

Synthese und Umlagerung von Azulen-sulfoniumsalzen

Von Manfred Müller, Siegmund Braun und Klaus Hafner^[*]
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Umlagerungen von Azulenen unter Erhaltung des bicyclischen Systems wurden bisher nur wenig untersucht; lediglich einige thermisch induzierte bzw. säurekatalysierte Isomerisierungen von 1-Alkyl-, 1-Aryl- bzw. 1-Acylazulenen zu den entsprechenden in 2-Stellung substituierten Azulenen sind bekannt^[1]. Wir fanden jetzt, daß *S,S*-Dimethyl-4-azulenylmethylsulfoniumsalze vom Typ (3) nicht nur einen einfachen Zugang zu zahlreichen in 4-Stellung funktionalisierten Azulen-Derivaten eröffnen, sondern auch eine mechanistisch sowie präparativ interessante Umlagerung eingehen.

(3) (blaue Blättchen) läßt sich durch Reaktion von Natrium-(6,8-dimethyl-4-azulenyl)methanid (1)^[2] mit Dimethyldisulfid zu 6,8-Dimethyl-4-(methylthiomethyl)azulen (2) (blaue Kristalle) und dessen Methylierung darstellen. Mit Nucleophilen (Dimethylamin, wäßrigem Natriumacetat, Natriumazid, Lithiumchlorid oder -bromid) reagiert (3) – ein potentiell Umpolungsprodukt von (1) – zu den bisher nicht zugänglichen Verbindungen (4a–e) (blaue Kristalle oder Öle, siehe Tabelle 1). Mit Triphenylphosphan ergibt (3) das Phosphoniumsalz (4f) (blaue Kristalle), das zu Wittig-Reaktionen mit Aldehyden befähigt ist^[3] (siehe Tabelle 1).

Durch Deprotonierung von (3) mit Natriummethanolat (in Methanol, Raumtemperatur) läßt sich entgegen ersten Erwartungen nicht das resonanzstabilisierte Sulfoniumylid (5a) gewinnen. Vielmehr tritt offenbar rasch eine bei nichtbenzoiden, cyclisch konjugierten π -Elektronensystemen bisher nicht beobachtete [2,3]sigmatrope Umlagerung des ver-

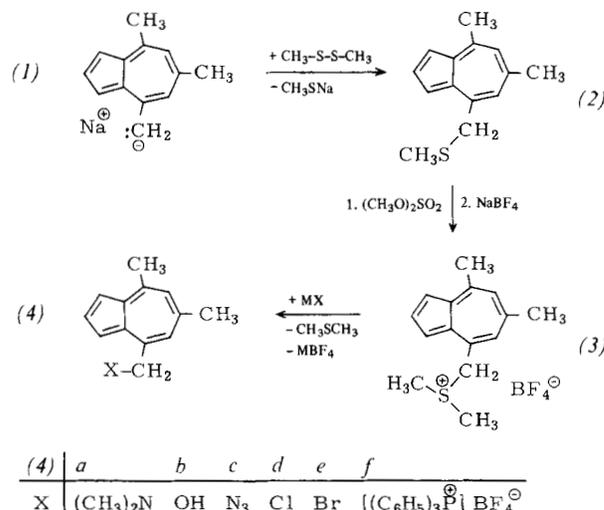


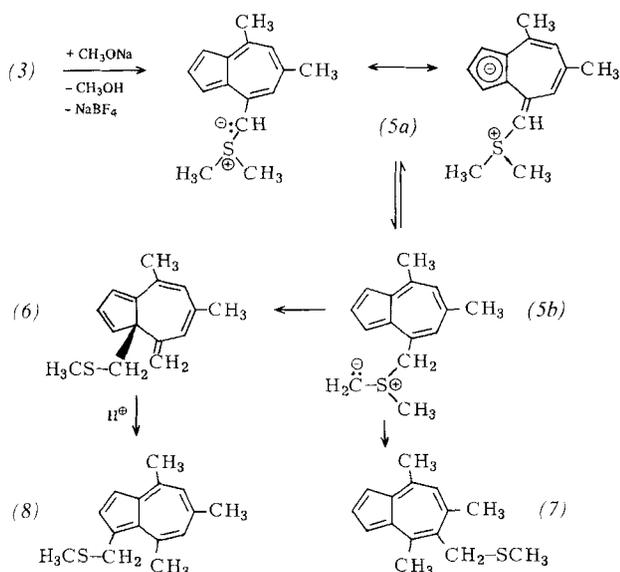
Tabelle 1. Einige Daten der Verbindungen (3), (4a–f), (6), (7), (8).

Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C]	UV (<i>n</i> -Hexan) λ [nm] (lg ϵ)	100 MHz- ¹ H-NMR (CDCl ₃), δ -Werte
(2)	75	35	245 (4.42), 290 (4.73), 332 sh (3.48), 337 (3.54), 349 sh (3.61), 352 (3.64), 363 sh (3.02), 550 (2.69), 563 (2.69), 587 (2.66), 610 sh (2.66), 640 (2.28)	7.68 (t, $J = 4$ Hz, 1 H, H-2), 7.43, 7.38 (dd, $J = 4$ Hz, $J = 1.4$ Hz, 2 H, H-1, 3), 7.16, 7.06 (br. s, 2 H, H-5, 7), 4.19 (s, 2 H, —CH ₂ —), 2.85 (s, 3 H, 8-CH ₃), 2.62 (s, 3 H, 6-CH ₃), 2.04 (s, 3 H, —SCH ₃)
(3)	77 (Zers.)	145	248 (4.39), 289 (4.65), 309 sh (3.39), 342 (3.50), 356 (3.54), 370 sh (2.74), 572 (2.69), 597 sh (2.64), 665 sh (2.20) [a]	7.88–7.71 (m, 2 H, H-2; H-1 oder H-3), 7.55 (dd, $J = 3.8$ Hz, $J = 2$ Hz, 1 H, H-1 oder H-3), 7.50, 7.38 (br. s, 2 H, H-5, 7), 5.39 (s, 2 H, —CH ₂ —), 3.16 (s, 6 H, —S(CH ₃) ₂), 2.93 (s, 3 H, 8-CH ₃), 2.70 (s, 3 H, 6-CH ₃) [b]
(4a)	81		244 (4.42), 287 sh (4.62), 290 (4.66), 304 sh (3.93), 323 sh (3.40), 330 sh (3.48), 335 (3.55), 346 sh (3.60), 350 (3.66), 360 sh (3.04), 367 sh (2.54), 387 sh (1.43), 530 sh (2.61), 548 (2.67), 566 (2.66), 589 (2.63), 613 sh (2.44), 642 (2.24), 678 sh (1.56)	7.64 (t, $J = 4$ Hz, 1 H, H-2), 7.49, 7.30 (dd, $J = 4$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 2 H, H-1, 3), 7.35, 6.98 (br. s, 2 H, H-5, 7), 3.87 (s, 2 H, —CH ₂ —), 2.77 (s, 3 H, 8-CH ₃), 2.56 (s, 3 H, 6-CH ₃), 2.27 (s, 6 H, 4-N(CH ₃) ₂)
(4b)	75	144	234 sh (4.21), 248 (4.38), 288 (4.67), 291 sh (4.66), 297 sh (4.59), 329 sh (3.51), 335 (3.59), 345 sh (3.63), 350 (3.70), 550 (2.68), 581 sh (2.63), 635 sh (2.22) [c]	7.78–7.61 (m, 1 H, H-2), 7.44–7.27 (m, 3 H), 7.13 (s, 1 H, H-5 oder H-7), 5.20 (s, 2 H, —CH ₂ —), 4.66 (br. s, 1 H, —OH), 2.88 (s, 3 H, 8-CH ₃), 2.66 (s, 3 H, 6-CH ₃)
(4c)	65		246 (4.37), 286 (4.67), 290 (4.66), 307 sh (3.85), 336 (3.53), 352 (3.63), 390 sh (1.46), 538 sh (2.57), 557 (2.63), 571 (2.63), 593 (2.58), 619 sh (2.44), 650 sh (2.17), 681 sh (1.76)	7.70 (t, $J = 4$ Hz, 1 H, H-2), 7.38, 7.32 (dd, $J = 4$ Hz, $J = 1.6$ Hz, 2 H, H-1, 3), 7.06 (s, 2 H, H-5, 7), 4.73 (s, 2 H, —CH ₂ —), 2.79 (s, 3 H, 8-CH ₃), 2.57 (s, 3 H, 6-CH ₃)
