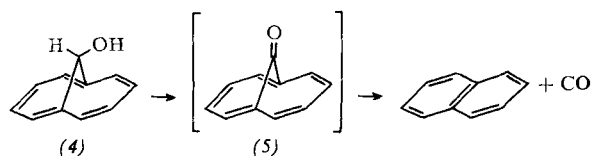


Oxidation erhältlich sein. Es gelang zwar, das Bromid mit Silberacetat in siedendem Eisessig in 11-Acetoxy-1,6-methano-[10]annulen (Fp = 92–93 °C; Ausb. 60%; NMR-Spektrum in CCl₄: Multipl. bei τ = 2,5–3,2, Singulett bei τ = 8,5 (8:1:3)) und dieses mit CH₃MgI in 11-Hydroxy-1,6-methano-[10]annulen (4) (Fp = 71–72 °C;



Ausb. 50%; NMR-Spektrum in CCl₄: Multipl. bei τ = 2,5–3,2, Singulett bei τ = 8,6, breites Singulett bei τ = 9,9 (8:1:1)) zu überführen. Bei der Oxidation von (4) mit Chromtrioxid oder Bleitetraacetat in Pyridin fiel jedoch als einziges isolierbares Produkt jeweils nur Naphthalin (Ausb. 80 bzw. 75 % an; mit wäßriger Chromsäure oder mit Mangandioxid in Hexan entstand neben Naphthalin der mit (5) isomere α -Naphthaldehyd.

Eingegangen am 15. Juni 1966 [Z 267b]

[1] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964); E. Vogel u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 784 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964).

[2] Zur Geometrie des 1,6-Methano-[10]annulen-Gerüsts vgl. die Röntgenstrukturanalyse der 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure von M. Dobler u. J. D. Dunitz, Helv. chim. Acta 48, 1429 (1965).

[3] Aus 11-Brom-tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien [5] durch Umsetzung mit CuCN in DMF zum 11-Cyan-tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien (Fp = 73–74 °C), Überführung des Nitrils in das Tetrabrom-Addukt und dessen Dehydrohalogenierung mit 15-proz. methanol. KOH.

[4] G. Wittig u. R. Polster, Liebigs Ann. Chem. 612, 102 (1958).

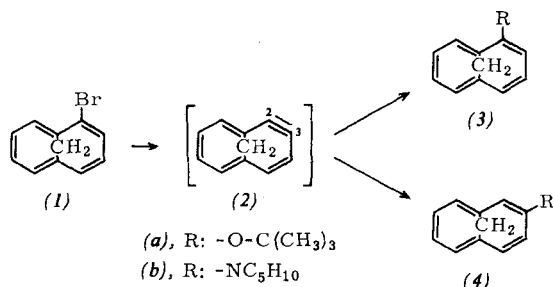
[5] E. Vogel, W. Grimme u. S. Korte, Tetrahedron Letters 1965, 3625.

Zur Existenz des 2,3-Didehydro-1,6-methano-[10]annulens

Von Dr. W. A. Böll

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

1,6-Methano-[10]annulen lieferte mit zahlreichen elektrophilen Substitutionsprodukten, wobei der Substituent nur in 2-Position eintrat^[1]. Als Möglichkeit, zu 3-substituierten Derivaten zu gelangen, bot sich, von 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen (1) ausgehend, die Reaktion über die 2,3-Didehydro-Verbindung (2) an, die mit Nucleophilen ein Gemisch der Stellungsisomeren (3) und (4) ergeben sollte.



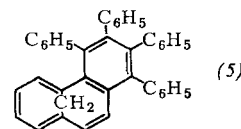
Metallierungen und basenkatalysierter Deuteriumaustausch an 1,6-Methano-[10]annulen zeigten eine beträchtlich höhere Acidität des Wasserstoffs an C² gegenüber dem an C³^[2]. Da folglich die im Übergangszustand der Addition eines Nucleophils an (2) auftretende negative Ladung besser an C² stabilisiert wird, war zu erwarten, daß die 3-Isomeren bevorzugt gebildet würden^[3].

