

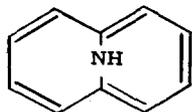
1.6-IMINO-CYCLODECAPENTAEN (1.6-IMINO-[10]ANNULEN)

E. Vogel, W. Pretzer und W.A. Böll

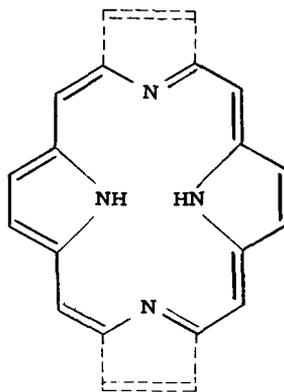
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

(Received 16 August 1965)

Vor kurzem berichteten wir über die Synthese von Cyclodecapentaenen mit einer 1.6-Heteroatombrücke, dem 1.6-Oxido-cyclodecapentaen und dem N-Acetyl-1.6-imino-cyclodecapentaen (V) ¹⁾. Letzteres war als Vorstufe des 1.6-Imino-cyclodecapentaens (I) gedacht, das uns u. a. deshalb interessierte, weil es eine gewisse Verwandtschaft mit den Porphyrinen (II = Porphin) und Chlorinen aufweist: Sowohl I als auch II enthalten mit aromatischem Charakter verbundene π -Elektronensysteme (10- bzw. 18 π -Elektronen), in deren diamagnetischem Abschirmungsbereich sich Imino-wasserstoffatome befinden ²⁾. Bei den Porphyrinen kommt die Aromatizität des Kerns vor allem darin zum Ausdruck, daß in ihren NMR-



I

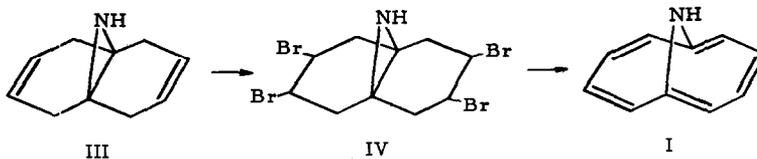


II

Spektrun die Resonanzen der peripheren Protonen bei sehr niedrigem (etwa -1 bis 1τ), die der Iminoprotonen dagegen bei auffallend hohem Feld (etwa 14τ) erscheinen ³⁾.

Versuche, N-Acetyl-1.6-imino-cyclodecapentaen (V) durch alkalische oder saure Hydrolyse von der ursprünglich als Schutz eingeführten Acetylgruppe zu befreien, schlugen fehl, weshalb nunmehr angestrebt wurde, das Aziridin III selbst durch Bromierung-Dehydrobromierung in I umzuwandeln.

Ließ man auf III ¹⁾ in Methylenchlorid bei -75° Brom einwirken, so entstand ein stabiles Tetrabromid (möglicherweise ein Gemisch von Stereoisomeren) vom Schmp. $152-153^\circ$ (Zers.), das aufgrund seiner Spektren die Struktur IV mit unberührtem Aziridinring besaß. Das Tetrabromid spaltete beim Behandeln mit Natriummethylat in Tetrahydrofuran bei $0-10^\circ$ vier Mol Bromwasserstoff ab, wobei in 75-proz. Ausbeute ein einheitliches gelbes Produkt vom Sdp. 0.02 $60-61^\circ$ anfiel; Schmp. 16° (aus Methanol).



Die Verbindung stellt das gesuchte 1.6-Imino-cyclodecapentaen dar, denn wie aus Abb. 1 ersichtlich, entspricht der Habitus ihres NMR-Spektrums völlig dem des 1.6-Methano-cyclodecapentaens ⁴⁾. Bei tiefem Feld erscheint das den acht vinylischen Protonen zuzuordnende A_2B_2 - (bzw. A_4B_4)-System mit dem Zentrum bei 2.8τ (Kohlenwasserstoff: 2.9τ ; Oxido-Verbindung 2.6τ), während das über dem Zehning befindliche NH-Proton bei 11.1τ absorbiert und demzufolge die Abschirmung durch den Ringstrom im $10\mathcal{J}$ -Elektronensystem deutlich verspürt. Vom Blickwinkel der NMR-Spektren gesehen, ist es somit in der Tat gerechtfertigt, I und II als verwandte aromatische Systeme aufzufassen.

