

Spektrum (CCl_4) (Abb. 1) zeigt für die Annulen-Protonen ein Singulett bei $\tau = 2.14$ (H-7, H-14) und ein AA'BB'-System mit $\tau_A = 2.43$ und $\tau_B = 2.88$ (H-2 bis H-5 und H-9 bis H-12) und für die Brücken-Protonen zwei Signalgruppen bei $\tau = 9.48$ (2 H-16, 2 H-17) und 10.96 (H-15, H-18), die in erster Näherung als Triplett bzw. Quintett ($^3J = 2.4$ Hz und $^4J = 1.9$ Hz) angesehen werden können (rel. Intensitäten 2:8:4:2). Die Kopplungskonstanten der Annulen-Protonen H-2 bis H-5 (sowie H-9 bis H-12) betragen: $J_{AB} = 9.24$ Hz, $J_{BB'} = 9.31$ Hz, $J_{AB'} = 0.21$ Hz, $J_{AA'} = 1.53$ Hz. Die Absorptionen der Annulen- und Brücken-Protonen bei relativ niedrigem bzw. relativ hohem Feld gestatten in Verbindung mit der Symmetrie des Spektrums den Schluß, daß das π -Elektronensystem des Kohlenwasserstoffs delokalisiert ist. Im gleichen Sinne läßt sich das UV-Spektrum von (3) interpretieren [$\lambda_{\text{max}} = 302$ ($\epsilon = 145000$), 320 (25800, Sch), 360 (7450), 373 (7220, Sch), 467 (270, Sch), 473 (295), 480 (285), 486 (275), 492 nm (215, Sch) (in Cyclohexan)].

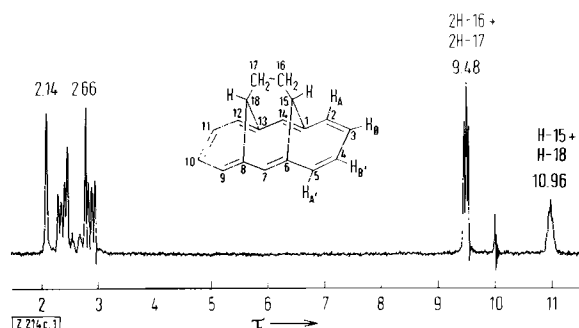


Abb. 1. NMR-Spektrum von 1,6,8,13-Butandiyliden-[14]annulen (3) (in CCl_4 ; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan).

Die Röntgen-Strukturanalyse des 1,6,8,13-Butandiyliden-[14]annulens (3) steht noch aus^[3], doch geht die Geometrie des Moleküls bereits aus einem Vergleich seines NMR-Spektrums mit dem von (2)^[1,4] deutlich hervor. Beide Verbindungen stimmen in den chemischen Verschiebungen der Annulen- und der CH-Brücken-Protonen praktisch überein; gleiches gilt für die Kopplungskonstanten der Annulen-Protonen. Dagegen liegen im Falle von (3) die Signale der CH_2 -Brücken-Protonen um ca. 1.1 ppm bei niedrigerem Feld als die von (2). Daraus folgt, daß in (3) der Annulenring noch fast die gleiche, annähernd ebene Konformation besitzt wie in (2), und daß das Ausbleiben der durch die Molekülmodelle nahegelegten Abbeugung des Ringes durch mehr oder weniger starke Bindungswinkel-Deformationen in der Brücke erkaufte werden muß. Die im Spektrum von (3) bei vergleichsweise tiefem Feld auftretende CH_2 -Protonen-Absorption legt nahe, daß die CH_2 - CH_2 -Zwischenbrücke aus dem Raum zwischen den C-Atomen 15 und 18 seitlich und nach oben herausgedrängt ist. Auf eine große Ähnlichkeit der Annulenring-Konformation in (3) und (2) deutet außerdem die auffallende Übereinstimmung der UV-Spektren der beiden Kohlenwasserstoffe hin. Soweit es die bisher verfügbaren geringen Mengen an (3) festzustellen gestatteten, verhält es sich auch chemisch seinem Homologen (2) sehr ähnlich.

