

Die Verfügbarkeit von **3** reizte dazu, diesen Kohlenwasserstoff in Analogie zur 1,6-Methano[10]annulen-Cyclopropabenzol-Umwandlung^[8a] zu einer Synthese des extrem gespannten Di(cyclopropa)benzols **10** zu nutzen. Es blieb bei dem Versuch, da **3** mit Acetylendicarbonitril (DCA) (in siedendem Aceton) unter Bildung von **11** [Zers. oberhalb 235°C, gelbe Rhomben (aus Chloroform); Ausb. 85%] reagiert.

Tabelle 2. Einige spektrale Daten der neuen Verbindungen. ¹H-NMR: 300 MHz, ¹³C-NMR: 75.5 MHz, beides in CDCl₃ (Ausnahme: **3** in CD₂Cl₂); MS: 70 eV; UV/VIS: in Dioxan (Ausnahme: **3** in Cyclohexan).

3 : ¹ H-NMR siehe Tabelle 1; ¹³ C-NMR: δ = 33.51, 113.97, 115.98, 127.78, 128.27, 129.04, 130.53, 131.53; MS: <i>m/z</i> 206 (<i>M</i> ⁺ , 72%), 191 (100); IR (CsI): 3030, 1563, 1488 cm ⁻¹ ; UV/VIS: λ _{max} = 245 nm (ε = 8300), 300 (47 100), 367 (7400), 450 (340) sh
7 : ¹ H-NMR: δ = 3.14 (s, 2H), 6.49 (dd, 1H), 6.57 (dd, 1H), 6.82 (d, 1H), 6.90 (d, 1H); ¹³ C-NMR: δ = 44.33, 83.89, 100.56, 118.80, 128.53, 136.07, 137.59, 138.59; MS: <i>m/z</i> 243 (<i>M</i> ⁺ , 7%), 116 (100); IR (KBr): 2198 (C≡N) cm ⁻¹ ; UV/VIS: λ _{max} = 320 nm (ε = 4500)
8 : ¹ H-NMR: δ = 2.82 (s, 4H), 6.62 (dd, 2H), 6.71 (d, 2H), 6.87 (d, 2H), 6.95 (dd, 2H); ¹³ C-NMR: δ = 31.97, 102.20, 119.08, 125.14, 128.98, 132.87, 136.07, 138.53; MS: <i>m/z</i> 232 (<i>M</i> ⁺ , 100%); IR (KBr): 2204 (C≡N) cm ⁻¹ ; UV/VIS: λ _{max} = 237 nm (ε = 54400), 294 (3600), 377 (11400)
9 : ¹ H-NMR: δ = 2.79 (s, 4H), 6.74 (dd, 2H), 6.95 (d, 2H), 7.01 (dd, 2H), 7.10 (d, 2H), 9.42 (s, 2H); ¹³ C-NMR: δ = 25.70, 124.43, 128.86, 132.58, 135.23, 137.14, 142.02, 191.19; MS: <i>m/z</i> 238 (<i>M</i> ⁺ , 97%), 165 (100); IR (CsI): 1662 (C=O) cm ⁻¹ ; UV/VIS: λ _{max} = 245 nm (ε = 49500), 305 (3400), 410 (9300)
11 : ¹ H-NMR: δ = 1.33 und 3.54 (AX, 4H, ² J = -11.71 Hz), 6.06 (d, 2H), 6.72 (s, 2H), 7.07 (dd, 2H), 7.88 (d, 2H); ¹³ C-NMR: δ = 34.52, 110.09, 115.05, 124.20, 126.59, 128.53, 130.44, 132.29, 134.23, 138.15; MS: <i>m/z</i> 280 (<i>M</i> ⁺ , 88%), 265 (100); IR (KBr): 2220 (C≡N) cm ⁻¹ ; UV/VIS: λ _{max} = 223 nm (ε = 41 100), 280 (29600), 325 (10300) sh

Eingegangen am 17. März 1986 [Z 1703]

CAS-Registry-Nummern:

3: 85385-68-8 / **5**: 4646-69-9 / **6**: 4642-24-4 / **7**: 103148-65-8 / **8**: 103148-66-9 / **9**: 103148-67-0 / **11**: 103148-68-1 / 1,6-Cycloheptatrien-dicarbonitril: 73172-88-0 / Acetylendicarbonitril (DCA): 1071-98-3.

