

len-3a,4-dihydroazulen-Derivats (6) (gelbe Kristalle) neben 10% des isomeren 4,6,8-Trimethylazulen-Derivats (7) (blaue Nadeln). Die Struktur von (6) wurde vornehmlich durch Analyse des ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums bewiesen. Die Bildung von (6) entspricht der Bildung der bei der Sommelet-Hauser-Umlagerung von *o,o'*-disubstituierten Benzyl-dimethylsulfonium- sowie -trimethylammoniumsalzen nachgewiesenen Methylencyclohexadien-Zwischenstufe^[4]. Im Gegensatz zu letzterer lagert sich (6) nicht thermisch, wohl aber säurekatalysiert (1% HClO_4 in CH_3OH) unter Rückbildung des Azulensystems in 4,6,8-Trimethyl-1-(methylthiomethyl)azulen (8) (blaue Nadeln) um.

Tabelle 1 enthält physikalische Daten der neuen Verbindungen.

Eingegangen am 28. April 1980 [Z 514]

- [1] S. Kurokawa, T. Sato, T. Noguchi, K. Yano, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 1559 (1975); V. B. Mochalin, Yu. N. Poshner, Usp. Khim. 46, 1002 (1977); Russ. Chem. Rev. 46, 530 (1977), dort weitere Lit.-Zit.; K. Hafner, W. Rieper, unveröffentlicht.
- [2] K. Hafner, H. Pelster, H. Patzelt, Justus Liebigs Ann. Chem. 650, 80 (1961).
- [3] (4f) reagiert mit Natriummethanolat in Methanol zum hellroten Phosphoniiumylid, das z. B. mit Benzaldehyd ein chromatographisch trennbares 1:1-Gemisch von (E)- und (Z)-6,8-Dimethyl-4-styrylazulen (Ausb. 69%) liefert.
- [4] G. Wittig, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 1921; B. M. Trost, L. S. Melvin, Jr.: Sulfur Ylids. Organic Chemistry, Vol. 31. Academic Press, New York 1975.

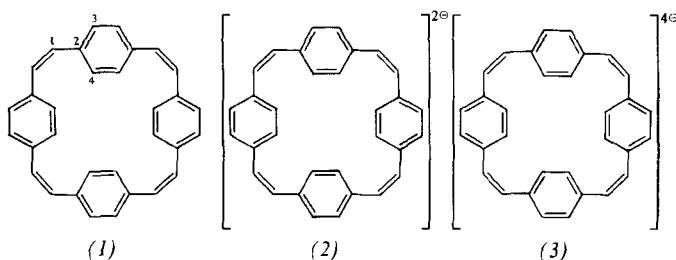
Dianion und Tetraanion von [24]Paracyclophantetraen – neue ungewöhnliche Perimetersysteme^[**]

Von Walter Huber, Klaus Müllen und Olof Wannerström^[**]

Die aktuelle Frage nach äußerer oder innerer Aromatizität in polycyclischen Verbindungen wie Porphyrinen^[1] und ihren Ionen lässt sich dahingehend präzisieren, ob und auf wel-

chem Konjugationswege Perimeterstrukturen mit Resonanzstabilisierung^[2] entstehen können. Wir fanden, daß das Dianion (2) und das Tetraanion (3) von [24]Paracyclophantetraen (1)^[3] neue, durch ungewöhnliche spektroskopische Eigenschaften ausgezeichnete Makrocyclen sind, in denen eine periphere Konjugation vorhanden ist.

Wie die elektrochemische Reduktion von (1) zeigt, nimmt das Molekül bei niedrigem Potential reversibel zwei Elektronen auf^[3]. Bei Reduktion mit Metall im abgeschmolzenen NMR-Rohr (Lithium, 0,05 M Lösungen von (1) in $[\text{D}_6]$ -Tetrahydrofuran, -80°C) bildet sich eine diamagnetische Spezies, die aufgrund ihrer ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie aufgrund von Abfangexperimenten (s. u.) als Dianion (2) identifiziert wird und die nach verlängertem Metallkontakt ein neues Produkt, das Tetraanion (3), bildet. Beide Ionen sind unter Luftausschluß auch oberhalb von $+60^{\circ}\text{C}$ stabil.