Beim 12-stündigen Erhitzen von (1) mit Kalium-tert.-butylat in Dioxan, 1 N an tert.-Butanol, auf 90 °C entstand in 40-proz. Ausbeute ein Gemisch (5:95) von 2- und 3-tert.-Butoxy-1,6-methano-[10]annulen, (3a) und (4a). Die Struktur von (4a)

(Fp = 27 °C) geht aus dem UV-Spektrum (in Cyclohexan, λ_{\max} = 262 (ϵ = 70000), 304 (6900) u. 383 m μ (330)) und aus dem NMR-Spektrum hervor (in CCl₄: Multipl. bei τ = 2,5–3,5, Singulett bei τ = 8,65 und AB-System bei τ = 10,43 u. 10,57; J_{AB} = 8,8 Hz; Intensitätsverh. 7:9:2). Die Feinaufspaltung der AB-Dubletts der CH₂-Protonen in Triplets (J \approx 0,8 Hz), die Folge einer stereospezifischen Weitbereichskopplung mit den Protonen in 2- und 5-, bzw. 7- und 10-Stellung, bestätigt den Sitz der tert.-Butoxygruppe an C³. Das Isomere (3a) (Kp = 76–78 °C/0,01 Torr) ließ sich unabhängig durch Umsetzung der Grignard-Verbindung von (1) mit Perbenzoesäure-tert.-butylester^[4] synthetisieren (Ausb. 85 %). (3a) unterscheidet sich von (4a) durch die längerwellige UV-Absorption (λ_{\max} = 260 (ϵ = 49000), 316 (6000) u. 403 m μ (470)) und im NMR-Spektrum durch die größere Verschiebungsdifferenz der ein AB-System bildenden CH₂-Protonen (τ = 10,28 u. 10,72; J_{AB} = 9,4 Hz); die Feinaufspaltung des A-Teils in Triplets und des B-Teils in Dubletts (J \approx 0,9 Hz) ist bei Substitutionen in 2-Stellung zu erwarten.

Wurde die Reaktion von (1) mit Kalium-tert.-butylat bei 90 °C in Gegenwart von Piperidin (1 N in Dioxan) an Stelle von tert.-Butanol durchgeführt, so fielen in 93-proz. Ausbeute (3b) und (4b) (Verh. 6:94) an. Mit der stärkeren Base Lithium-piperidid an Stelle von KOC(CH₃)₃ änderte sich das Verhältnis auf 60:40. Diese Umkehr und eine ausgeprägte Abhängigkeit des Isomeren-Verhältnisses von Temperatur, Piperidinkonzentration und Lösungsmittel lassen vermuten, daß mit der Reaktion über (2) ein direkter Substituentenaustausch zu (3b) konkurriert, der noch näher untersucht wird. Die Trennung des zähflüssigen gelbroten Gemisches (Kp = 114–116 °C/0,04 Torr) von (3b) und (4b) gelang säulenchromatographisch. Das UV-Spektrum von (3b) [λ_{\max} = 255 (ϵ = 31000), 275 (19500, Sch.), 353 (8200) u. 410 m μ (1400, Sch.)] gleicht weitgehend dem des 2-Amino-1,6-methano-[10]annulens^[5], während das von (4b) kurzweilig verschoben ist. Hieraus und aus der Feinaufspaltung der AB-Dubletts der Brücken-Methylenprotonen im NMR-Spektrum folgen eindeutig die angegebenen Strukturen.

Versuche, das als Zwischenprodukt postulierte 2,3-Didehydro-1,6-methano-[10]annulen (2) durch Diels-Alder-Reaktionen abzufangen^[6], hatten mit Tetracyclon (Tetraphenylcyclopentadienon) Erfolg. Wir erhielten – wieder durch Dehydrohalogenierung von (1) mit KOC(CH₃)₃ – in ca. 30-proz. Ausbeute 7,12-Methano-1,2,3,4-tetraphenylbenzo-[10]annulen (5) (Fp = 258 °C).



Eingegangen am 15. Juni 1966 [Z 267c]

[1] E. Vogel u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 784 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964); E. Vogel, W. A. Böll u. M. Biskup, Tetrahedron Letters 1966, 1569. – Eine Ausnahme macht die Nitrierung.

[2] W. A. Böll, unveröffentlicht.

[3] Vgl. die ähnlichen Verhältnisse beim Naphthalin. – R. Huisgen u. J. Sauer, Angew. Chem. 72, 91 (1960).

[4] S. D. Lawesson u. N. C. Yang, J. Amer. chem. Soc. 81, 4230 (1959).

[5] E. Vogel, W. Schröck u. W. A. Böll, Angew. Chem. 78, 753 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 8 (1966).

[6] Für Dehydrobenzol siehe G. Wittig, Angew. Chem. 77, 752 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 731 (1965).