- [1] a) E. Vogel, J. Sombroek, W. Wagemann, *Angew. Chem.* **87** (1975) 591; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 564; b) zur Röntgen-Strukturanalyse siehe: R. Destro, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* **33** (1977) 940; c) der Übergang von **1** zu *syn*-1,6-Ethano-8,13-methano[14]annulen ist - ähnlich dem von **2** zu **2** - mit Aromatizitätsverlust verbunden: E. Vogel, H. M. Deger, P. Hebel, J. Lex, *Angew. Chem.* **92** (1980) 943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 913; H. Günther, H. von Puttkamer, H. M. Deger, P. Hebel, E. Vogel, *ibid.* **92** (1980) 944 bzw. **19** (1980) 921; d) die Frage, wie die π-Orbital-Wechselwirkung in einem überbrückten Annulen durch Umhybridisierung beeinflusst wird, untersuchten jüngst R. C. Haddon, L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 137.
- [2] a) E. Vogel, U. Haberland, H. Günther, *Angew. Chem.* **82** (1970) 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 513; b) Röntgen-Strukturanalyse des 7-Carbonsäuremethylesters von **2**: C. M. Gramaccioli, A. S. Mimun, A. Mugnoli, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 3149; M. Simonetta, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 1597.
- [3] **1** und **2** sind selbst bei 400°C in der Gasphase (Strömungsapparatur) konformationsstabil.
- [4] H. J. Dewey, H. Deger, W. Frölich, B. Dick, K. A. Klingensmith, G. Hohlneicher, E. Vogel, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6412.
- [5] Als ein Extremfall für ein deformiertes, nach spektroskopischen Kriterien dennoch aromatisches [4n+2]Annulen ist 1,5-Methano[10]annulen anzusehen: a) S. Masamune, D. W. Brooks, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3239; b) L. T. Scott, W. R. Brunsvoild, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978)

- 4320; c) zur Resonanzenergie überbrückter [10]Annulene siehe: W. R. Roth, M. Böhm, H.-W. Lennartz, E. Vogel, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 1007; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1379.
- [6] a) Die überbrückten [14]Annulene mit „Pyren-Perimeter“ sind unabhängig von ihrer Konfiguration (*cis* oder *trans*) aromatisch: V. Boekelheide, J. B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 1545; **89** (1967) 1695; R. H. Mitchell, V. Boekelheide, *ibid.* **96** (1974) 1547; R. H. Mitchell, T. K. Vinod, G. J. Bodwell, K. S. Weerawarna, W. Anker, R. V. Williams, G. W. Bushnell, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 15; b) gleiches gilt für die überbrückten [14]Annulene mit „Azopyren-Perimeter“ (anellierte Systeme aus zwei Azuleneinheiten): W. Huber, J. Lex, T. Meul, K. Müllen, *Angew. Chem.* **93** (1981) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 391; W. Huber, W. Irmen, J. Lex, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3889.
- [7] E. Vogel, T. Schieb, W. H. Schulz, K. Schmidt, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **98** (1986) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) Nr. 8.
- [8] Cyclopropabenzol-Synthesen: a) E. Vogel, W. Grimme, S. Korte, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3625; b) W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. Y. Chow, *Chem. Commun.* **1971**, 1461; *Org. Synth.* **55** (1976) 12.
- [9] R. Okazaki, M. O-oka, N. Tokitoh, Y. Shishido, N. Inamoto, *Angew. Chem.* **93** (1981) 833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 799.
- [10] a) A. S. Kende, L. S. Liebeskind, D. M. Braitsch, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3375; b) M. Zembayashi, K. Tamao, J. Yoshida, M. Kumada, *ibid.* **1977**, 4089; c) R. H. Mitchell, M. Chaudhary, T. W. Dingle, R. V. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7776, zit. Lit.
- [11] a) T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* **1973**, 1041; b) J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4708; J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 405; c) D. Lenoir, *Synthesis* **1977**, 533. Die Optimierung der reduktiven Kupplung von **9** mit Titanetetrachlorid/Zink/Pyridin verdanken wir W. H. Schulz.
- [12] a) K. B. Sharpless, M. A. Umbreit, M. T. Nieh, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6538; b) E. Vogel in H. Nozaki (Hrsg.): *Current Trends in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford 1983, S. 379.
- [13] H. Günther, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 2967. Die Aussagen zur Bindungsalternanz in **3** behalten auch bei Berücksichtigung der Diederwinkelabhängigkeit der Kopplungskonstante ³J_{H,H} ihre Gültigkeit; siehe hierzu: M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 2458.
- [14] H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel, J.-P. Weber, *Helv. Chim. Acta* **49** (1966) 2017.
- [15] Elektronenspektren von **3** und **4**: B. Boersch-Pulm, M. Demmer, P. S. Murthy, J. Lex, T. Schieb, G. Hohlneicher, J. Michl, E. Vogel, noch unveröffentlicht.
- [16] **3** kristallisiert triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$, *a* = 9.503(1), *b* = 11.210(1), *c* = 21.919(1) Å, α = 84.31(1), β = 83.27(1), γ = 76.53(1)°, *Z* = 8; 6716 Reflexe, *R* = 0.052. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51939, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

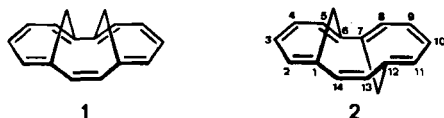
Überbrückte [14]Annulene mit Phenanthren-Perimeter: *anti*-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen**

