

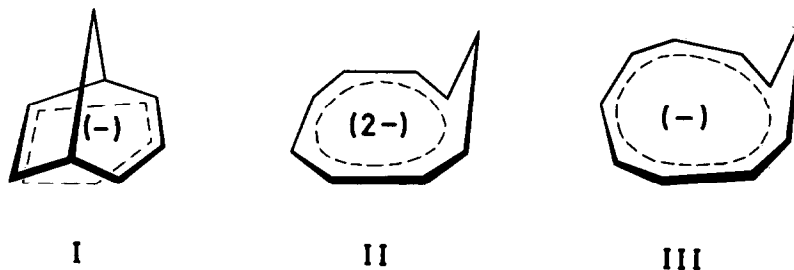
1-METHYLSULFINYLMETHYL-1.6-METHANO-CYCLODECATETRAENYL-ANION -  
EIN ÜBERBRÜCKTES HOMOAROMATISCHES 10  $\pi$  -ELEKTRONENSYSTEM ?

W. A. Böll

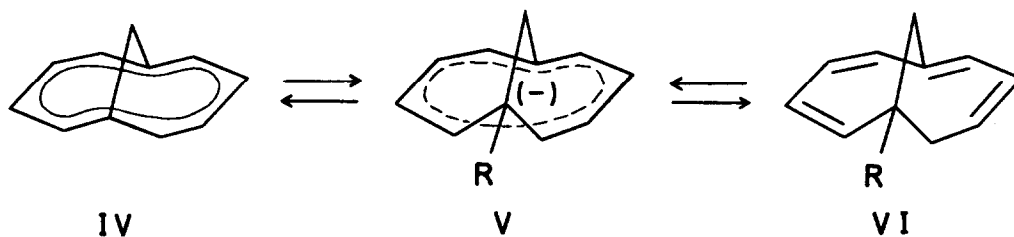
Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln

(Received in Germany 23 September 1968; received in UK for publication 30 September 1968)

Der Begriff der Homoaromatizität wurde in den letzten Jahren geprägt, um die besondere Stabilität bestimmter, vor allem geladener cyclischer Polyene zu erklären (1). Als Vertreter der anionischen Reihe dieses Verbindungstyps sind das Bishomo-cyclopentadienylanion (I) (2) (mit formal 6  $\pi$  -Elektronen) und das Monohomo-cyclooctatetraen-dianion (II) (3) (mit 10  $\pi$  -Elektronen) beschrieben. Im folgenden wird über eine Verbindung berichtet, die als Derivat des noch unbekanntes Monohomo-cyclononatetraenyl-anions (III) - ebenfalls eines 10  $\pi$  -Elektronensystems - angesehen werden kann.



1.6-Methano-[10]annulen (IV) (4) bildet mit Methylsulfinylmethyl-Natrium in Dimethylsulfoxid (DMSO) ein tiefrot gefärbtes Addukt, das NMR-spektroskopisch leicht zu beobachten ist und dem auf Grund des Spektrums und der anschließend beschriebenen Reaktionen die noch näher zu diskutierende Struktur Va zugeordnet werden kann. Während die vinyllischen Protonen beider Molekülhälften äquivalent sind ( $H_{5,7} = 3.19 \tau$ ,  $H_{3,9} = 4.18 \tau$ ,  $H_{4,8} = 5.09 \tau$ ,  $H_{2,10} = 5.28 \tau$ ,  $J_{23} = 11.0 \text{ Hz}$ ,  $J_{34} = 8.3 \text{ Hz}$ ,  $J_{45} = 7.9 \text{ Hz}$ ), absorbieren die Protonen der Methylenbrücke, bedingt durch die Chiralität der benachbarten Sulfoxidgruppe, als AB-System ( $H_a = 9.62 \tau$ ,  $H_b = 9.90 \tau$ ,  $J_{ab} = 10.5 \text{ Hz}$ ) (5). Die Signale der Seitenkettenprotonen liegen im Bereich der Absorption des Lösungsmittels. Die getroffene Zuordnung wird durch das Spektrum des deuterierten Adduktes, welches ausgehend von 2.5.7.10-Tetradeutero-1.6-methano-[10]annulen (6) und DMSO- $d_6$  erhalten wird, bestätigt.