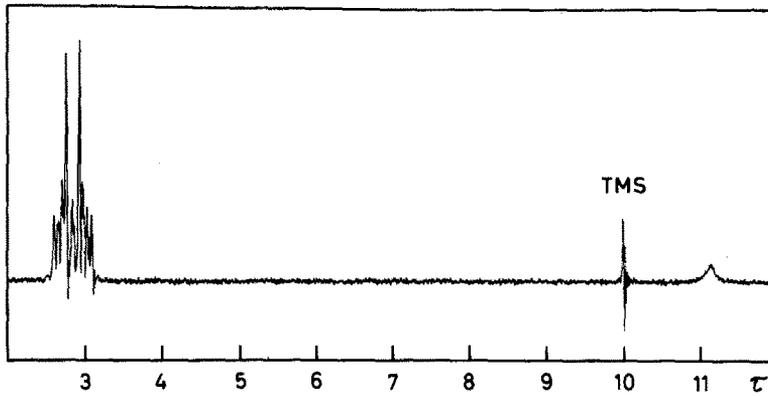


Abb. 1: NMR-Spektrum von 1,6-Imino-cyclodecapentaen (I)
(60 MHz, in CCl_4 , TMS als innerer Standard)

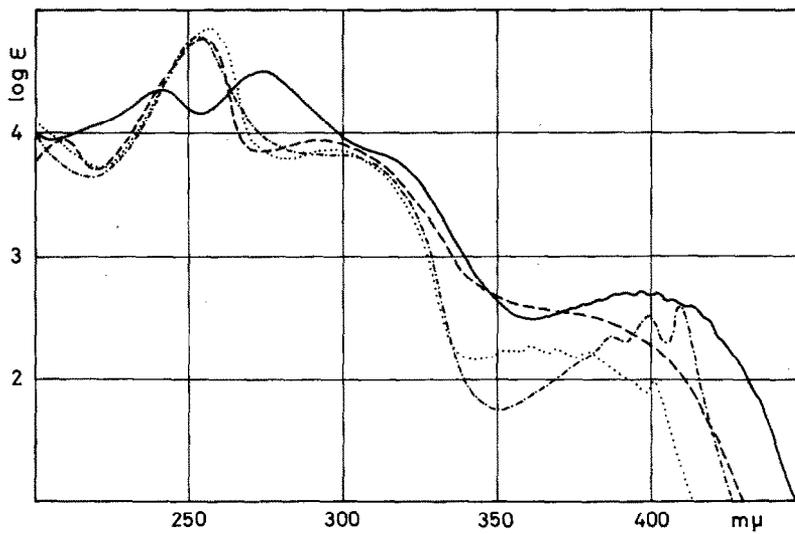


Abb. 2: UV-Spektren in Cyclohexan von:
 1,6-Imino-cyclodecapentaen (I) —————
 N-Methyl-1,6-imino-cyclodecapentaen (VI) - - - - -
 N-Acetyl-1,6-imino-cyclodecapentaen (V) - · - · -
 1,6-Methano-cyclodecapentaen ······

unmittelbar über der 3.4- bzw. 8.9-Bindung angeordneter Methylgruppe zugrundelegt.

Weitere Untersuchungen über die Chemie von 1.6-Imino-cyclodecapentaen und seiner Derivate sind im Gange.

LITERATUR

- 1) E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer und W. A. Böll, Angew. Chem. 76, 785 (1964); 1.6-Oxido-cyclodecapentaen wurde auf gleichem Wege von F. Sondheimer und A. Shani synthetisiert, J. Amer. chem. Soc. 86, 3168 (1964).
- 2) 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, 4307 (1962).
- 3) E. D. Becker und R. B. Bradley, J. Chem. Phys. 31, 1413 (1959); R. J. Abraham, A. H. Jackson und G. W. Kenner, J. Chem. Soc. 1961, 3468; R. B. Woodward und V. Skaric, J. Amer. chem. Soc. 83, 4676 (1961).
- 4) E. Vogel und H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); zur quantitativen Analyse der NMR-Spektren von 1.6-Methano- und 1.6-Oxido-cyclodecapentaen siehe H. Günther, Z. Naturforschg. (i. Druck).