Von Emanuel Vogel*, Thomas Schieb, Wolfgang H. Schulz, Klaus Schmidt, Hans Schmickler und Johann Lex

Das von Phenanthren abgeleitete *syn*-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen **1**, ein überbrücktes [14]Annulen mit deutlich abgebeugtem Annulenring, ist hinsichtlich seiner π-Elektronenstruktur eine Art Grenzfall eines aromatischen Moleküls^[1]. Für *anti*-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen **2** läßt sich mit Sicherheit olefinische Natur voraussagen, denn es hat laut Molekülmodellen einen gewellten Annulenring mit teilweise stark verdrillten CC-Bindungen (maximaler Torsionswinkel 80–85°). Nach der Synthese von **1**^[2] können wir nunmehr auch über die von **2** berichten.

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. T. Schieb, W. H. Schulz, K. Schmidt, Dr. H. Schmickler, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

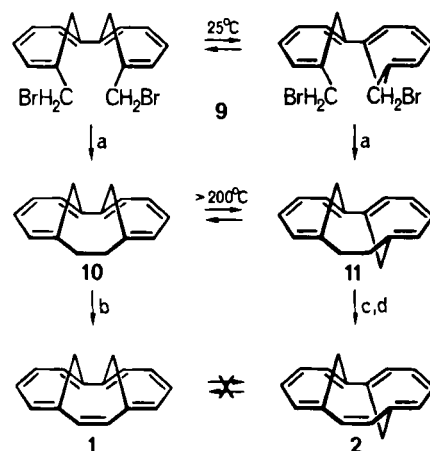


Die überraschende Beobachtung, daß die reduktive Kupplung von 1,1'-Bis(cycloheptatrienyl)-6,6'-dicarbaldehyd ausschließlich das *syn*-Isomer **1** liefert, legte es nahe, **2** über die Dihydroverbindung **11** zu synthetisieren. **11** sollte, wenn auch nicht notwendigerweise stereoselektiv, bei der reduktiven Cyclisierung von 6,6'-Bis(brommethyl)-1,1'-bis(cycloheptatrienyl) **9** entstehen.

Der Diester **8** konnte – vorteilhafter als nach der Cyclopropabenzol-Route^[1] – ausgehend von der gut zugänglichen Cycloheptatrien-1,6-dicarbonsäure **3**^[2] entweder A) über das Dicarbonsäuredichlorid **4** oder B) über den Methyl-halbesther **6**^[2b] gewonnen werden^[3] (Schema 1). Weg A): Das aus **3** mit Sulfinylchlorid bereitete **4** (Fp=63°C; Ausb. 80%) erfährt beim Erhitzen mit Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)-chlorid als Katalysator^[4] selektive Monodecarbonylierung zu 6-Chlorcycloheptatrien-1-carbonsäurechlorid, das abdestilliert und mit Methanol zu **5** umgesetzt wird. **5** fällt bei chromatographischer Isolierung (Silicagel, Ether-Pentan 1 : 9) als NMR-spektroskopisch reines Öl an, so daß sich für praktische Zwecke eine Destillation (gelbliche Flüssigkeit vom Kp=62–63°C/0.2 Torr; Fp=26°C; Ausb. 65%) erübrigt. Mit Bis(triphenylphosphan)nickel(II)-chlorid (katalytische Menge) und Zink in Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart von Tetraethylammoniumiodid^[5] kuppelt **5** zu **8**, das nach Chromatographie (Silicagel, Ether) und Umkristallisation (aus Methanol) in gelben Rhomben erhalten wird (Fp=126–127°C; Ausb. 70%). Weg B): Der Halbesther **6** wird am einfachsten durch Hydrolyse des Dimethylesters^[2b] mit wäßrig-methanolischer Natronlauge hergestellt (Ausb. 45%). **6** läßt sich nach der Methode von Barton^[6] (Alternative zum Hunsdiecker-Abbau) decarboxylierend zu **7** bromieren, indem es mit *N*-Hydroxypyridin-2(1*H*)-thion und Dicyclohexylcarbodiimid in den Thiohydroxamester umgewandelt und letzterer in Bromtrichlormethan erhitzt wird. Das durch Chromatographie (Silicagel, Ether-Pentan 1 : 9) isolierte und danach destillierte **7** ist eine gelbliche Flüssigkeit (Kp=75–76°C/0.15 Torr; Fp≈22°C; Ausb. 48%). Die reduktive Kupplung von **7**, durchgeführt wie bei **5**, liefert **8** in 70% Ausbeute (keine Steigerung beim Übergang von der

Chlor- zur Bromverbindung). Der Diester **8** ist durch die Reaktionsfolge von Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) [Diol isoliert: Fp=132–133°C; gelbe Plättchen (aus Ether); Ausb. 95%] und Bromierung mit Phosphortribromid in Benzol leicht in das Dibromid **9** überführbar [lichtempfindliche, gelbe Würfel (aus Hexan); Zers. ab 115°C; Ausb. 85%].