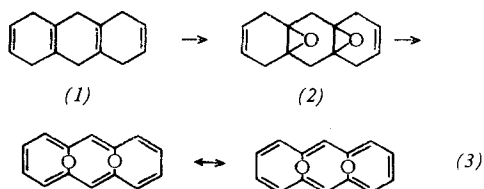
1,6; 8,13-Bisoxido-[14]annulen

Von Prof. Dr. E. Vogel, Dr. M. Biskup, cand. chem. A. Vogel und Dr. H. Günther

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Vor kurzem berichteten wir über Versuche zur Synthese von überbrückten [14]Annulenen^[1] mit einem „Anthracen-Perimeter“. Während anti-1,6; 8,13-Bismethano-[14]annulen bisher nur als 7,14-Dihydro-Derivat erhalten werden konnte,

ließ sich das analoge 1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulen (3) (wahrscheinlich die syn-Form) überraschend einfach präparieren.



1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen (1) [1] liefert bei der Umsetzung mit zwei Moläquivalenten Peressigsäure nahezu quantitativ 1,4,5,8,9,10-Hexahydro-4a, 9a; 8a,10a-bisoxidoanthracen (2) [2], das nach dem NMR-Spektrum aus syn- und anti-Isomerem (ca. 60:40) besteht, denn die vier mittleren CH₂-Protonen geben sowohl zu einem AB-System (syn-Form) als auch zu einem Singulett (anti-Form) Anlaß. Wird (2) (syn-anti-Isomerengemisch) in CCl₄ mit zwei Moläquivalenten N-Bromsuccinimid umgesetzt, und das rohe Bromierungsprodukt in Tetrahydrofuran mit Kalium-tert.-butylat versetzt, so entsteht eine chromatographisch an Al₂O₃ mit CCl₄/CH₂Cl₂ (70:30) leicht abtrennbare karminrote Substanz (Blättchen aus Methanol) vom Fp = 230 °C (Ausbeute 5 %). Analyse und massenspektroskopisch ermitteltes Molekulargewicht (M⁺ = 210) führen zur Formel C₁₄H₁₀O₂.

Das NMR-Spektrum der Verbindung (Abb. 1a) [3] beweist das Vorliegen von 1,6; 8,13-Bisoxido-[14]annulen (3) (syn- oder anti-Form). Im Spektrum erscheinen ein Singulett bei $\tau = 2,06$ ppm (relative Intensität 2) für die Protonen H-7 und H-14 und ein AA'BB'-System ($\tau_A = 2,25$ und $\tau_B = 2,40$ ppm [4], relative Intensität 8), das den Protonen H-2 bis H-5 und H-9 bis H-12 zukommt.

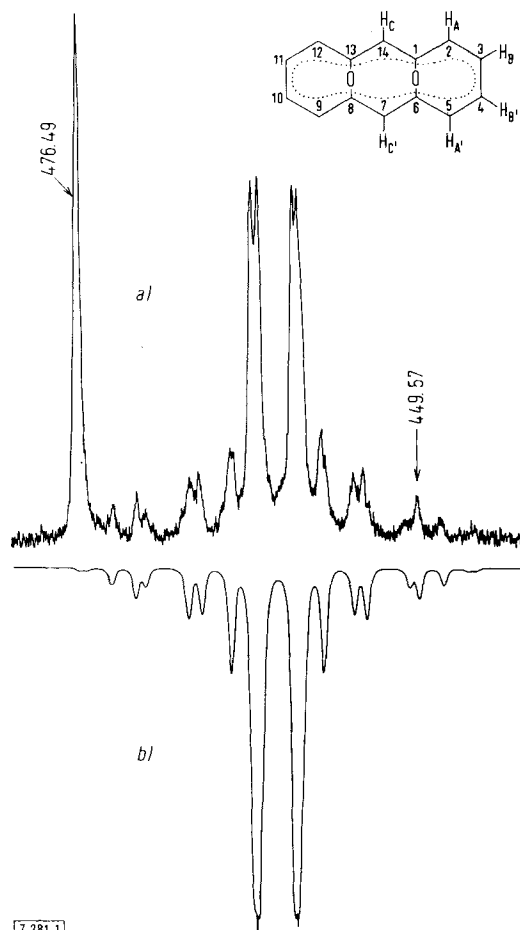


Abb. 1: a) Experimentelles NMR-Spektrum von (3) bei 60 MHz (Konzentration 0,19 mol/l in CDCl₃); Zahlenangaben in Hz bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard. b) Berechnetes AA'BB'-System der Protonen H-2 bis H-5 und H-9 bis H-12.

