

ZUR C-H-ACIDITÄT ÜBERBRÜCKTER [10]ANNULENE

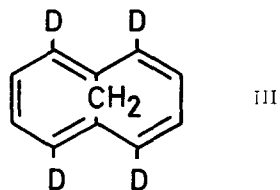
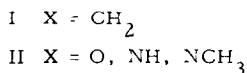
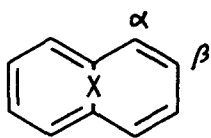
W. A. Böll

Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln

(Received in Germany 9 February 1968; accepted for publication 16 February 1968)

Die C-H-Acidität organischer Verbindungen wird überwiegend durch zwei Faktoren bestimmt: die Art der Hybridisierung des Kohlenstoff-Atomorbitals, welches an der C-H-Bindung teilhat, und die mögliche Einbeziehung des zum Kohlenwasserstoff korrespondierenden Carbanions in ein resonanzfähiges  $\pi$ -Elektronensystem. Für vinyliche C-H-Bindungen in Aromaten und Olefinen kommt im allgemeinen nur der erste Faktor in Frage. Infolge der gleichartigen  $sp^2$ -Hybridisierung sind hier die  $pK_a$ -Werte auf einen engen Bereich der Aciditätskala,  $pK_a = 36-37$ , beschränkt (1).

Überraschend waren daher die Ergebnisse von Untersuchungen an den überbrückten [10]-Annulenen I und II (2), die eine beträchtlich erhöhte Acidität für die zur Brücke  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatome erkennen ließen.

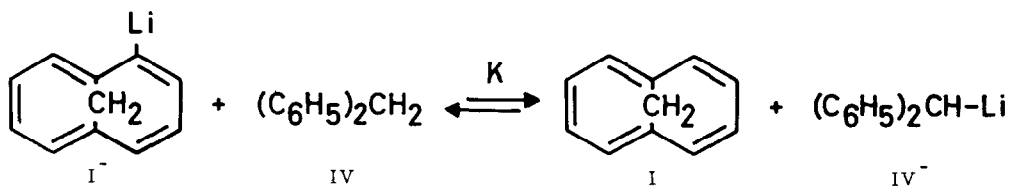


So tauscht I in DMSO- $d_6$  in Gegenwart katalytischer Mengen Kalium-tert.-butylat spezifisch die  $\alpha$ -Wasserstoffe gegen Deuterium aus (Halbwertszeit bei 45°C ca. 15 min). Die NMR-spektroskopisch leicht zu verfolgende Reaktion - Abnahme der Intensität des AA'-Teils im ursprünglichen AA'BB'-System der aromatischen Protonen - liefert ein Produkt, das mit dem durch säurekatalysierten H-D-Austausch erhaltenen 2,5,7,10-Tetradeutero-1,6-methano-[10]annulen (III) (3) identisch ist. Die Struktur von III wurde auf chemischem und spektroskopischem Weg gesichert (3).

Gleich spezifisch verlaufen auch die basenkatalysierten Deuterierungen von II(X=NCH<sub>3</sub>), II(X=NH) und II(X=O), geordnet nach zunehmender Austauschgeschwindigkeit (4).

Ein Austausch der  $\beta$ -Wasserstoffe in I gelingt erst bei der Einwirkung stärkerer Basen, z. B. mit Lithium-cyclohexylamid in Cyclohexylamin (7a). Hierbei zeigt sich, daß die  $\beta$ -Wasserstoffe etwa gleich schnell wie die Wasserstoffe in Naphthalin austauschen (7b). Sie besitzen demnach ähnliche Acidität wie diese ( $pK_a = 36-37$ ) und weisen keine Besonderheit auf.

Für eine quantitative Erfassung der Acidität der  $\alpha$ -Wasserstoffe ist die kinetische Methode nur mit Vorbehalt anwendbar, da erst bewiesen werden müßte, daß der H-D-Austausch über ein intermediär gebildetes Vinyl-carbanion abläuft. Es lassen sich nämlich Mechanismen diskutieren, in denen diese Anionstufe umgangen wird. 2-Lithio-1,6-methano-[10]annulen ( $I^-$ ) geht jedoch in ätherischer Lösung mit Diphenylmethan eine leicht nachweisbare Gleichgewichtsreaktion ein. Mittels der zu messenden Gleichgewichtskonstante und der bekannten Acidität des Reaktionspartners [ $pK_a = 33$  (8)] ist somit die Möglichkeit gegeben, die Acidität der  $\alpha$ -Wasserstoffe in I thermodynamisch zu bestimmen.



$$K = \frac{[I] [IV^-]}{[I^-] [IV]} = 6 \pm 2$$

Lösungsmittel Äther, Reaktionstemperatur  $25^\circ\text{C}$ , Stickstoffatmosphäre. Anfangskonzentration der Organolithium-Verbindung und des Kohlenwasserstoffs je ca. 0,4 n. Das Reaktanten-Verhältnis wurde nach der Carboxylierung dem Reaktionsgemisch entnommener Proben gaschromatographisch und NMR-spektroskopisch bestimmt.