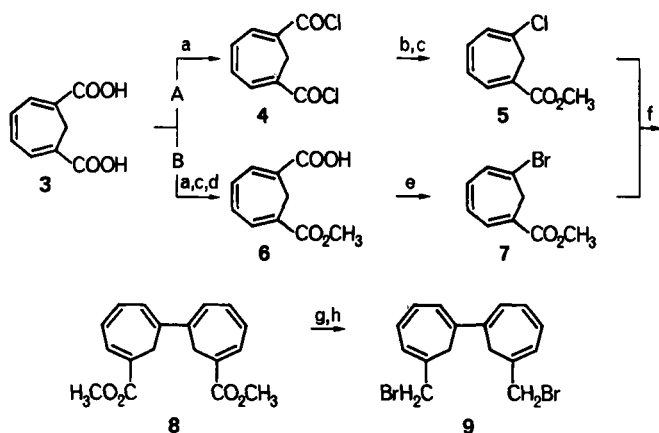
Für die intramolekulare CC-Verknüpfung bei **9** (Schema 2) wurden vor allem neuere reduktive Verfahren auf der Basis niedrigvalenter Derivate von Nebengruppenmetallen herangezogen^[7]. Als Methode der Wahl erwies sich die Umsetzung von **9** mit Titanatetrachlorid/Zink/Pyridin in THF, denn es entstand ein hauptsächlich aus *syn*- und *anti*-13,14-Dihydro-1,6:7,12-bismethano[14]annulen **10** bzw. **11** bestehendes Kohlenwasserstoffgemisch^[8], in dem **11** stark überwog. Die Trennung gelang chromatographisch an Aluminiumoxid (Pentan), wobei **11** als erste und **10** als zweite Fraktion anfiel [**11**: Fp=68–69°C; farblose Rhomben (aus Pentan); Ausb. 52%; **10**: Fp=75–76°C; gelbe Nadeln (aus Pentan); Ausb. 6%]. Die Konformationszuordnung wurde durch Röntgen-Strukturanalysen von **10** und **11** bestätigt^[9].



Schema 2. a: TiCl₄, Zn, Pyridin, THF, Rückfluß, 15 h; b: DDQ, Anisol, 120°C, 15 h; c: *N*-Bromsuccinimid, CCl₄, Rückfluß, 25 h; d: NaI, Aceton, 60°C, 2 h.

Das *anti*-Isomer **11** wird von 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) bei 250°C in Anisol unter großen Verlusten zu **2** dehydriert; zugleich entsteht **1** (Ausb. jeweils ca. 5%). Beim *syn*-Isomer **10** führt die DDQ-Dehydrierung dagegen schon bei 120°C (ebenfalls in Anisol) sterisch einheitlich zu **1** (Ausb. 75%). Eine durch diese Befunde angeregte Thermolysestudie von **10/11** und **1/2** ergab, daß **10** und **11** sich bei 400°C in der Gasphase (Strömungsapparatur) unter Brückeninversion wechselseitig bis zu einem Gleichgewicht [ca. 25% **10** und 75% **11**] ineinander umwandeln, während **1** und **2** konformationsstabil sind^[10] (bei höherer Temperatur finden irreversible Umlagerungen statt). Zur Einführung der 13,14-Doppelbindung setzt man **11** am zweckmäßigsten in Tetrachlorkohlenstoff mit *N*-Bromsuccinimid (Molverhältnis 1 : 2.5) um und erhitzt das erhaltene Bromidgemisch mit Natriumiodid in Aceton. Chromatographie an Kieselgel (Pentan), gefolgt von einer Kurzweg-Destillation (0.3 Torr, Badtemperatur 80°C), ergibt **2** als blaßgelbe Flüssigkeit (Ausb. 20%).

anti-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen **2** wird durch Spektren und strukturelle Befunde erwartungsgemäß als olefinische Verbindung ausgewiesen. Im ¹H-NMR-Spektrum von **2** treten die Signale der Annulen-Protonen bei höherem Feld und die der Brücken-Protonen bei



Schema 1. A, B siehe Text. a: SOCl₂, CH₂Cl₂, Rückfluß, 8 h; b: Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)-chlorid (Wilkinson-Katalysator), 165°C, 3 h; c: Methanol, CH₂Cl₂, RT, 1 h; d: NaOH, Methanol/Wasser, RT, 24 h; e: *N*-Hydroxypyridin-2(1*H*)-thion, Dicyclohexylcarbodiimid, CBrCl₃, 120°C, 4 h; f: Bis(triphenylphosphan)nickel(II)-chlorid, Tetraethylammoniumiodid, Zn, THF, RT, 18 h; g: DIBAH, Ether, RT, 1 h; h: PBr₃, Pyridin, Benzol, 70°C, 5 h.