Die Spektren von (3) lehren, daß die Geometrie des Moleküls in weit stärkerem Maße als aufgrund der Modellbetrachtungen angenommen durch das Streben des 14 π -Elektronensystems nach maximaler p-Orbital-Überlappung bestimmt ist. Es wird daher wesentlich starrer und raumerfüllender Zwischenbrücken als einer CH_2 - CH_2 -Gruppierung bedürfen, um in den überbrückten [14]Annulenen vorliegender Art die beabsichtigte Abbeugung des Annulenringes zu erzwingen.

Eingegangen am 19. Februar 1970 [Z 214c]

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. W. Sturm und
 cand. chem. H.-D. Cremer
 Institut für Organische Chemie der Universität
 5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

[1] E. Vogel, Proc. Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research, XII. Organic Synthesis, Houston, Texas, 1968, S. 215; E. Vogel, A. Vogel, H.-K. Kübbeler u. W. Sturm, Angew. Chem. 82, 512 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Nr 7 (1970).

[2] Diese Voraussage wurde inzwischen durch die Röntgen-Strukturanalyse von (2) bestätigt; G. Casalone, A. Gavezzotti, A. Mugnoli u. M. Simonetta, Angew. Chem. 82, 516 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Nr. 7 (1970).

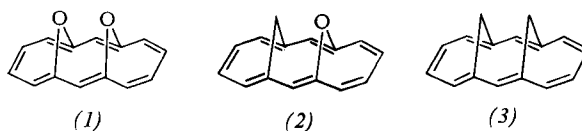
[3] Die Röntgen-Strukturanalyse von (3) wird z. Zt. von Prof. M. Simonetta, Universität Mailand, durchgeführt.

[4] Zur NMR-Analyse von (2) s. W. Bremser, J. D. Roberts u. E. Vogel, Tetrahedron Letters 1969, 4307.

syn-1,6-Methano-8,13-oxido-[14]annulen^[1]

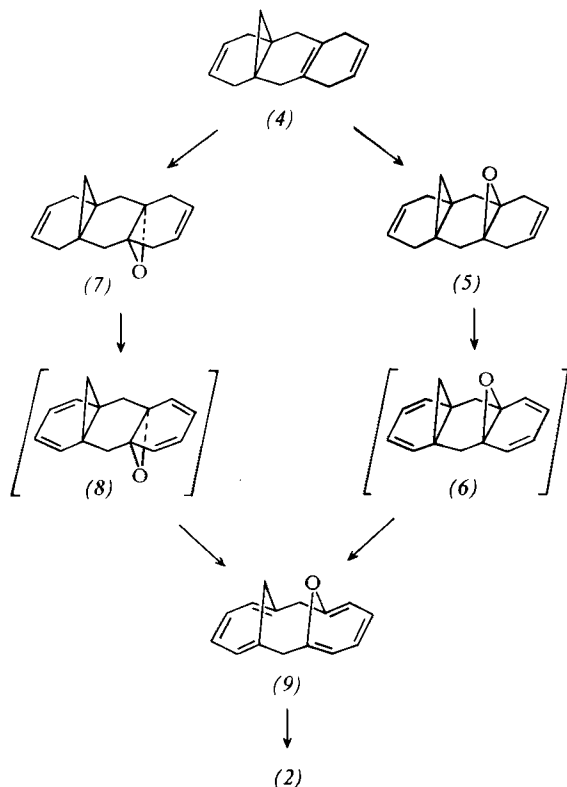
Von Emanuel Vogel, Ulrich Haberland und Jürgen Ick^[*]