(4d)	75	50	215 (3.45), 247 (4.38), 288 sh (4.64), 291 (4.65), 311 sh (3.81), 330 sh (3.40), 340 sh (3.50), 343 (3.52), 353 (3.55), 394 sh (1.74), 563 sh (2.61), 575 (2.62), 595 sh (2.58), 622 sh (2.48), 653 sh (2.22), 683 sh (1.92)	7.76 (t, $J = 4$ Hz, 1 H, H-2), 7.48, 7.42 (dd, $J = 4$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 2 H, H-1, 3), 7.19, 7.13 (s, 2 H, H-5, 7), 5.06 (s, 2 H, —CH ₂ —), 2.87 (s, 3 H, 8-CH ₃), 2.63 (s, 3 H, 6-CH ₃)
(4e)	56	70	250 (4.39), 294 (4.59), 314 sh (3.86), 348 (3.50), 356 (3.50), 578 (2.65), 598 sh (2.61), 624 sh (2.53), 658 sh (2.26), 688 sh (2.01)	7.68 (t, $J = 3.9$ Hz, 1 H, H-2), 7.50, 7.41 (dd, $J = 3.9$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 2 H, H-1, 3), 7.15, 7.10 (s, 2 H, H-5, 7), 4.95 (s, 2 H, —CH ₂ —), 2.86 (s, 3 H, 8-CH ₃), 2.61 (s, 3 H, 6-CH ₃)
(4f)	89	219	227 (4.57), 251 (4.49), 279 sh (4.43), 290 (4.58), 309 sh (4.00), 341 (3.52), 356 (3.58), 566 (2.71), 600 sh (2.65), 657 sh (2.23) [a]	7.84–7.13 (m, 17 H), 6.96 (br. s, 1 H), 6.83–6.60 (m, 2 H), 5.10 (d, $J_{PH} = 15$ Hz, 2 H, —CH ₂ —), 2.80 (s, 3 H, 8-CH ₃), 2.26 (s, 3 H, 6-CH ₃)
(6)	78	<15	219 (4.04), 261 (4.22), 290 sh (3.22), 370 (3.66)	6.77 (dd, $J_{2,3} = 5.4$ Hz, $J_{1,3} = 1.4$ Hz, 1 H, H-3), 6.64 (dd, $J_{2,3} = 5.4$ Hz, $J_{1,2} = 2.2$ Hz, 1 H, H-2), 6.44 (~t, $J \approx 1.8$ Hz, 1 H, H-1), 5.90, 5.86 (br. s, 2 H, H-5, 7), 5.71, 4.72 (br. s, 2 H, =CH ₂), 2.81, 2.18 (d, $J = 13$ Hz, 2 H, —CH ₂ —), 2.12 (br. s, 3 H, 8-CH ₃), 2.01 (s, 3 H, —SCH ₃), 1.96 (br. s, 3 H, 6-CH ₃) [d]
(7)	10	58	249 (4.46), 293 sh (4.69), 296 (4.70), 308 sh (3.99), 331 sh (3.47), 346 sh (3.65), 352 (3.75), 368 (3.52), 493 sh (2.64), 558 (2.69), 521 sh (2.67), 600 (2.63), 657 (2.21)	7.67 (t, $J = 4$ Hz, 1 H, H-2), 7.51, 7.32 (dd, $J = 4$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 2 H, H-1, 3), 7.17 (s, 2 H, H-5, 7), 3.95 (s, 2 H, —CH ₂ —), 3.12 (s, 3 H, 8-CH ₃), 2.83 (br. s, 6 H, 4,6-CH ₃), 2.18 (s, 3 H, —SCH ₃)
(8)	45	54	247 (4.41), 292 (4.67), 296 (4.67), 301 sh (4.64), 332 sh (3.50), 345 sh (3.64), 352 (3.76), 355 sh (3.52), 369 (2.65), 563 (2.57), 600 sh (2.57), 658 (2.11)	7.55 (d, $J_{2,3} = 4$ Hz, 1 H, H-2), 7.27 (d, $J_{2,3} = 4$ Hz, 1 H, H-3), 6.95 (s, 2 H, H-5, 7), 4.31 (s, 2 H, —CH ₂ —), 3.16 (s, 3 H, 4-CH ₃), 2.81 (s, 3 H, 8-CH ₃), 2.55 (s, 3 H, 6-CH ₃), 2.07 (s, 3 H, —SCH ₃)