tieferem Feld auf als im Spektrum von **1** [$\Delta\delta$ (Signalschwerpunkte) = 0.74 bzw. 1.18 ppm] (Tabelle 1). Die verhältnismäßig geringe Verschiebung der Signale der inneren Brücken-Protonen ist verständlich, da die Signale der entsprechenden Protonen in **1** als Folge des Proximitätseffekts^[11] bei ungewöhnlich niedrigem Feld liegen. Mit den Änderungen in den chemischen Verschiebungen einher geht eine deutliche Verstärkung der Alternanz der vicinalen H,H-Kopplungskonstanten. Die für die π -Elektronenstruktur von **2** relevanten NMR-Parameter stimmen somit weitgehend mit denen seines Dihydroderivates **11** überein.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten (δ -Werte und vicinale H,H-Kopplungskonstanten [Hz]) der [14]Annulenderivate **1**, **2**, **10** und **11** bei 300 MHz in CD_2Cl_2 .

	H-2	H-3	H-4	H-5	H-13 [a]	H-15a	H-15i
1	6.91	7.06	7.27	7.52	7.18	-0.37	2.35
2	6.23	6.67	6.69	6.26	6.40	1.70	2.64
10	6.00	6.65	6.66	6.51	2.70	1.00	3.77
11	6.13	6.66	6.81	6.28	2.41	1.44	2.47

	$J(2,3)$	$J(3,4)$	$J(4,5)$
1	6.96	10.26	7.11
2	5.94	11.03	5.27
10	5.75	10.74	6.00
11	5.72	10.77	5.17

[a] Die Protonen H-13/H-14 von **10** und **11** erscheinen als AA'BB'-System (Angaben beziehen sich auf den Schwerpunkt).

Als besonders informativ erweist sich das Elektronenspektrum von **2**, denn dieses zeigt nicht das bei **1** beobachtete, für aromatische $[4n+2]$ Annulene typische Dreibandenspektrum^[12], sondern lediglich noch zwei ausgeprägte Banden (Tabelle 2). Die Spektren von **2** und *anti*-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen^[13] (Polyen mit fluktuierenden π -Bindungen) sind dagegen auffallend ähnlich.

Tabelle 2. Einige spektrale Daten der neuen Verbindungen. ^1H -NMR: 300 MHz, ^{13}C -NMR: 75.5 MHz, beides in CDCl_3 (Ausnahmen: **2**, **10**, **11** in CD_2Cl_2); MS: 70 eV (Ausnahmen: **5**, **7** 75 eV).

2 : ^1H -NMR siehe Tabelle 1; ^{13}C -NMR: δ = 43.32, 117.71, 122.93, 129.40, 129.98, 131.82, 132.15, 135.06; MS: m/z 206 (M^+ , 38%), 89 (100); IR (Film): 3010, 2976, 2906, 1637, 1601 cm^{-1} ; UV/VIS (Cyclohexan): λ_{max} = 243 nm (ϵ = 27200), 275 (11900) sh, 345 (5400)
5 : ^1H -NMR: δ = 3.04 (s, 2H), 3.76 (s, 3H), 6.34 (m, 1H), 6.56 (m, 1H), 6.58 (m, 1H), 7.21 (m, 1H); ^{13}C -NMR: δ = 35.40, 52.16, 121.06, 124.23, 125.26, 128.34, 132.90, 133.45, 165.80; MS: m/z 186/184 (M^+ , 15/44%), 169 (100); IR (Film): 2948, 1707 (C=O) cm^{-1} ; UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} = 220 nm (ϵ = 7900), 275 (3350) sh, 302 (3850)
7 : ^1H -NMR: δ = 3.17 (s, 2H), 3.78 (s, 3H), 6.51 (dd, 1H), 6.56 (d, 1H), 6.62 (dd, 1H), 7.21 (d, 1H); ^{13}C -NMR: δ = 37.60, 52.25, 113.91, 121.32, 128.56, 128.63, 133.45, 133.67, 165.79; MS: m/z 230/228 (M^+ , 43/46%), 215 (100); IR (Film): 3005, 2955, 1717 (C=O) cm^{-1} ; UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} = 215 nm (ϵ = 13100), 278 (3550) sh, 305 (4200)
8 : ^1H -NMR: δ = 2.87 (s, 4H), 3.71 (s, 6H), 6.61 (dd, 2H), 6.93 (dd, 2H), 7.09 (d, 2H), 7.24 (d, 2H); ^{13}C -NMR: δ = 28.86, 51.83, 122.46, 124.87, 128.98, 133.53, 134.50, 135.81, 166.05; MS: m/z 298 (M^+ , 1%), 179 (100); IR (KBr): 3025, 3000, 2948, 1694 (C=O) cm^{-1} ; UV/VIS (Dioxan): λ_{max} = 240 nm (ϵ = 51800), 295 (4100), 385 (10900)
9 : ^1H -NMR: δ = 2.67 (s, 4H), 3.98 (s, 4H), 6.30 (d, 2H), 6.53 (dd, 2H), 6.62 (d, 2H), 6.76 (dd, 2H); ^{13}C -NMR: δ = 31.78, 38.54, 123.84, 125.39, 129.40, 129.93, 131.69, 132.61; MS: m/z 370/368/366 (M^+ , 5/11/6%), 178 (100); IR (KBr): 3014, 2986, 2861 cm^{-1} ; UV/VIS (Dioxan): λ_{max} = 238 nm (ϵ = 38600), 282 (5600), 360 (12000)
10 : ^1H -NMR siehe Tabelle 1; ^{13}C -NMR: δ = 35.75, 121.13, 122.55, 123.33, 128.34, 129.61, 130.50; MS: m/z 208 (M^+ , 40%), 178 (100); IR (KBr): 3010, 2976, 2906, 1637, 1601 cm^{-1} ; UV/VIS (Cyclohexan): λ_{max} = 258 nm (ϵ = 14700), 352 (8100)
11 : ^1H -NMR siehe Tabelle 1; ^{13}C -NMR: δ = 43.16, 48.40, 120.47, 121.05, 129.56, 130.37, 132.28, 133.51; MS: m/z 208 (M^+ , 50%), 178 (100); IR (KBr): 3030, 3002, 2905, 1607, 1587 cm^{-1} ; UV/VIS (Cyclohexan): λ_{max} = 243 nm (ϵ = 10100), 285 (7100)