Die Tatsache, daß H-2 bis H-5 und H-9 bis H-12 identische NMR-Parameter besitzen (Beobachtung nur eines AA'BB'-Systems), schließt eine olefinische Struktur mit fixierten Doppelbindungen aus. Eine fluktuierende Struktur ist zwar mit der Symmetrie des Spektrums vereinbar, vermag jedoch nicht die Lage der Protonenresonanzen zu erklären, deren paramagnetische Verschiebung offensichtlich durch einen Ringstrom der π -Elektronen verursacht wird. Wählt man 1,6-Oxido-[10]annulen (4) [5] als Bezugssubstanz, so ergibt eine Abschätzung nach dem Punktdipolmodell von Pople [6] für (3) die chemischen Verschiebungen $\tau_C = 1,92$, $\tau_A = 2,27$ und $\tau_B = 2,65$ ppm, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die für (3) ermittelten Kopplungsparameter sind identisch mit denen von (4) [7]:

$$J_{AB} = 9,0 \text{ Hz}; J_{BB'} = 9,2 \text{ Hz}; J_{AB'} = 0,3 \text{ Hz}; J_{AA'} = 1,1 \text{ Hz}.$$

Die Beobachtung nahezu gleicher Werte für die vicinalen Kopplungskonstanten J_{AB} und $J_{BB'}$ deutet an, daß die Längen der betreffenden C—C-Bindungen nicht nennenswert alternieren [8].

Auch das UV-Spektrum der Verbindung ist mit Struktur (3) vereinbar: Es zeigt $\lambda_{\max} = 306$ ($\epsilon = 169000$), 345 (14400), 382 (8500) und 555 m μ (775), wobei die Bande bei 555 m μ Feinstruktur besitzt (in Cyclohexan).

Die aus den Spektren hervorgehende aromatische Struktur von (3) spiegelt sich in der bemerkenswerten thermischen Stabilität der Verbindung und ihrer Unempfindlichkeit gegen Sauerstoff wider. Nach vorläufigen Versuchen scheint (3) überdies elektrophilen Substitutionen zugänglich.

Eingegangen am 7. Juli 1966 [Z 281]

[1] E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel, U. Haberland u. J. Eimer, Angew. Chem. 78, 642 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 603 (1966).

[2] Aus (1) und Perbenzoesäure gewonnenes Diepoxid (2) soll nach J. Runge anti-Konfiguration besitzen, J. prakt. Chem. [4] 31, 280 (1966).

[3] Aufgenommen bei 60 und 100 MHz mit einem Varian-A-60-A- bzw. -HA-100-Kernresonanz-Spektrometer und analysiert mit dem Rechenprogramm Laocoon II [S. Castellano u. A. A. Bothner-By, J. chem. Physics 41, 3863 (1964)].

[4] Die Zuordnung der Resonanzen ist allein auf Grund der Analyse nicht möglich und wurde in Analogie zu (4) getroffen [F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll u. E. Vogel, Helv. chim. Acta 48, 1494 (1965)].

[5] E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer u. W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 785 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 642 (1964); F. Sondheimer u. A. Shani, J. Amer. chem. Soc. 86, 3168 (1964).

[6] J. A. Pople, J. chem. Physics 24, 1111 (1956); für die Anwendung auf (4) vgl. [7].

[7] H. Günther, Z. Naturforsch. 20b, 948 (1965).

[8] Die Röntgenstrukturanalyse der 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure [M. Dobler u. J. D. Dunitz, Helv. chim. Acta 48, 1429 (1965)] ergab, daß die früher [7] beobachtete Übereinstimmung der vicinalen Kopplungskonstanten im 1,6-Methano-[10]annulen hauptsächlich auf annähernd gleiche C—C-Bindungslängen zurückgeht.

Über Isopolyanionen des Molybdäns(vi)

Von Prof. Dr. O. Glemser und Dipl.-Chem. W. Höltje

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Als Hauptprodukte der durch Protonen ausgelösten Aggregation von MoO₄²⁻-Ionen in wäßriger Lösung ermittelten Glemser et al. [1] und Aveston et al. [2] Mo₇- und Mo₈-Komplexe (bei p = 1,14 bzw. p = 1,50 [3]), während Sasaki und Sillén [4,5] zu einem abweichenden Reaktionsschema mit den Spezies Mo₇O₂₄⁸⁻ (p = 1,14), HMo₇O₂₄⁷⁻ (p = 1,29), H₂Mo₇O₂₄⁶⁻ (p = 1,43), H₃Mo₇O₂₄⁵⁻ (p = 1,57) und einem größeren Komplex bei p = 1,79 gelangten.

Zur Klärung wurde von uns die chemische Relaxation angesäuerter Molybdat-Lösungen (Konz.: 10⁻² M + 0,3 M