[a] In CH₃OH. [b] In [D₆]-Aceton. [c] In Dioxan. [d] 25.2 MHz-¹³C-NMR (CDCl₃), δ -Werte: 149.6 (quart. C), 144.9 (=C—H), 144.1, 132.6, 131.9 (3 quart. C), 130.5, 129.2, 126.9, 123.4 (je 1 =C—H), 111.5 (=CH₂), 62.0 (quart. C), 42.4 (—CH₂—), 27.3, 24.1, 18.4 (je 1 CH₃).

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Ing. M. Müller, Dr. S. Braun
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

mutlich mit (5a) im Gleichgewicht stehenden (5b) ein. Dabei entstehen unter Aufhebung des 10 π -Elektronensystems 78% des leicht isolierbaren, beständigen 6,8-Dimethyl-4-methy-



len-3a,4-dihydroazulen-Derivats (6) (gelbe Kristalle) neben 10% des isomeren 4,6,8-Trimethylazulen-Derivats (7) (blaue Nadeln). Die Struktur von (6) wurde vornehmlich durch Analyse des ^1H -gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums bewiesen. Die Bildung von (6) entspricht der Bildung der bei der Sommelet-Hauser-Umlagerung von *o,o'*-disubstituierten Benzyl-dimethylsulfonium- sowie -trimethylammoniumsalzen nachgewiesenen Methylencyclohexadien-Zwischenstufe^[4]. Im Gegensatz zu letzterer lagert sich (6) nicht thermisch, wohl aber säurekatalysiert (1% HClO_4 in CH_3OH) unter Rückbildung des Azulensystems in 4,6,8-Trimethyl-1-(methylthiomethyl)azulen (8) (blaue Nadeln) um.

Tabelle 1 enthält physikalische Daten der neuen Verbindungen.

Eingegangen am 28. April 1980 [Z 514]

- [1] S. Kurokawa, T. Sato, T. Noguchi, K. Yano, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 1559 (1975); V. B. Mochalin, Yu. N. Porshner, Usp. Khim. 46, 1002 (1977); Russ. Chem. Rev. 46, 530 (1977), dort weitere Lit.-Zit.; K. Hafner, W. Rieper, unveröffentlicht.
 [2] K. Hafner, H. Pelster, H. Patzelt, Justus Liebigs Ann. Chem. 650, 80 (1961).
 [3] (4f) reagiert mit Natriummethanolat in Methanol zum hellroten Phosphoniumylid, das z. B. mit Benzaldehyd ein chromatographisch trennbares 1:1-Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-6,8-Dimethyl-4-styrylazulen (Ausb. 69%) liefert.
 [4] G. Wittig, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 1921; B. M. Trost, L. S. Melvin, Jr.: Sulfoxidyls. Organic Chemistry, Vol. 31. Academic Press, New York 1975.

Dianion und Tetraanion von [2₄]Paracyclophantetraen – neue ungewöhnliche Perimetersysteme^[**]

Von Walter Huber, Klaus Müllen und Olof Wennerström^[*]

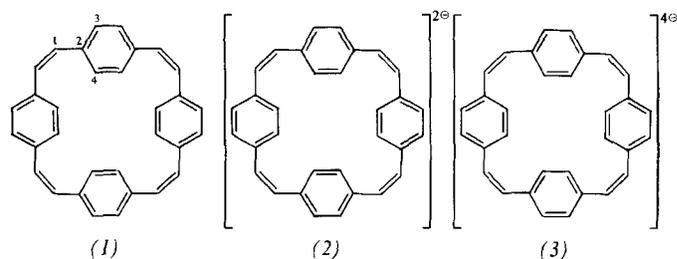
Die aktuelle Frage nach äußerer oder innerer Aromatizität in polycyclischen Verbindungen wie Porphyrinen^[1] und ihren Ionen läßt sich dahingehend präzisieren, ob und auf wel-