Zur Röntgen-Strukturanalyse diente das Oxim des *anti*-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen-2-carbaldehyds^[14]. Die Strukturmittlung^[15] hatte im wesentlichen das anhand von Modellbetrachtungen prognostizierte Ergebnis (Abb. 1). Die CC-Bindungen des Annulerrings sind von wenigen Ausnahmen abgesehen verdreht, wobei der Torsionswinkel bei den meisten Bindungen im Bereich von 22–35° liegt,

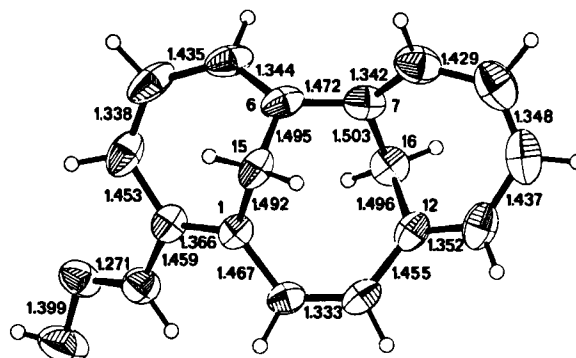


Abb. 1. Molekülstruktur von *anti*-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen-2-carbaldehydoxim im Kristall, ausgewählte Bindungslängen [Å]. Transannuläre CC-Abstände: C1...C6 2.420 Å; C7...C12 2.407 Å; Brückenbindungenwinkel: C1-C15-C6 108.2°; C7-C16-C12 106.8°.

im Falle der C6–C7-Bindung aber den extremen Wert von 84° erreicht. Die demzufolge nur noch minimale $2p\pi$ -Orbital-Überlappung an der C6–C7-Bindung ist offensichtlich entscheidend für den Aromatizitätsverlust, der sich in der ausgeprägten Alternanz von Einfach- und Doppelbindungen manifestiert. Die Existenz von *anti*-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen als das Doppelbindungsisomer **2** mit Cycloheptatrien-Teilstruktur^[16] wird durch Modellbetrachtungen und Kraftfeldrechnungen^[17] gleichermaßen nahegelegt.

Eingegangen am 17. März 1986 [Z 1704]

CAS-Registry-Nummern:

1: 85385-68-8 / **2**: 85440-62-6 / **3**: 73875-01-1 / **4**: 73875-02-2 / **5**: 103149-59-3 / **6**: 75538-94-2 / **7**: 103149-60-6 / **8**: 103149-61-7 / Reduktionsprodukt von **8** (Diol): 103149-62-8 / **9**: 103149-63-9 / **10**: 103149-64-0 / **11**: 103238-76-2 / *anti*-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen-2-carbaldehyd: 103149-65-1 / *anti*-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen-2-carbaldehydoxim: 103149-66-2.