Der Wert der Gleichgewichtskonstante - durch Einstellung des Gleichgewichts von beiden Seiten erhalten - demonstriert überzeugend die besondere Stabilität von  $I^-$  (9). Die benzyli-schen Wasserstoffe in Diphenylmethan sind nur wenig acider als die  $\alpha$ -Wasserstoffe in I. Aus den angeführten  $pK_a$ -Werten von Naphthalin und Diphenylmethan ergibt sich damit ein Aciditätsunterschied zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Wasserstoffen in I von etwa 2-3 pK-Einheiten.

Wir nehmen an, daß die ungewöhnliche Acidität der  $\alpha$ -Wasserstoffe ihre Ursache in den besonderen geometrischen Verhältnissen der überbrückten [10]Annulene hat. Als Folge der Abweichung des peripheren Ringes von der planaren Anordnung, die sich am stärksten in den  $\alpha$ -Positionen und den Brückenköpfen und kaum in den  $\beta$ -Positionen äußert (10), ist die in aromatischen Verbindungen postulierte Orthogonalität zwischen den Orbitalen der  $\sigma$ -Bindungen und den  $\pi$ -Orbitalen merklich gestört (3). Es kommt zu einer Überlappung zwischen beiden Orbitaltypen, wodurch im Falle des Carbanions  $I^-$  das einsame Elektronenpaar an C-2 partiell in das  $\pi$ -Elektronensystem delokalisieren kann (11). Da man in Diphenylmethyl-lithium ( $IV^-$ ) vollständige Delokalisierung der negativen Ladung annehmen darf (12), muß die vergleichbare Stabilität von  $I^-$  auf der seltenen Kombination von teilweiser Delokalisierung und  $sp^2$ -ähnlicher Hybridisierung des die negative Ladung tragenden Atomorbitals beruhen. Demnach wird die geringere Delokalisierung durch den erhöhten s-Charakter, verglichen mit dem entsprechenden Orbital in  $IV^-$ , nahezu ausgeglichen.

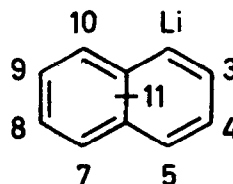
MO-Berechnungen nach der Methode von R. Hoffmann stützen diese Überlegungen (13). Danach sollten bei der  $\alpha$ -Anionisierung von I ca. 15 % der Ladung eines Elektrons von C-2 in den Ring abgegeben werden.

Die an mehreren Beispielen erwiesene Proportionalität von chemischer Verschiebung und  $\pi$ -Elektronendichte (14) gestattet schließlich einen direkten Nachweis dieser partiellen Delokalisation in  $I^-$  mit Hilfe der NMR-Spektroskopie. Die gemessenen Verschiebungen der Protonen im Spektrum von  $I^-$  bedürfen jedoch einer Korrektur für Effekte, die allein schon durch die Carbanionbildung bedingt sind (Feld-, Lösungsmittel-Effekte u. a.). Um ihre Größe abschätzen zu können, wird angenommen, daß sie im gleichen Ausmaß beim geometrisch ähnlich wie  $I^-$  gebauten  $\alpha$ -Naphthyl-lithium ( $V^-$ ) auftreten. Wegen der Planarität von  $V^-$  entfällt hier die für  $I^-$  postulierte Stabilisierungsmöglichkeit. Die Differenz der Verschiebungen in den Spektren von  $I^-$  und  $V^-$ , jeweils bezogen auf die Absorptionen der entsprechenden Protonen in I und Naphthalin, sollte daher ein Maß für die zusätzliche Delokalisation in  $I^-$  sein.

TABELLE

Chemische Verschiebungen (ppm) der Protonen in 2-Lithio-1,6-methano-[10]annulen ( $I^-$ ) und  $\alpha$ -Naphthyl-lithium ( $V^-$ )<sup>a)</sup>

|      | $I^-$  | $V^-$ b) | Diff.  |
|------|--------|----------|--------|
| H-3  | - 0,40 | - 0,66   | + 0,26 |
| H-4  | + 1,11 | + 0,33   | + 0,78 |
| H-5  | + 0,74 | + 0,45   | + 0,29 |
| H-7  | + 0,33 | + 0,26   | + 0,07 |
| H-8  | + 0,53 | + 0,25   | + 0,28 |
| H-9  | + 0,53 | + 0,25   | + 0,28 |
| H-10 | + 0,44 | - 0,34   | + 0,78 |
| H-11 | - 0,32 |          |        |