- a)  $R = \text{CH}_2 - \text{SO} - \text{CH}_3$   
 b)  $R = \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_3$

Die Addition von Wasser führt nahezu quantitativ zu einem Gemisch isomerer Verbindungen, dessen Zusammensetzung von den Hydrolysebedingungen abhängt. Durch Umkristallisation wird ein Isomeres, und zwar eines der beiden Diastereomeren mit der Struktur VIa, rein erhalten (Fp  $107^\circ\text{C}$ ) (7). NMR-Spektrum: Multipllett der vinyllischen Protonen bei  $3.5 - 4.6 \tau$ ; drei AB-Systeme der Protonen der Brückenmethylengruppe ( $H_a = 6.70 \tau$ ,  $H_b = 7.06 \tau$ ,  $J_{ab} = 10.7 \text{ Hz}$ ), der Methylengruppe der Seitenkette ( $H_a = 6.99 \tau$ ,  $H_b = 7.39 \tau$ ,  $J_{ab} = 13.2 \text{ Hz}$ ) und der allylständigen Methylengruppe ( $H_a = 7.02 \tau$ ,  $H_b = 8.00 \tau$ ,  $J_{ab} = 13.6 \text{ Hz}$ , mit Vinylproton  $H_9$  gekoppelt:  $J_{a9} = 4.8 \text{ Hz}$ ,  $J_{b9} = 7.4 \text{ Hz}$ ); Singulett der Methylprotonen bei  $7.41 \tau$  (8). UV-Spektrum: Maxima bei  $237$  ( $\log \epsilon = 4.09$ ) und  $329 \text{ m}\mu$  ( $3.53$ ).

Die Reaktionsschritte IV - Va - VIa sind reversibel. Bei tert.-Butanol-Zugabe wird Va in IV und DMSO gespalten. Die gleichen Produkte entstehen auch bei der Einwirkung von Kalium-tert.-butanolat auf VIa, wobei intermediär die Bildung des Anions Va beobachtet wird. Die Basenstärke von Kalium-tert.-butanolat in DMSO genügt, um IV partiell in das Anion Va überzuführen, dessen Gleichgewichtskonzentration der Konzentration der Base parallel läuft. Aus den Konzentrationsverhältnissen für die Darstellung von Va läßt sich abschätzen, daß VIa um wenigstens 3-4 pK-Einheiten acider als DMSO ( $\text{pK}_a = 32-33$ ) (9) ist.

Die Umsetzung des Sulfoxids VIa mit Methansulfonylchlorid in Pyridin (10), bei  $-40^\circ\text{C}$  beginnend, liefert unter Reduktion mit 55%iger Ausbeute den flüssigen Thioäther VIb (Kp  $89^\circ/0.07 \text{ mm}$ ) (7). Die zu VIa analoge Struktur folgt aus der Ähnlichkeit von UV- und NMR-Spektren.

Aus VIb erhält man mit den Basen Methylsulfinylmethyl-Natrium oder Kalium-tert.-butanolat in DMSO- $d_6$  das ebenfalls dunkelrot gefärbte Anion Vb. Die Absorptionsbanden der vinyllischen Protonen im NMR-Spektrum von Vb decken sich nahezu mit denen im Spektrum von Va. Da der asymmetrische Einfluß der Seitenkette fehlt, absorbieren die Brückenmethylprotonen jedoch als Singulett bei  $9.82 \tau$ . Die Signale der Methylene- und Methylgruppe der Seitenkette erscheinen bei  $7.98$  und  $8.05 \tau$ .