- [1] a) E. Vogel in H. Nozaki (Hrsg.): *Current Trends in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford 1983, S. 379; b) E. Vogel, W. Püttmann, W. Duchatsch, T. Schieb, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **98** (1986) 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) Nr. 8.
- [2] a) E. Vogel, H. M. Deger, J. Sombroek, J. Palm, A. Wagner, J. Lex, *Angew. Chem.* **92** (1980) 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 41; b) die Säure **3**, deren Methyl-halbesther **6** und Dimethylester beschrieben erstmals R. Darms, T. Threlfall, M. Pesaro, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **46** (1963) 2893.
- [3] a) Einen durch Übergangsmetallkomplexe vermittelten neuen Weg von Cyclopropabenzol zu überbrückten Annulenen mit Cycloheptatrien-Teilstrukturen [darunter potentielle Vorstufen von **2**] beschrieben jüngst R. Mynott, R. Neidlein, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* **98** (1986) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 367; b) zur Überführung von Cyclopropabenzol in 1,6-Methano[10]annulene via Cycloaddition siehe: E. Vogel, J. Ippen, V. Buch, *Angew. Chem.* **87** (1975) 592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 566; E. Vogel, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* **12** (1968) 215.
- [4] J. Blum, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1605; J. Blum, E. Oppenheimer, E. D. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 2338; J. Tsuji, K. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4713; *Synthesis* **1969**, 157.
- [5] M. Iyoda, K. Sato, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1547.
- [6] D. H. R. Barton, D. Crich, W. B. Motherwell, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 4979; Beispiele für die decarboxylierende Bromierung aromatischer und α,β -ungesättigter Carbonsäuren: D. H. R. Barton, B. Lacher, S. Z. Zard, *ibid.* **26** (1985) 5939; Anwendungsbeispiel bei überbrückten

Annulenen: Überführung von 2,7-Methanoaza[10]annulen-9-carbonsäure in 9-Brom-2,7-methanoaza[10]annulen, Ausb. 40% (nach Versuchen mit W. Haas).

- [7] CuCl/Dimethylsulfoxid: H. Nozaki, T. Shirafuji, Y. Yamamoto, *Tetrahedron* 25 (1969) 3461; TiCl₄/LiAlH₄: G. A. Olah, G. K. S. Prakash, *Synthesis* 1976, 607; VCl₃/LiAlH₄: T.-L. Ho, G. A. Olah, *ibid.* 1977, 170; WCl₆/LiAlH₄: Y. Fujiwara, R. Ishikawa, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 589. Reduktive Kupplung unter Bildung von 10 und 11 wurde nur bei den ersten zwei Methoden beobachtet. Die Reaktion von 9 mit Natriumiodid/Aceton führt primär zu Heptaenen, die beim Erwärmen zu 10 und 11 elektrocyclisieren.
- [8] Reaktionsbedingungen der Mukaiyama-Variante der McMurry-Reaktion: T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* 1973, 1041; D. Lenoir, *Synthesis* 1977, 553.
- [9] B. Boersch-Pulm, M. Demmer, P. S. Murthy, J. Lex, T. Schieb, G. Hohlneicher, J. Michl, E. Vogel, noch unveröffentlicht.
- [10] Zur Konformationsstabilität von *syn*- und *anti*-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen und deren 7,14-Dihydroderivaten siehe: E. Vogel, W. Tückmantel, K. Schlögl, M. Widhalm, E. Kraka, D. Cremer, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4925.
- [11] H. Günther: *NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1983, S. 90.
- [12] a) H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel, J.-P. Weber, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2017; b) H. J. Dewey, H. Deger, W. Frölich, B. Dick, K. A. Klingensmith, G. Hohlneicher, E. Vogel, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6412.
- [13] E. Vogel, U. Haberland, H. Günther, *Angew. Chem.* 82 (1970) 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 513.
- [14] 2 lieferte mit Dichlormethyl-*n*-butylether in Gegenwart von Zinntrichlorid [A. Rieche, H. Gross, E. Höft, *Chem. Ber.* 93 (1960) 88] hauptsächlich *anti*-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen-2-carbaldehyd, der dünn-schichtchromatographisch (Silicagel, Pentan/Ether 20:1) als orangefarbenes Öl (Ausb. 13%) isoliert wurde. Aus dem Aldehyd gewann man mit Hydroxylaminhydrochlorid/Pyridin das Oxim; hellgelbe Rhomben (aus Dichlormethan) vom Fp = 172–173°C.
- [15] *anti*-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen-2-carbaldehydoxim kristallisiert monoklin, Raumgruppe *P*2₁/c, *a* = 16.768(4), *b* = 6.039(1), *c* = 13.270(2) Å, β = 99.99(1)°, *Z* = 4; 1290 Reflexe, *R* = 0.036. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51940, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [16] Siehe dagegen die Doppelbindungsconfiguration von 1,6:9,14-Bismethano[16]annulen: D. Tanner, O. Wennerström, E. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1221; E. Vogel, U. Kürschner, H. Schmickler, J. Lex, O. Wennerström, D. Tanner, U. Norinder, C. Krüger, *ibid.* 26 (1985) 3087.
- [17] Nach Rechnungen mit einem modifizierten MM2-Kraftfeld (W. R. Roth, F.-G. Klärner, G. Siepert, H.-W. Lennartz, noch unveröffentlicht) ist 2 gegenüber seinem Doppelbindungsisomer um nicht weniger als 41.2 kcal/mol begünstigt. Bei 1 verringert sich dieser Wert auf 3.6 kcal/mol (W. R. Roth, persönliche Mitteilung).