a) Meßfrequenz 60 MHz, Temperatur 37°C. Konzentration der lithiumorganischen Verbindung ca. 0,5 molar in THF-Äther (Verhältnis 5:1; LiBr-haltig). Die Verschiebungen sind relativ zu den Absorptionen der entsprechenden Protonen in den unsubstituierten Verbindungen angegeben (1,6-Methano-[10]annulen:  $H_{\alpha}$  2,55 $\tau$ ,  $H_{\beta}$  2,95 $\tau$ ; Naphthalin:  $H_{\alpha}$  2,15 $\tau$ ,  $H_{\beta}$  2,55 $\tau$ ). Positives Vorzeichen bedeutet Abschirmung. Die Zuordnung wurde durch die Vermessung spezifisch deuterierter Verbindungen gesichert; vgl. (4).

b) Zählweise wie bei  $I^-$ .

In der Tabelle sind die relativen Verschiebungen der Protonen von  $I^-$  und  $V^-$  zusammengestellt. Die durchweg stärkere Abschirmung der Protonen in  $I^-$  (positive Differenz in Spalte 3) - besonders ausgeprägt in den "vinylogen" Positionen 4 und 10 - läßt auf eine Zunahme der

Elektronendichte im  $\pi$ -System schließen und beweist die partielle Delokalisation der negativen Ladung von C-2.

Herrn Professor Dr. E. Vogel danke ich für die großzügige Förderung dieser Untersuchung.

#### ANMERKUNGEN

- (1) D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, Academic Press, Inc., New York 1965. - Der angeführte  $pK_a$ -Wert ist noch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.
- (2) E. Vogel u. H. D. Roth, *Angew. Chem.* **76**, 145 (1964); E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer u. W. A. Böll, *Angew. Chem.* **76**, 785 (1964); E. Vogel, W. Pretzer u. W. A. Böll, *Tetrahedron Letters* **1965**, 3613.
- (3) F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll u. E. Vogel, *Helv. chim. Acta* **48**, 1494 (1965).
- (4) Die  $\alpha$ -tetradeuterierten [10]Annulene fanden vielfältige Verwendung für spektroskopische Untersuchungen (3). Da sich  $II(X=O)$  und seine Substitutionsprodukte mittels Triphenylphosphin (5) oder  $Cr(NH_3)_3(CO)_3$  (6) leicht desoxygenieren lassen, steht hier ein einfacher Weg zu spezifisch  $\alpha$ -deuterierten Naphthalinen offen. Das für die NMR-spektroskopische Untersuchung von  $\alpha$ -Naphthyl-lithium (s. u.) benutzte 1-Brom-naphthalin-4,5,8- $d_3$  wurde auf diese Weise erhalten.
- (5) M. Biskup, Dissertation Köln 1966; E. Vogel, W. A. Böll u. M. Biskup, *Tetrahedron Letters* **1966**, 1569.
- (6) W. Grimme u. B. Haas, unveröffentlichte Versuche.
- (7) a) A. Streitwieser Jr., R. G. Lawler u. C. Perrin, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5383 (1965);  
b) Nach Untersuchungen dieser Autoren beträgt das Verhältnis der Austauschgeschwindigkeitskonstanten für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Positionen in Naphthalin nur 1,6.
- (8) A. Streitwieser Jr., E. Ciuffarin u. J. H. Hammons, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 63 (1967).
- (9) In einer analogen Umsetzung mit Di-p-tolylmethan liegt das Gleichgewicht auf der Seite von  $I^-$ .  $I^-$  steht in der Aciditätsreihe demnach zwischen IV und seinem Di-p-methyl-Derivat.
- (10) M. Dobler u. J. D. Dunitz, *Helv. chim. Acta* **48**, 1429 (1965).
- (11) Die hier auf das freie Carbanion angewandte qualitative Betrachtungsweise gilt unabhängig von der Polarität der C-Li-Bindung.
- (12) R. Waack, M. A. Doran, E. B. Baker u. G. A. Olah, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1272 (1966).
- (13) Herrn Professor Dr. E. Heilbronner, ETH Zürich, danke ich für die Durchführung der Berechnungen und für anregende Diskussionen.  
  
Den Berechnungen wurde die röntgenographisch bestimmte Konformation der 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure (10) zugrundegelegt. Da jedoch eine stärkere Abwinkelung des Perimeters in  $I^-$  bessere Delokalisation der negativen Ladung ermöglicht, gleichzeitig aber Verlust an Resonanzenergie im aromatischen System bedeutet, wird sich eine optimale Konformation einstellen, die nicht unbedingt mit der der Carbonsäure identisch sein muß.
- (14) J. W. Emsley, J. Feeney u. L. H. Sutcliffe, *High Resolution NMR-Spectroscopy*, Pergamon Press 1965, Bd. I, S. 149.