Die Beobachtung des Dianions gelingt jedoch nur in Abwesenheit der intermediately auftretenden Radikalionen $[(1)^{\bullet}]^{2-}$, $(2)^{\bullet}$ und erfordert deshalb eine sorgfältige Kontrolle der Reduktion durch Aufnahme der ESR- und NMR-Spektren.

Auf jeder Stufe der Reduktion ist es möglich, durch Reoxidation mit Sauerstoff die Neutralverbindung (1) als einziges Produkt zurückzugewinnen. Umsetzung von (2) und (3) mit Methanol ergibt zweifach bzw. mehrfach^[5] protonierte Produkte, in denen olefinische Doppelbindungen hydriert sind.

Die Neutralverbindung (1) zeigt typische ^1H -chemische Verschiebungen für aromatische und olefinische Protonen (siehe Abb. 1 und Tabelle 1). Die drastischen Verschiebungsdifferenzen der äußeren (H-3) und inneren (H-4) Protonen sowohl bei (2) als auch bei (3) machen dagegen den Schluss auf die Existenz peripherer Ringströme und damit einer Perimeterkonjugation unausweichlich. Die inneren Benzolprotonen im Dianion (2) absorbieren bei $\delta = -7.07$ (t). Der diamagnetische Ringstrom in (2) und der paramagnetische Ringstrom in (3) weisen die Ionen als typische 26π - ($= 4n + 2$)- bzw. 28π - ($= 4n$)-Perimetersysteme aus.

Bezeichnend für die Struktur der Ionen ist die Angleichung der π -Bindungsordnungen der formalen Einfach- und Doppelbindungen. Diese Folgerung ergibt sich daraus, daß die in der Neutralverbindung sehr schnelle Rotation der Benzolfragmente um die Einfachbindungen beim Übergang zu den Ionen drastisch verlangsamt wird^[6].

Unter bindungstheoretischen Aspekten überrascht besonders, daß sich eine Perimeterkonjugation über Benzoleinheiten „hinweg“ bildet^[7]. Angesichts der ungeklärten Bindungssituation in verwandten Polycyclen^[1,7] ist zu fragen, ob diese Form der Konjugation zwischen der äußeren (C-3) oder inneren (C-4) Schleife des Benzols differenziert. Eng verknüpft mit der Lösung dieses Problems ist die Kenntnis der Ladungsverteilung, die experimentell über die ^{13}C -chemischen Verschiebungen und/oder die relevanten $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten untersucht werden kann^[8].

Beim Übergang von (1) zum Dianion (2) verkleinert sich aufgrund zusätzlicher π -Ladung die Kopplungskonstante

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. W. Huber
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Dr. O. Wannerström
Department of Chemistry, University of Göteborg
Göteborg (Schweden)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dr. W. Huber dankt dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für ein Stipendium.

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen (δ -Werte bez. auf TMS) sowie $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten [Hz] von [2₄]Paracyclophantetraen (1), seinem Dianion (2) und seinem Tetraanion (3) [a]; [D_8]-Tetrahydrofuran, -80°C , Ionen als Lithiumsalze. Die ^1H -NMR-Signale (Singulets) wurden aufgrund der Ringstromeffekte sowie aufgrund der oberhalb von -20°C im Spektrum von (2) beobachteten Austauschverbreiterungen zugeordnet. Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale basiert auf selektiven ^1H -Entkopplungsexperimenten.