(*R*)-2-Isopropenylcyclopropan-1,1-dicarbonsäure: Absolute Konfiguration und stereospezifische Ringerweiterung ihres Dimethylesters**

Von Gerhard Quinkert*, Hans-Günther Schmalz,
Egon Walzer, Stefan Groß, Gerd Dürner und Jan W. Bats
Edgar Heilbronner zum 65. Geburtstag gewidmet

Vor einiger Zeit haben wir über die Herstellung von enantiomerenreiner (*R*)-2-Vinylcyclopropan-1,1-dicarbonsäure 6a durch Chiralität induzierende Cyclopropanierung berichtet^[1]. Der für 6a prognostizierte, aber noch unbewiesene (*R*)-Chiralitätssinn beruht auf einer Analyse der stereoelektronischen Faktoren^[2] für die Dreiringbildung (siehe Schema 1) sowie für die Ringerweiterung des Diesters 8a^[1,2] zu den enantiomerenreinen Fünfringketonen 13a + 14a (siehe Schema 2) mit bekannter absoluter Konfiguration.

* Prof. Dr. G. Quinkert, Dr. H.-G. Schmalz, Dipl.-Chem. E. Walzer, Dr. S. Groß, Dr. G. Dürner, Dr. J. W. Bats
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt 15/21-1 u. 2), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG gefördert.

Nun geben wir die analoge Herstellung von enantiomerenreiner (*R*)-2-Isopropenylcyclopropan-1,1-dicarbonsäure 6b durch Chiralität induzierende Cyclopropanierung (siehe Schema 1) sowie die Ringerweiterung ihres Dimethylesters 8b zu den enantiomerenreinen Fünfringketonen 13b + 14b (siehe Schema 2) bekannt und beweisen die absolute Konfiguration von 6b wie auch von 13b. Was 13a + 14a^[3] bereits für die Totalsynthese enantiomerenreiner Steroide ohne Methylgruppe an C10 sind^[1,2], könnten 13b + 14b^[3] für die Totalsynthese enantiomerenreiner Pseudoguaianolide^[4] werden.

Die absolute Konfiguration von *ent*-6b^[5] und damit auch von 6b wurde durch Röntgen-Strukturanalyse (siehe Abb. 1)^[6,7] des Salzes aus je einem Äquivalent *ent*-6b und (*S*)-(–)-1-Phenylethylamin bestimmt.

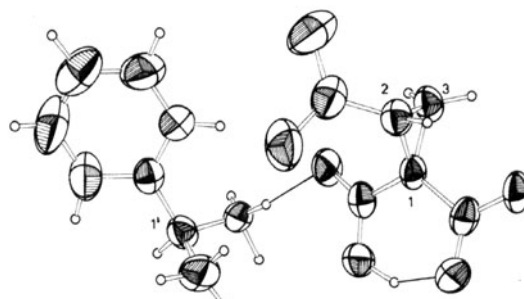


Abb. 1. Struktur des Komplexes aus je einem Äquivalent *ent*-6b und (*S*)-(–)-1-Phenylethylamin.

Die absolute Konfiguration von 13b (aus 6b nach Schema 2) oder von *ent*-13b (aus *ent*-6b nach Schema 2) geht aus einem Vergleich ihrer CD-Spektren (siehe Abb. 2) mit denjenigen der konfigurationsell bekannten^[1] Verbindungen 13a bzw. *ent*-13a hervor. Diese Argumentation wird ferner durch den Vergleich des optischen Drehwerts von *ent*-15 (aus *ent*-13 nach Schema 2; [α] +44.6 in CCl₄) mit demjenigen von Plinol A (15; [α] –39.5 ohne Lösungsmittel^[8]) gestützt.

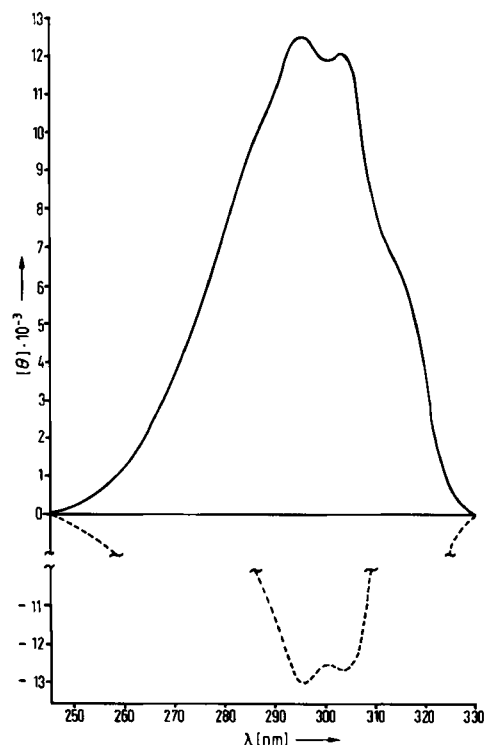


Abb. 2. CD-Spektren von 13b (—) und *ent*-13b (----) in Dioxan.