Beim aromatischen syn-1,6,8,13-Bisoxido-[14]annulen (1)^[2] konnte durch Röntgen-Strukturanalyse^[3] gezeigt werden, daß der Annulenring annähernd eben ist, daß die C—C-Bindungen innerhalb der experimentellen Fehler gleich lang sind, und daß die Bindungslängen (Mittelwert: 1.392 Å) fast mit dem C—C-Abstand des Benzols übereinstimmen. Ersetzt man in (1) die beiden Sauerstoffatome nacheinander durch die raumerfüllenderen CH_2 -Gruppen, so nimmt die sterische Wechselwirkung zwischen den Brücken merklich zu. Der Annulenring in syn-1,6-Methano-8,13-oxido-[14]annulen (2) und syn-1,6,8,13-Bismethano-[14]annulen (3) sollte demnach schrittweise abgebeugt werden. Es schien uns reizvoll zu untersuchen, wie sich die geometrischen Änderungen beim Übergang von (1) nach (3) auf das physikalische und chemische Verhalten auswirken.



Wir berichten hier über die stereoisomeren 1,6-Methano-8,13-oxido-[14]annulene [(2) und anti-Isomeres], die in Anlehnung an die Darstellung von (1) und anti-1,6,8,13-Bismethano-[14]annulen^[2b,4] ausgehend von 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen^[5] synthetisiert werden sollten. Zur Einführung der Brücken erwies es sich als zweckmäßig, zunächst nach Simmons-Smith zu cyclopropanieren und dann mit Peressigsäure zu epoxidieren. Bei der Umsetzung von Hexahydroanthracen mit Methylenjodid und Zink-Kupfer (dreifacher Überschuß des Agens) fand ein nur mäßig selektiver Angriff an den zentralen Doppelbindungen statt, was es erforderlich machte, den gebildeten Cyclopropan-Kohlenwasserstoff (4) chromatographisch zu isolieren [Fp = 56°C; Ausb. 23%; NMR (CCl_4): $\tau = 4.3$ –4.6 (2 verbreiterte Singulets, 4 C=CH), 7.5–7.8 (m, 6 CH_2), 9.47 und 9.58 (AB-System mit $J = 3.5$ Hz, Cyclopropyl- CH_2)]. Behandelte man (4) anschließend mit einem mol Peressigsäure, so erfolgte mit hoher Selektivität Epoxidation an der verbliebenen zentralen Doppelbindung. Es entstand ein Gemisch von syn-Epoxid (5) [Fp = 79–80°C; Ausb. 8%; NMR (CDCl_3): $\tau = 4.5$ (s, 4 C=CH), 7.5–8.3 (Multiplett, in dem ein AB-System bei

7.68 und 8.20 mit $J = 15.5$ Hz auszumachen ist, 6 CH_2), 8.78 und 9.60 (AB-System mit $J = 3.0$ Hz, Cyclopropyl- CH_2) und *anti*-Epoxid (7) [Fp = 55–56 °C; Ausb. 66%; NMR (CCl_4): $\tau = 4.4$ –4.7 (m, 4 $\text{C}=\text{CH}$), 7.5–8.0 (m, 4 CH_2), 8.1 (s, 2 CH_2), 9.25 und 10.01 (AB-System mit $J = 4.2$ Hz, Cyclopropyl- CH_2)], das chromatographisch an Aluminiumoxid

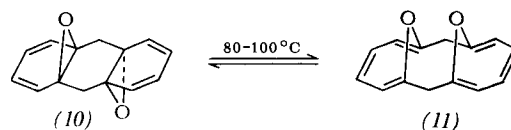


getrennt werden konnte. Die Zuordnung wurde unter der Annahme getroffen, daß beim *syn*-Epoxid das innere Cyclopropan-Proton bei relativ niedrigem Feld absorbiert, da es mit Sicherheit der abschirmenden Wirkung des Sauerstoffatoms ausgesetzt ist.

