

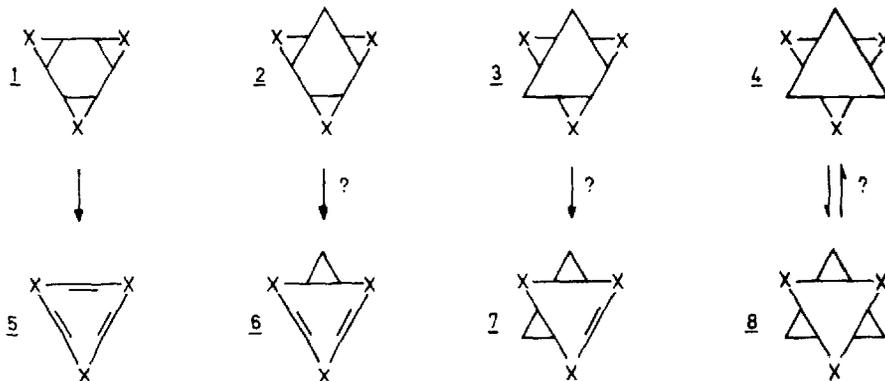
VALENZISOMERE TRIOXA-HEXA- $\sigma$ / $\pi$ -HOMOBENZOLE

H. Priuzbach,\* V. Wessely und H. Fritz

Chemisches Laboratorium der Universität, 78 Freiburg, BRD

(Received in Germany 8 June 1976; received in UK for publication 21 June 1976)

Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Geometrie und Kinetik der  $[\sigma 2s+\sigma 2s+\sigma 2s]$ -Cycloreversion von Tris- $\sigma$ -homobenzolen ( $\underline{1} \rightarrow \underline{5}$ ,  $X=CH_2, O, NR, (S)$ )<sup>1)</sup> hat uns -neben präparativen Zielsetzungen- veranlaßt, die Strukturen  $\underline{1}$  und damit die geometrischen Voraussetzungen zur 6-Elektronendelokalisierung im Übergangszustand systematisch im Sinne



der Homologen  $\underline{2}$ ,  $\underline{3}$  und  $\underline{4}$  zu variieren<sup>2)</sup>. Nachdem wir erste cis-Tetra-homobenzole  $\underline{2}$  ( $X=CH_2, NR$ <sup>1)</sup>;  $X=CH_2, O$ <sup>3)</sup>) bereits synthetisieren konnten, berichten wir hier über valenzisomere Hexa-homobenzole  $\underline{4}$  bzw.  $\underline{8}$  und über Vorstufen des Typs  $\underline{6}$  bzw.  $\underline{7}$ .

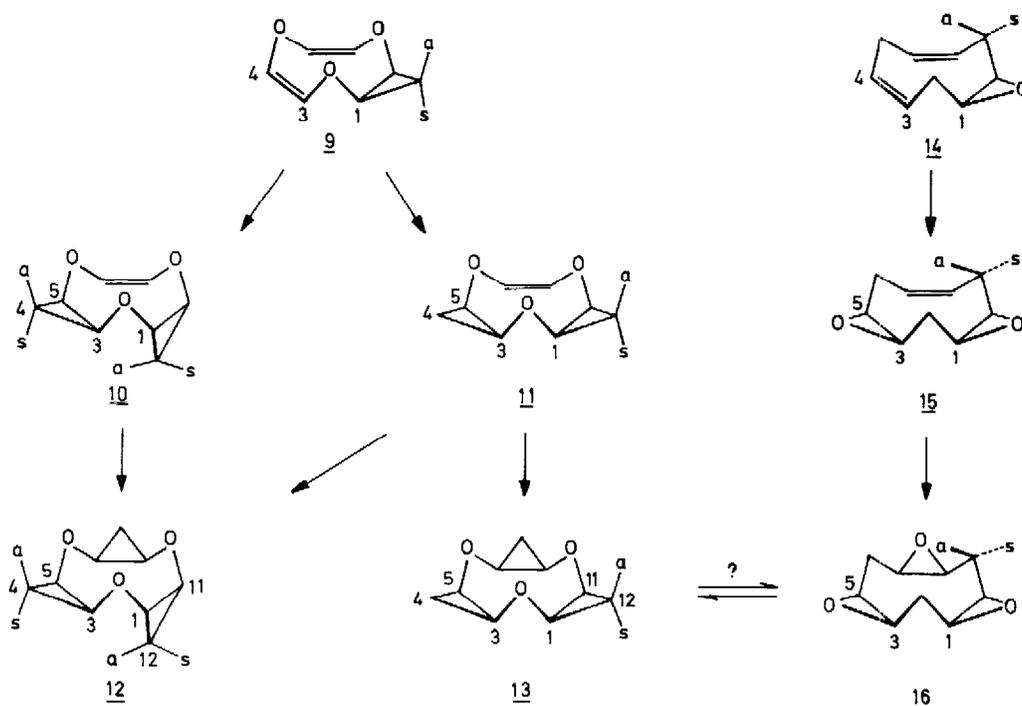
Versuche zur dreifachen Cyclopropanierung des inzwischen gut zugänglichen Endioläthers  $\underline{5}$  ( $X=O$ )<sup>4)</sup> nach Simmons-Smith bzw. nach Seyferth verliefen unbefriedigend; neben dem exo, exo, endo-Produkt  $\underline{12}$  wurde kein all-exo- $\underline{13}$  ausgewiesen. Die Carbenaddition nach Gaspar-Roth hingegen erbrachte -wenig-  $\underline{13}$  neben -viel-  $\underline{12}$ . In einem auf die Isolierung der Vorstufen angelegten Experiment (10 proz. Lösung von  $\underline{5}$  ( $X=O$ ) in Pentan, 40facher Überschuss an N-Nitrosomethylharnstoff) erhält man ein Gemisch von  $\underline{9}$  (Sdp. 80-85°C/ 12 Torr, 25-30%),  $\underline{10}$  (Schmp. 26-27°C, 25-30%),  $\underline{11}$  (Schmp. 36°C, 3-6%),  $\underline{12}$  (Schmp. 113-114°C, 20-25%), und  $\underline{13}$  (Schmp. 212-213°C, 4-6%), die sich chromatographisch trennen lassen. Die Strukturen sind durch Elementaranalyse, MS-, IR-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten

$^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ ) und  $^1\text{H}$ -( $360\text{ MHz}$ ,  $37^\circ\text{C}$ ) der Verbindungen 9 bis 16 ( $\tau$ - bzw.  $\delta$ -Werte (ppm), Kopplungskonstanten (Hz))

<u>9</u>	136.1 {3(7)-C} 130.9 {4(6)-C} 57.1 {1(9)-C} 12.6 {10-C}	4.18 (d,3(7)-H) <sup>a</sup> 4.28 (d,4(6)-H)	6.49 (dd,1(9)-H)	8.77 (dt,10a-H) 9.25 (dt,10s-H)	J <sub>3,4</sub> = 3.9 J <sub>1,10a</sub> = 5.0 J <sub>1,10s</sub> = 7.6 J <sub>10a,10s</sub> = 8.2
<u>10</u>	131.8 {7(8)-C} 57.8 {1(3)-C} 53.9 {5(10)-C} 9.2 {4(11)-C}	4.33 (s, ac) 7(8)-H	6.69 - 7.07 (m,1(3),5(10)-H)	8.56-8.90 (m,4a(11a)-H) 9.30-9.75 (m,4s(11s)-H)	
<u>11</u>	138.3 {7(8)-C} 58.5 {1(3)-C} 56.4 {5(10)-C} 11.4 {4(11)-C}	3.89 (br,s, bc) 7(8)-H	6.43 - 6.97 (m,1(3),5(10)-H)	8.68-9.25 (m,4(11)-H)	
<u>12</u>	57.0 {5(7)-C} 55.4 {1(11)-C} 55.3 {3(9)-C} 8.9 {4(8)-C} 8.8 {12-C}	6.72 (dd, a) 1(11)-H 7.40 3(5,7,9)-H	8.45 (dt,12a-H) 9.03 (dt,4a(8a)-H) 9.43 (dt,4s(8s)-H) 9.75 (dt,12s-H)	J <sub>1,12a</sub> = 4.0 J <sub>1,12s</sub> = 8.2 J <sub>12a,12s</sub> = 8.2 J <sub>3,4a</sub> = 4.5 J <sub>3,4s</sub> = 8.0	
<u>13</u>	57.8 {1(3,5,7,9,11)-C} 9.7 {4(8,12)-C}	7.22 (dd, a) (1(3,5,7,9,11)-H)	8.97 (dt,4a(8a,12a)-H) 9.97 (dt,4s(8s,12s)-H)	J <sub>3,4a</sub> = 4.6 J <sub>3,4s</sub> = 8.1 J <sub>4a,4s</sub> = 7.5	
<u>14</u>	133.4 {3(7)-C} 124.3 {4(6)-C} 56.6 {1(9)-C} 26.1 {5-C} 25.7 {2(8)-C}	3.72-4.62 bc (m,3(7),4(6)-H)	6.33-7.88 (m,1(9),2(8),5-H)		
<u>15</u>	127.8 {7(8)-C} 56.0 {1(3)-C} 53.0 {5(10)-C} 26.6 {2-C} 26.3 {6(9)-C}	4.11 (m,7(8)-H) <sup>b</sup> 6.99 (m, 1(3),5(10)-H)	7.25 (m,2s-H) 7.43 (m,6s(9s)-H) 8.01 (m,6a(9a)-H) 8.71 (m,2a-H)		
<u>16</u>	53.1 {1(3,5,7,9,11)-C} 26.8 {2(6,10)-C}	7.12 (m,1(3,5,7,9,11)-H) <sup>b</sup>	7.48 (m,2s(6s,10s)-H) 9.18 (m,2a(6a,10a)-H)	J <sub>1,2a</sub> $\approx$ 12 J <sub>1,2s</sub> $\approx$ 3 J <sub>2a,2s</sub> $\approx$ 14	