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. W. Huber
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Greinstraße 4, D-5000 Köln 41
 Dr. O. Wennerström
 Department of Chemistry, University of Göteborg
 Göteborg (Schweden)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dr. W. Huber dankt dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für ein Stipendium.

chem Konjugationswege Perimeterstrukturen mit Resonanzstabilisierung^[2] entstehen können. Wir fanden, daß das Dianion (2) und das Tetraanion (3) von [2₄]Paracyclophantetraen (1)^[3] neue, durch ungewöhnliche spektroskopische Eigenschaften ausgezeichnete Makrocyclen sind, in denen eine solche periphere Konjugation vorhanden ist.

Wie die elektrochemische Reduktion von (1) zeigt, nimmt das Molekül bei niedrigem Potential reversibel zwei Elektronen auf^[3]. Bei Reduktion mit Metall im abgeschmolzenen NMR-Rohr (Lithium, 0,05 M Lösungen von (1) in [D₈]-Tetrahydrofuran, -80 °C) bildet sich eine diamagnetische Spezies, die aufgrund ihrer ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie aufgrund von Abfangexperimenten (s. u.) als Dianion (2) identifiziert wird und die nach verlängertem Metallkontakt ein neues Produkt, das Tetraanion (3), bildet. Beide Ionen sind unter Luftausschluß auch oberhalb von +60 °C stabil.



Die Beobachtung des Dianions gelingt jedoch nur in Abwesenheit der intermediär auftretenden Radikalanionen [(1)^{•-}], (2)^{•-}] und erfordert deshalb eine sorgfältige Kontrolle der Reduktion durch Aufnahme der ESR- und NMR-Spektren.

Auf jeder Stufe der Reduktion ist es möglich, durch Reoxidation mit Sauerstoff die Neutralverbindung (1) als einziges Produkt zurückzugewinnen. Umsetzung von (2) und (3) mit Methanol ergibt zweifach bzw. mehrfach^[5] protonierte Produkte, in denen olefinische Doppelbindungen hydriert sind.

Die Neutralverbindung (1) zeigt typische ^1H -chemische Verschiebungen für aromatische und olefinische Protonen (siehe Abb. 1 und Tabelle 1). Die drastischen Verschiebungsdifferenzen der äußeren (H-3) und inneren (H-4) Protonen sowohl bei (2) als auch bei (3) machen dagegen den Schluß auf die Existenz peripherer Ringströme und damit einer Perimeterkonjugation unausweichlich. Die inneren Benzolprotonen im Dianion (2) absorbieren bei $\delta = -7.07$ (!). Der diamagnetische Ringstrom in (2) und der paramagnetische Ringstrom in (3) weisen die Ionen als typische 26π ($= 4n + 2$)- bzw. 28π ($= 4n$)-Perimetersysteme aus.

Bezeichnend für die Struktur der Ionen ist die Angleichung der π -Bindungsordnungen der formalen Einfach- und Doppelbindungen. Diese Folgerung ergibt sich daraus, daß die in der Neutralverbindung sehr schnelle Rotation der Benzolfragmente um die Einfachbindungen beim Übergang zu den Ionen drastisch verlangsamt wird^[6].

Unter bindungstheoretischen Aspekten überrascht besonders, daß sich eine Perimeterkonjugation über Benzoleinheiten „hinweg“ bildet^[7]. Angesichts der ungeklärten Bindungssituation in verwandten Polycyclen^[1,7] ist zu fragen, ob diese Form der Konjugation zwischen der äußeren (C-3) oder inneren (C-4) Schleife des Benzols differenziert. Eng verknüpft mit der Lösung dieses Problems ist die Kenntnis der Ladungsverteilung, die experimentell über die ^{13}C -chemischen Verschiebungen und/oder die relevanten $^1\text{J}_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstanten untersucht werden kann^[8].

Beim Übergang von (1) zum Dianion (2) verkleinert sich aufgrund zusätzlicher π -Ladung die Kopplungskonstante