C (aus Äthanol), die sich oberhalb 50°C relativ rasch verändert, wobei teils Zerfall in 1,6-Methano-[10]annulene (8) und Schwefel^[4], teils Polymerisation stattfindet.

Das 4,9-Methano-oxa[11]annulene (1b) konnte entsprechend (1a), wenn auch nur in 9% Ausbeute, durch Umsetzung von (4) mit (5b) als luftempfindliche gelbe Flüssigkeit vom Kp = 61–63°C/0,2 Torr, Fp = 23–24°C, erhalten werden (Argonatmosphäre).



Die Hetero[11]annulenen-Struktur (1a) bzw. (1b) der beiden Verbindungen wird durch die NMR-Spektren bewiesen, die zugleich Argumente zugunsten der *syn*-Konformation (2a) bzw. (2b) liefern^[5].

Das NMR-Spektrum von (1a) (in CCl₄) (Abb. 1a) zeigt für die Heteroannulenen-Protonen des Cycloheptatrien-Molekülteils ein AA'XX'-System bei $\tau = 3.46$ (H-6, H-7) und 3.91 (H-5, H-8), für diejenigen in Nachbarschaft des Schwefelatoms ein AX-System bei $\tau = 3.55$ (H-3, H-10) und 5.22 (H-2, H-11) mit $J = 9.6$ Hz^[6] und für die Brücken-Protonen ein AX-System bei $\tau = 3.72$ (H-12b) und 8.76 (H-12a) mit $J = -11.5$ Hz. Der A-Teil des AX-Systems der Brücken-Protonen, der die Absorption der Heteroannulenen-Protonen überlagert (s. Abb. 1a), wurde durch Doppelresonanz lokalisiert. Die Möglichkeit, daß (1a) mit einer nennenswerten Menge seines 1,6-Methano[10]annulenen-3,4-episulfid-Valenztautomeren (7) in einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht vorliegt, ist auszuschließen, da a) das NMR-Spektrum keine temperaturabhängige Gestalt erkennen läßt und b) die Heteroannulenen-Protonen des Cycloheptatrien-Teils nahezu die gleichen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten ($J_{5,6} = 5.78$, $J_{6,7} = 10.38$, $J_{5,7} = 0.30$, $J_{5,8} = 1.29$) aufweisen wie die entsprechenden Protonen des Kohlenwasserstoffs Bicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen (6)^[3,7] (Abb. 1c). Aus der bemerkenswerten Übereinstimmung, welche die Protonen der Cycloheptatrien-Teile von (1a) und (6) in ihren chemischen Verschiebungen zeigen, folgt außerdem, daß (1a) durch keinen signifikanten paramagnetischen Ringstrom ausgezeichnet ist. Die Absorption des Brücken-Protons H-12b bei ungewöhnlich niedrigem Feld – Unterschied in der chemischen Verschiebung zu H-12a: 5 ppm! – steht hierzu nur in scheinbarem Widerspruch, denn diese läßt sich unter der Annahme, daß das Molekül die *syn*-Konformation (2a) einnimmt, durch ein Zusammenspiel von diamagnetischer Anisotropie der S—C-Bindungen^[8], Feldeffekt des Schwefelatoms^[9] und möglicherweise einer sterischen Kompression^[10] von Schwefelatom und Brücken-Proton H-12b erklären.

Das UV-Spektrum von (1a) mit Maxima bei 233 ($\epsilon = 31200$), 284 (27000) und 395 nm (427) (in Cyclohexan) unterscheidet sich deutlich von dem des Kohlenwasserstoffs (6), woraus folgt, daß das Schwefelatom trotz der offensichtlich nicht ebenen Anordnung des Heteroannulenen-

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. R. Feldmann, Dr. H. Düwel,
Dipl.-Chem. H.-D. Cremer und Prof. Dr. H. Günther
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