	Verb.	H-1 oder C-1	H-3 oder C-2	H-4 oder C-3	$\langle\delta\rangle$
$\delta(^1\text{H})$	(1)	6.48		7.37	7.37
	(2)	9.56		9.26	-7.07
	(3)	2.09 [b]		4.48 [b]	12.76
$\delta(^{13}\text{C})$	(1)	129.9	136.2	129.3	129.3 131.2
	(2)	108.8	119.8	123.9	116.5 117.3
	(3)	95.9 [b]	133.3	122.4 [b]	121.6 118.3
$^1\text{J}_{\text{CH}}$	(1)	154		158	158
	(2)	143		147	159

[a] Die Ermittlung der $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten von (3) wird durch die geringe Signaltrennung verhindert. [b] Die Zuordnung ist möglicherweise zu vertauschen.

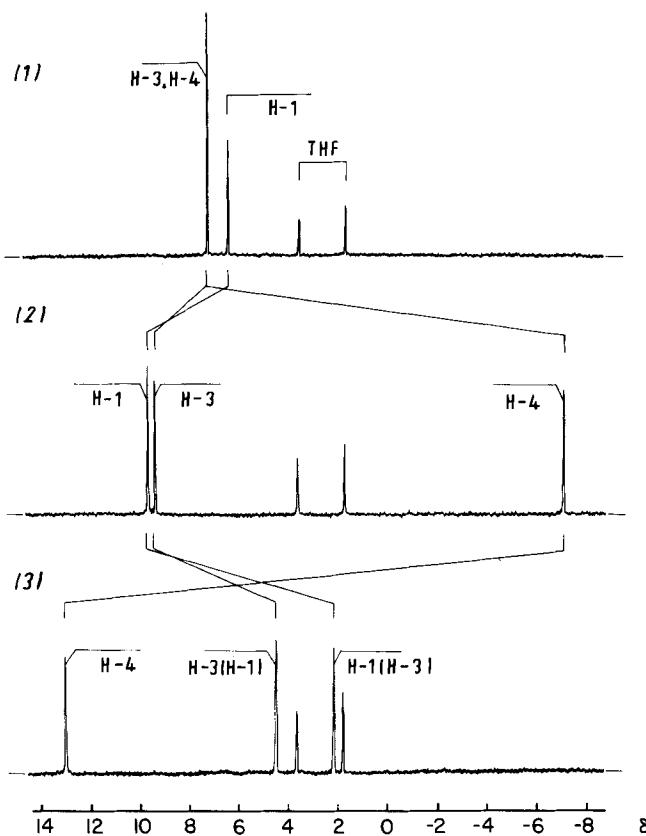


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren (90 MHz) von [2₄]Paracyclophantetraen (1), seinem Dianion (2) und seinem Tetraanion (3); [D_8]-Tetrahydrofuran, -80°C , Ionen als Lithiumsalze.

$^1\text{J}_{\text{CH}}$ für die Positionen 1 und 3 um ca. 11 Hz. Die analoge Kopplungskonstante für Position 4 bleibt hingegen nahezu unverändert und gibt keinerlei Hinweis auf die Existenz einer Überschüßladung in der inneren Schleife. Daß das Signal von C-4 in (2) trotzdem eine ausgeprägte Hochfeldverschiebung erfährt, wird man angesichts der Topologie der vorliegenden π -Systeme dem Einfluß des Ringstroms auf die Resonanz der Kohlenstoffkerne zuschreiben^[9]. So überrascht es auch nicht, daß die Hochfeldverschiebung des Schwerpunkts der ^{13}C -NMR-Signale beim Übergang von (1) zu (2) deutlich größer ist, als man es aufgrund der üblichen

Korrelation zwischen π -Ladungsdichte und chemischer Verschiebung erwartet.

Die genannten spektroskopischen Befunde beweisen also nicht nur die überraschende Entstehung einer peripheren Konjugation in den ionischen Cyclophansystemen, sondern zeigen auch, daß sich der 26π -Perimeter im Dianion bevorzugt unter Beteiligung der äußeren Schleifen der Benzoleinheiten bildet.

