

OPTISCH AKTIVE DERIVATE DES 1,6-METHANO[10]ANULENS  
DARSTELLUNG, CHIROPTISCHE EIGENSCHAFTEN UND OPTISCHE REINHEIT

Ulrich Kuffner und Karl Schlögl

Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien

(Received in Germany 6 April 1971; received in UK for publication 13 April 1971)

Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (1,6-Methano[10]anulen<sup>\*</sup>, 1) wurde erstmals 1964 beschrieben (1). Dieser aromatische Kohlenwasserstoff wird bei geeigneter Substitution (etwa in Stellung 2) infolge seiner speziellen Molekülgeometrie (2) chiral (Symmetrie  $C_1$ ); entsprechende Derivate sollten daher in die Enantiomeren trennbar sein. Dies konnten wir jetzt an der Carbonsäure 2 beweisen. Die Darstellung von racem. 2 (Schmp. 168-170°) gelang durch Oxidation der aus 1 mit Essigsäureanhydrid-SnCl<sub>4</sub> zugänglichen Acetylverbindung 4 mittels NaOBr mit Ausbeuten um 60% (3).

Zur Racematspaltung von 2 wurden die diastereomeren Salze mit (-)- $\alpha$ -Phenäthylamin zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Aus dem dabei erhaltenen Salz (C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>, Schmp. 152-155°, Zers.;  $[\alpha]_D^{20}$  +50° in Äthanol) erhielt man rechtsdrehende Säure vom Schmp. 130-136° und  $[\alpha]_D^{20}$  245  $\pm$  1° (Äthanol, c = 0,75). Die aktive Säure ist gegen thermische Racemisierung (12 Stdn. in siedendem Toluol) stabil, was ein "Durchschwingen" der CH<sub>2</sub>-Brücke unter diesen Bedingungen ausschließt.

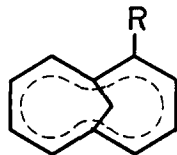
Die ähnliche Topologie der Umgebung der COOH-Gruppen in 2 und anderen planarchiralen Carbonsäuren, wie  $\alpha$ -substituierten Metallocen-carbonsäuren 8 (4) oder der [2.2]Paracyclophan-carbonsäure 9 (5), sollte eine Aussage bezüglich der absoluten Konfiguration von 2 (und seinen Derivaten) erlauben.

In allen bisher untersuchten Fällen (4,5,6) besitzen die bei der kinetischen Racematspaltung ihrer Anhydride mit (-)- $\alpha$ -Phenäthylamin freigesetzten Säuren

---

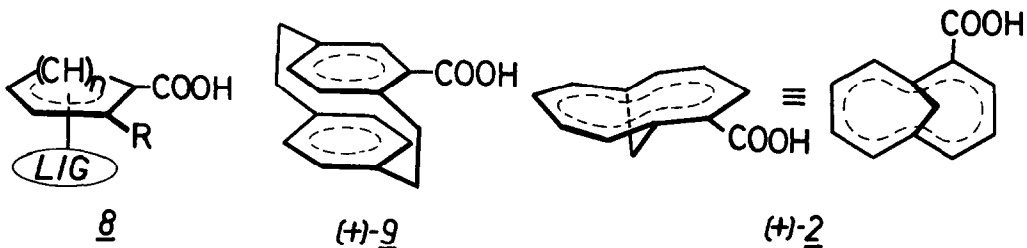
\* Anulen leitet sich vom latein. "annulus" ab und sollte daher (ebenso wie homo- und hetero-anular) mit einem n geschrieben werden.

die in 8 bzw. 9 gezeigte Konfiguration (5,6), die in einigen Fällen auch durch anomale Röntgenbeugung bestätigt wurde (7); der "störende" Rest (Methyl oder Brücke) befindet sich in der gezeigten Projektion beim Fortschreiten im Uhrzeigersinn jeweils direkt "neben" der COOH-Gruppe.



(ein Antipode)

	R		R
<u>1</u>	H	<u>5</u>	CH <sub>3</sub>
<u>2</u>	COOH	<u>6</u>	CH <sub>2</sub> OH
<u>3</u>	COOCH <sub>3</sub>	<u>7</u>	CHO
<u>4</u>	COCH <sub>3</sub>		



n	(LIG)	R
1	FeC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> , (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>
1	Mn(CO) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
2	Cr(CO) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

Aus dem durch Umsetzung des Na-Salzes mit dem Säurechlorid erhältlichen racem. Anhydrid von 2 (mit CO-Banden im IR-Spektrum bei 1780 und 1720cm<sup>-1</sup>) entsteht mit (-)- $\alpha$ -Phenäthylamin in Pyridin bei -20° rechtsdrehende Säure; sie dürfte daher – wenn auch mit Vorbehalt wegen der geringen optischen Ausbeute (p < 1%), die ebenso wie die Drehungsrichtung aus der positiven Rotationsdispersion zwischen 600 und 450nm ermittelt wurde – die gezeigte absolute Konfiguration (S)\* besitzen.

\* Zur (R,S)-Nomenklatur von planarchiralen Verbindungen vgl. Ref. (8).