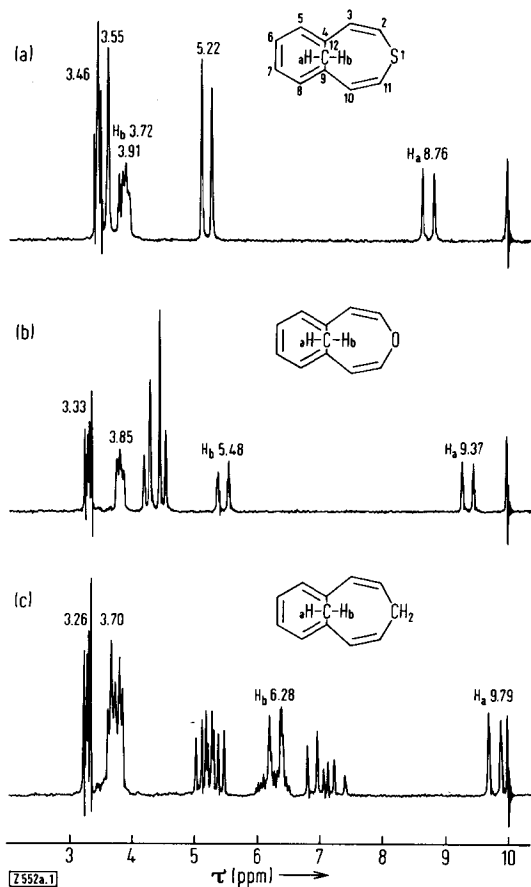
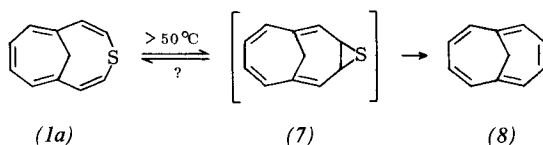


Abb. 1. NMR-Spektren von a) 4,9-Methano-thia[11]annulene (1a), b) 4,9-Methano-oxa[11]annulene (1b) und c) Bicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen (6) in CCl_4 (60 MHz; TMS als innerer Standard).

Rings mit dem Doppelbindungssystem in elektronischer Wechselwirkung steht.

Das 4,9-Methano-oxa[11]annulene (1b) nimmt bezüglich seines NMR-Spektrums (CCl_4) (Abb. 1b), namentlich in der Absorption der Brücken-Protonen, eine Mittelstellung ein zwischen dem von (1a) und dem von (6). Das Spektrum der Oxa-Verbindung enthält ein AAXX'-System bei $\tau = 3.33$ (H-6, H-7) und 3.85 (H-5, H-8) ($J_{5,6} = 5.96$, $J_{6,7} = 10.54$, $J_{5,7} = 0.08$, $J_{5,8} = 1.51$), ein AX-System bei $\tau = 4.29$ (H-3, H-10) und 4.52 (H-2, H-11) mit $J = 6.2$ Hz sowie ein weiteres AX-System bei $\tau = 5.48$ (H-12b) und 9.37 (H-12a) mit $J = -10.4$ Hz. Bemerkenswerterweise nimmt beim Übergang von (1a) zu (1b) die Differenz in den chemischen Verschiebungen der Brücken-Protonen um 1.2 ppm ab. Die Größenordnung dieser Abnahme legt aufgrund von Analogien mit Vergleichsverbindungen^[11] nahe, daß sich (1a) und (1b) in ihrer Konformation entsprechen^[12].

Das UV-Spektrum von (1b), das Maxima bei 248 ($\epsilon = 39200$) und 328 nm (2450) (in Cyclohexan) aufweist, ist nahezu deckungsgleich mit dem des Kohlenwasserstoffs (6). Daraus folgt, daß (1b) und (6) mit Sicherheit dem gleichen Konformations-Typ angehören, und daß weiterhin die Sauerstoff-Funktion in (1b) – analog den Verhältnissen beim Oxonin^[2a] – keine cyclische Konjugation zu vermitteln vermag.