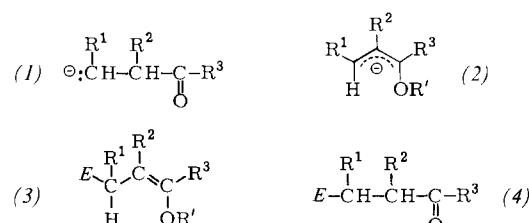
Eingegangen am 4. Februar 1980 [Z 518]

- [1] A. Ulman, J. Manassen, F. Frolov, D. Rabinovich, J. Am. Chem. Soc. 101, 7055 (1979).
- [2] P. George, Chem. Rev. 75, 85 (1975).
- [3] B. Thulin, O. Wennerström, Acta Chem. Scand. B 30, 369 (1976); K. Ankner, B. Lamm, B. Thulin, O. Wennerström, ibid. B 32, 155 (1978).
- [4] F. Gerson, W. Huber, O. Wennerström, Helv. Chim. Acta 61, 2763 (1978).
- [5] Daß bei der Protonierung von (3) – außer geringen Mengen der beiden konstitutionsisomeren Tetrahydrosysteme – vor allem das Dihydro- sowie das Octahydroprodukt entstehen, ist zwangsläufig durch eine Folge wechselnder Protonierungen und Elektronenübertragungen zu erklären. (3) reduziert dabei bereits gebildete hydrierte Spezies.
- [6] Die Rotation um die formalen Einfachbindungen innerhalb des Makrocyclus, die zu einem Austausch der magnetischen Umgebungen 3 und 4 führt, kann in (1) selbst bei -130°C nicht eingefroren werden. Während das ^1H -NMR-Spektrum des Dianions (2) oberhalb von -20°C eine Austauschverbreiterung der Signale von H-3 und H-4 (nicht von H-1) erkennen läßt und damit die genannte Konformationsumwandlung anzeigt, ist im Spektrum von (3) bis $+60^\circ\text{C}$ keinerlei Hinweis auf dynamische Prozesse zu finden.
- [7] H. A. Staab, F. Binnig, Tetrahedron Lett. 1964, 319; R. B. Du Vernet, O. Wennerström, J. Lawson, T. Otsubo, V. Boekelheide, J. Am. Chem. Soc. 100, 2457 (1978).
- [8] K. Müllen, Helv. Chim. Acta 61, 1296 (1978); L. A. Paquette, G. D. Ewing, S. Traynor, J. M. Gardlik, J. Am. Chem. Soc. 99, 6115 (1977).
- [9] H. O. Kalinowski, W. Lubosch, D. Seebach, Chem. Ber. 110, 3733 (1977); H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker, E. Vogel, Angew. Chem. 85, 261 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 243 (1973).

Lithiierte N,N -Dialkylcarbamidsäure-allylester als Homoenolat-Äquivalente; Synthese geschützter 4-Oxoalkansäureester^[1]

Von Dieter Hoppe, Rudolf Hanko und Alfons Brönneke^[*]

Unter den Synthese-Äquivalenten für Homoenolat-Ionen (1) („Carbonyl-d³-Reagentien“^[1]) bieten O -substituierte 1-Hydroxyallyl-Anionen (2)^[2] die naheliegendste präparative Lösung^[3,4]. Sie werden im allgemeinen von Elektrophilen E ambidoselektiv^[5] in γ -Position angegriffen; die resultierenden Enolether (3) lassen sich zu den β -substituierten Carbonylverbindungen (4) hydrolysieren.



Bisher wurden insbesondere Anionen (2) von Allylalkyl- und Allyl(trialkylsilyl)ethern ($\text{R}'=\text{Alkyl}$, SiMe_3 oder SiEt_3)^[2] genutzt; jedoch ist ihr Anwendungsbereich (bei Abwesenheit anderer elektronenziehender Gruppen) wegen ungenügender Acidität von α - und γ -alkylsubstituierten Allyl-ethern^[2b] auf die Derivate (2), $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{H}$, begrenzt. Wir

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Hoppe, cand. chem. R. Hanko, cand. chem. A. Brönneke
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Metallierte Stickstoff-Derivate der Kohlensäure in der organischen Synthese. 18. Mitteilung. – 17. Mitteilung: D. Hoppe, R. Follmann, Justus Liebigs Ann. Chem., im Druck.