Anwendung der NMR-Methode (9) auf das  $\alpha$ -Phenäthylamid einer partiell aktiven Säure 2 (vgl. dazu Ref. 10) ermöglichte die Bestimmung der optischen Reinheit von 2 (und seinen Derivaten): Aus der Integration der Signale der diastereotopen Methylprotonen (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Dubletts um  $\delta = 1,60$ ) ergibt sich ein  $[\alpha]_D^{\text{max}}$  von  $\pm 250^\circ$ . Bei der Racematspaltung wurde also bei nur zweimaliger Kristallisation ein optischer Reinheitsgrad von  $p = 98\%$  erzielt!

Für weitere Untersuchungen – vor allem zum Vergleich der chiroptischen Eigenschaften der Methano[10]anulene mit jenen ähnlicher aromatischer Systeme – haben wir ausgehend von (+)-2 die folgenden aktiven Derivate von 1 dargestellt:

Der Methylester 3 wurde mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , die Acetylverbindung 4 durch Reaktion des Säurechlorides mit Dimethylcadmium und das Methylderivat 5 durch Reduktion von 3 mit  $\text{LiAlH}_4\text{-AlCl}_3$  erhalten. Den Aldehyd 7 erhielt man durch Oxidation des aus der Säure 2 durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion zugänglichen Alkohols 6 mit  $\text{MnO}_2$ .

Die Konstitutionen aller Verbindungen wurden durch ihre NMR-Spektren (beim Ester 3 auch durch das Massenspektrum) bestätigt. Ihre optischen und chiroptischen Daten sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1. UV-Maxima und chiroptische Daten von 1,6-Methano[10]anulenen

Nr.	R	Bruttoformel	Molgew.	UV-Maxima*		$[\alpha]_D^{20}$ *	CD*	
				nm	$\epsilon$		nm	$\Delta\epsilon$
<u>2</u>	COOH	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$	186,2	395 <sup>**</sup>	390	+250°	400	+0,27
				320	5150		332	+1,54
				262	28000		~ 250	~ -3,30
<u>3</u>	COOCH <sub>3</sub>	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$	200,2	397 <sup>**</sup>	370	+266°	390	+0,23
				329	5300		330	+2,13
				264	23600		~ 260	< -1,10
<u>4</u>	COCH <sub>3</sub>	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$	184,2	395 <sup>**</sup>	450	+375°	400	+0,40
				325	5100		330	+2,23
				265	23400		260	-2,30
<u>5</u>	CH <sub>3</sub>	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$	156,2	373 <sup>+</sup>	290	-32°	373	-0,10
				310 <sup>++</sup>	8550		310	+0,44
				255 <sup>++</sup>	>100000		~ 255 <sup>++</sup>	< -0,40
<u>7</u>	CHO	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}$	170,2	395 <sup>**</sup>	925	+400°	395	+0,25
				325	5200		345	+0,39
				262	24800		~ 280	< -0,50

\* in Äthanol ( $[\alpha]_D$ : c um 1,0; l = 1dm. CD : c um 0,01) + Bande strukturiert

\*\* mit einigen Schultern

++ extrapoliert

Für die UV-Spektren der Methano- und anderer [10]anulene vgl. Ref. (11). Eine Diskussion der chiroptischen Eigenschaften soll im Rahmen einer ausführlichen Mitteilung erfolgen, in der auch über weitere Untersuchungen zur endgültigen Klärung der absoluten Konfiguration berichtet werden soll.

## DANK

Für die Aufnahme der CD-Kurven sowie der UV-, NMR- und Massen-spektren danken wir Herrn Dr. H. Falk und Fr. U. Wagner (CD), Frau A. Fuchs (UV), Fr. H. Martinek (NMR) und Herrn Dr. A. Nikiforov (MS), alle organ.-chem. Institut der Universität Wien.

## LITERATUR

1. E. Vogel und H.D. Roth, Angew.Chem. 76, 145 (1964); Intern.Ed. 3, 228 (1964).
2. M. Dobler und J.D. Dunitz, Helv.Chim.Acta 48, 1429 (1965); C.M. Grammacioli und M. Simonetta, Tetrahedron Letters 1971, 173.
3. E. Vogel und W.A. Böll, Angew.Chem. 76, 784 (1964); Intern.Ed. 3, 642 (1964).
4. K. Schlögl in "Topics in Stereochem." (Ed. N.L. Allinger und E.L. Eliel), Vol. 1, p. 39. Interscience, New York (1967); K. Schlögl, Pure Appl. Chem. 23, 413 (1970).
5. H. Falk, P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, Tetrahedron 26, 511 (1970).
6. H. Falk und K. Schlögl, Monatsh.Chem. 99, 578 (1968); H. Falk, O. Hofer und K. Schlögl, Monatsh.Chem. 100, 624 (1969).
7. O.L. Carter, A.T. McPhail und G.A. Sim, J.Chem.Soc. 1967 A, 365; vgl. dazu H. Falk und K. Schlögl, Monatsh.Chem. 102, 33 (1971); M. A. Bush, T.A. Dullforce und G.A. Sim, Chem.Comm. 1969, 1491.
8. R.S. Cahn, C.K. Ingold und V. Prelog, Angew.Chem. 78, 413 (1966); Intern. Ed. 5, 385 (1966).
9. M. Raban und K. Mislow in "Topics in Stereochem." (Ed. N.L. Allinger und E.L. Eliel), Vol. 2, p. 199. Interscience, New York (1967).
10. P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, Monatsh.Chem. 99, 1752 (1968).
11. H.-R. Blattmann, W.A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel und J.-P. Weber, Helv.Chim.Acta 49, 2017 (1966).