Bei der oberhalb 50°C eintretenden Schwefel-Eliminierung aus (1a)^[4] wird sehr wahrscheinlich das bisher nicht nachgewiesene 1,6-Methano-[10]annulene-3,4-episulfid (7), dessen Bildung einen symmetrie-erlaubten electrocyclischen Prozeß darstellt, als Zwischenstufe durchlaufen. Versuche, (7) mit Dienophilen abzufangen, blieben ohne Erfolg^[13].

Eingegangen am 15. November 1971 [Z 552a]

[1] Nach einem Vortrag von E. Vogel auf dem XXIII. IUPAC-Kongreß in Boston, Juli 1971.

[2] a) Hetero[9]annulene: A. G. Anastassiou, S. W. Eachus, R. P. Cellura u. J. H. Gebrian, Chem. Commun. 1970, 1133, dort weitere Literatur über Untersuchungen aus diesem Arbeitskreis; S. Masamune, S. Takada u. R. T. Seidner, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7769 (1969); S. Masamune, K. Hojo u. S. Takada, Chem. Commun. 1969, 1204; b) Kondensierte oder alkylierte Thia[11]- und Thia[13]annulene: A. B. Holmes u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5284 (1970); Chem. Commun., im Druck; c) Hetero[17]annulene: G. Schröder, G. Heil, R. Neuberg, G. Plinke u. J. F. M. Oth; vorgetragen von G. Schröder auf dem XXIII. IUPAC-Kongreß in Boston, Juli 1971.

[3] E. Vogel, R. Feldmann u. H. Düwel, Tetrahedron Lett. 1970, 1941.

[4] Diese Reaktion entspricht der Eliminierung von Schwefel aus Thiepinen; J. M. Hoffmann jr. u. R. H. Schlessinger, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5263 (1970); dort weitere Lit.

[5] Untersuchungen zur eindeutigen Klärung der Konformationsfrage bei (1a), (1b) und (6) sind noch im Gange.

[6] Abweichend von den Verhältnissen bei α,β -unge-sättigten Thioäthern absorbieren bei (1a) die zum Schwefelatom α,α' -ständigen Wasserstoffatome bei höherem Feld.

[7] NMR-Analyse von (6) siehe K. Müllen, Dissertation, Universität Basel 1971; vgl. W. Grimme, J. Reisdorff, W. Jünemann u. E. Vogel, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6335 (1970), Fußnote 13. Über die Kopplungskonstanten der vinylicischen Protonen in 1,3-Cyclohexadienen und Cycloheptatrienen siehe H. Günther u. H. H. Hinrichs, Liebigs Ann. Chem. 706, 1 (1967).

[8] Für Beispiele siehe M. Tomoeda, M. Inuzuka, T. Furuta u. T. Takahashi, Tetrahedron Lett. 1964, 1233.

[9] A. D. Buckingham, Can. J. Chem. 38, 300 (1960).

[10] S. Winstein, P. Carter, F. A. L. Anet u. A. J. R. Bourn, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5247 (1965).

[11] C. R. Johnson u. D. C. Vegh, Chem. Commun. 1969, 557; P. T. Lansbury, Accounts Chem. Res. 2, 210 (1969).

[12] Der im NMR-Spektrum von (6) ebenfalls noch festzustellende große Unterschied in den Absorptionen der Brücken-Protonen erscheint ungewöhnlich. Eine Diskussion des Spektrums erfolgt an anderer Stelle.

[13] Nach Fertigstellung des Manuskripts gelang Herrn Dipl.-Chem. M. Mann die Synthese des zu (1a) und (1b) isoelektronischen 1,6-Methano-[12]annulens, einer orange-roten Verbindung vom $\text{Fp} = 30$ bis 31°C . Das NMR-Spektrum (CCl_4) des Kohlenwasserstoffs zeigt für die Annulene-Protonen ein AAXX'-System bei $\tau = 3.85$ und 4.29 sowie ein enges Multiplett bei $\tau = 4.52$ und für die Brücken-Protonen ein AX-System bei $\tau = 3.00$ und 7.72 mit $J = -11.4$ Hz.

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1972.

Bei der Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche mit ® gekennzeichnet sind.