Unter Bedingungen, die eine Spaltung von Va in IV und DMSO bewirken, bleibt Vb stabil. Damit ist eine eingehendere Untersuchung der Stabilität von V, die im Falle von Va durch die Reversibilität der Reaktion erschwert ist, möglich. So ergaben erste Gleichgewichtsmessungen am System Vb/Triphenylmethan - VIb/Trityl-Natrium, daß VIb etwa den gleichen  $pK_a$ -Wert wie Triphenylmethan ( $pK_a = 28$ ) (11) besitzt.

Eine mögliche Erklärung für die damit erwiesene besondere Stabilität des Anions V bietet die Annahme einer mit Energiegewinn verbundenen homoaromatischen Delokalisation in V. Die hohe Absorptionslage der Brückenmethylenprotonen im NMR-Spektrum, die um fast 3 ppm stärker abgeschirmt sind als die entsprechenden Protonen in VI, kann als Indiz für einen diamagnetischen Ringstrom, die Folge der cyclischen Delokalisation in V, gelten. Analog lassen sich die nur geringen Verschiebungsunterschiede der vinylischen Protonen in V gegenüber VI als Resultierende der gegenläufigen Effekte von diamagnetischem Ringstrom und erhöhter Ladungsdichte deuten. Andererseits ist die beobachtete Symmetrie im NMR-Spektrum von V auch mit der Struktur eines delokalisierten Nonatetraenyl-anions oder mit einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht zwischen valenzisomeren Nonatetraenyl-Natrium-Strukturen vereinbar. Für eine endgültige Deutung müssen deshalb erst die Ergebnisse weiterer Untersuchungen abgewartet werden (12).

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

## ANMERKUNGEN

- (1) S. Winstein, in "Aromaticity", Special Publication No. 21, The Chemical Society, London 1967, Seite 5.
- (2) J.M. Brown, J.L. Occolowitz, Chem. Comm. 1965, 376; J.M. Brown, Chem. Comm. 1967, 638.
- (3) M. Ogliaruso, R. Rieke, S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 88, 4731 (1966); M. Ogliaruso, S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 89, 5290 (1967).
- (4) E. Vogel, H.D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); E. Vogel, W.A. Böll, Angew. Chem. 76, 784 (1964).
- (5) Infolge einer stereospezifischen Fernkopplung von  $H_2$  und  $H_{10}$  mit jeweils einem Brückenmethylene proton erscheinen die Absorptionen von  $H_2$  (bzw.  $H_{10}$ ),  $H_a$  und  $H_b$  zusätzlich dublettiert ( $J = 2.2$  Hz).
- (6) W.A. Böll, Tetrahedron Letters 1968, 2595; F. Gerson, E. Heilbronner, W.A. Böll, E. Vogel, Helv. chim. Acta 48, 1494 (1965).
- (7) Elementaranalyse und massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung lieferten zutreffende Werte.
- (8) Für die Aufnahme des 100 MHz-Spektrums und die Hilfe bei seiner Interpretation danke ich Herrn Dr. H. Günther und Herrn Dipl.-Chem. H. Klose.
- (9) R. Stewart, J.R. Jones, J. Amer. chem. Soc. 89, 5069 (1967).
- (10) D.N. Jones, M.J. Green, M.A. Saeed, Chem. Comm. 1967, 674.
- (11) C.D. Ritchie, R.E. Uschold, J. Amer. chem. Soc. 89, 1721 (1967).
- (12) Das Anion V kann gleichzeitig auch als Zwischenprodukt einer nucleophilen Substitution an IV angesehen werden, einer an den überbrückten [10]Annulenen bisher nicht mit Sicherheit beobachteten Reaktion. Der spektroskopische Nachweis eines solchen Zwischenproduktes gelang in anderen Fällen dann, wenn - wie etwa bei den Meisenheimer-Komplexen - die negative Ladung durch Substituenten stabilisiert wurde.