a)  $\text{C}_6\text{D}_6$  b)  $\text{CDCl}_3$  c) 60 MHz

(Tab.) gesichert. Die zu den konformativ starren Strukturen 12 und 13 alternativen Konfigurationen gleicher Symmetrie -exo, endo, endo- bzw. all-endo - sind wegen der massi-



ven sterischen Kompression zwischen den jeweils anti-ständigen Protonen wenig wahrscheinlich. Gegen das Vorliegen flexibler Sattelkonformationen spricht u.a. die sehr tiefe Lage des 12a-H-NMR-Signals in 12. Nur in der Kronenform 12 erfährt dieses Proton, im Schnittpunkt der Ebenen der beiden exo-Dreiringe gelegen, einen entsprechenden entschirmenden Anisotropieeinfluss<sup>5)</sup>. Anders als 12, 13 sind die Addukte 9-11 bei 37°C konformativ ziemlich mobil. Die wie bei 5 (X=O) bis -100°C temperaturunabhängigen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren weisen für 9 eine flexible Kronen- oder Sattelkonformation aus. Bei 10 verursachen die dynamischen Phänomene die <sup>1</sup>H- bzw. <sup>13</sup>C-NMR-spektrometrisch beobachtete C<sub>2</sub>-Symmetrie. Die dadurch zuerst einmal ausgeschlossene Unterscheidung von 10 und 11 wurde mit Hilfe des paramagnetischen chiralen Verschiebungsreagenzes Tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)-d-camphorato]europium abgesichert: das Enantiomergemisch 10 liefert erwartungsgemäß die Spektren zweier diastereomerer Solvationskomplexe. Bei -30°C macht das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum für 10 zwei Vorzugskonformere wahrscheinlich: ein noch sehr flexibler, C<sub>2</sub>-Symmetrie vortäuschender Sattel und daneben

eine energetisch benachteiligte unsymmetrische, starre Krone. Im Falle von 11 verschwindet zwar bei  $-30^{\circ}\text{C}$  ebenfalls die Liuenverbreiterung - ohne dass sich der Habitus des Spektrums ändert bzw. zusätzliche Signale auftreten. Die Gleichgewichtskonzentration einer starren Krone muss bei 11 kleiner sein als bei 10.

Das zu 13 valenzisomere all-exo-Trieoxid 16 (Schmp.  $234-235^{\circ}\text{C}$ ) haben wir ausgehend von 5 ( $\text{X}=\text{CH}_2$ ) <sup>6)</sup> nach konventionellem Verfahren (m-Chlorperbenzoesäure,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) über das bekannte 14 <sup>7)</sup> und das exo, exo-Dieoxid 15 (Schmp.  $80-81^{\circ}\text{C}$ ) hergestellt. Die nach bisherigen Befunden stereospezifische exo-Epoxidation wie auch die konformative Starrheit von 14 - 16 sind im Einklang mit der gegenüber dem Heterocyclus 5 ( $\text{X}=\text{O}$ ) sehr viel stabileren Kronenform des Kohlenwasserstoffs 5 ( $\text{X}=\text{CH}_2$ ) <sup>6)</sup>. Dabei ist die jeweilige exo-Anordnung der Oxiranringe gegenüber der auch sterisch weniger plausiblen endo-Anordnung überzeugend durch die sehr hohe chemische Verschiebung der anti-Protonen angezeigt. Der diamagnetische Anisotropieeffekt des Oxiraninges überspielt demnach bei weitem einen Kompressionseffekt <sup>1)</sup>.

Die Hexa- $\sigma/\pi$ -homobenzole 13 und 15 sind bis  $400^{\circ}\text{C}$  stabil. Ihr Verhalten bei noch stärkerer thermischer Aktivierung wird Gegenstand einer späteren Mitteilung sein.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- 1) Übersicht: H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert u. H.-H. Limbach, Chem. Ber., im Druck; dort zit. Lit.
- 2) R.S. Boikess u. S. Winstein, J.Amer.Chem.Soc. 85, 343 (1963).
- 3) H. Prinzbach, C. Rücker u. W. Seppelt, in Vorbereitung
- 4) R. Schwesinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 87, 625 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 630 (1975); Angew. Chem. 84, 990 (1972); 11, 942 (1972); E. Vogel, H.-J. Altenbach und C.D. Sommerfeldt, ebenda, 84, 986 (1972); 11, 939 (1972).
- 5) Vgl. D. Bosse u. A.deMeijere, Tetrahedron Lett. 1975, 871.
- 6) W.R. Roth, Liebigs Ann. Chem. 671, 10 (1964); P. Radlick u. S. Winstein, J.Amer.Chem.Soc. 85, 344 (1963); K.G. Untch u. R.J. Kurland, ebenda 85, 346 (1963).
- 7) R.W. Thies, M. Gasic, D. Whalen, J.B. Grutzner, M. Sakai, B. Johnson u. S. Winstein, J.Amer.Chem.Soc. 94, 2262 (1972).