syn- und *anti*-Epoxid [(5) bzw. (7)] setzte man nun getrennt bei –70 °C in Methylenchlorid mit zwei mol Brom um und unterwarf die entstandenen Tetrabromide [Fp = 140 °C (Zers.) bzw. 144–146 °C (Zers.); Ausb. jeweils etwa 50%] der Dehydrohalogenierung mit 1,5-Diaza-bicyclo[4.3.0]non-5-en^[6]. Überraschenderweise ergaben beide Tetrabromide die gleiche hellgelbe Verbindung vom Fp = 80–81 °C (Ausb. jeweils 50%) [NMR (C_6D_6): $\tau = 3.7$ und 4.2 (AA'XX'-System, 4 $\text{C}=\text{CH}$ des Cycloheptatrien-Teils), 4.3 und 4.9 (AA'XX'-System, 4 $\text{C}=\text{CH}$ des Oxepin-Teils), 6.41 und 8.24 (AB-System mit $J = 11.0$ Hz, Brücken- CH_2), 6.80 und 7.35 (AB-System mit $J = 12.5$ Hz, 2 CH_2); UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 223$ ($\epsilon = 26500$), 267 (5350), 310 nm (630, Sch)], der aufgrund ihrer Spektren die Struktur eines 7,14-Dihydro-1,6-methano-8,13-oxido-[14]annulens zukommt [(9) oder Isomeres]. Offensichtlich liegt die *syn*-Verbindung (9) vor, denn eines der Brücken-Protonen absorbiert bei relativ niedrigem Feld, was seine Nähe zur Sauerstoffbrücke anzeigt.

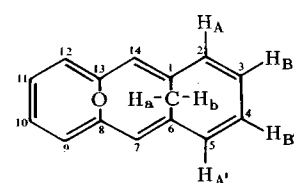
Die Konfigurationsänderung bei der Dehydrohalogenierung des von (7) abgeleiteten Tetrabromids ist kaum anders zu erklären, als daß intermediär 7,14-Dihydro-*anti*-1,6-methano-8,13-oxido-[14]annulen gebildet wird und dieses durch ein Durchschwingen der Sauerstoff- oder weniger wahrscheinlich der CH_2 -Brücke durch den Annulenring isomerisiert. Diese Interpretation wird durch die bei 80–100 °C zu beobachtende reversible Isomerisierung des *anti*-Bisarenoxids (10)^[2b] zum *syn*-Bisoxepin (11)^[2b], bei der das *anti*-Bisoxepin als Zwischenstufe anzunehmen ist, gestützt.

Das als (9) angesprochene 7,14-Dihydro-1,6-methano-8,13-oxido-[14]annulen ließ sich mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-



benzochinon zu orangerotem aromatischem *syn*-1,6-Methano-8,13-oxido-[14]annulen vom Fp = 118–119 °C dehydrieren (Ausb. 40%).

Das NMR-Spektrum von (2) (Abb. 1) entspricht unter Berücksichtigung der verminderten Molekülsymmetrie (C_s statt C_{2v}) völlig denen der bereits bekannten *syn*-konfigurierten überbrückten [14]Annulene (1) und 1,6;8,13-Propandiyliden-[14]annulen^[7]. Die Absorptionen der Annulen-Protonen bestehen aus einem Singulett bei $\tau = 2.25$ (H-7, H-14) sowie aus einem komplexen Multipllett bei $\tau = 2.2$ –2.7, das sich aus zwei teilweise überlagerten AA'BB'-Systemen (H-2 bis H-5 und H-9 bis H-12) zusammensetzt. Die für die Annulen-Protonen berechneten bzw. gemessenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten betragen^[8]:



	τ_A	τ_B	J_{AB}	$J_{BB'}$
H-2 bis H-5:	2.35	2.66	8.8 Hz	9.3 Hz
H-9 bis H-12:	2.36	2.57	9.4 Hz	9.1 Hz

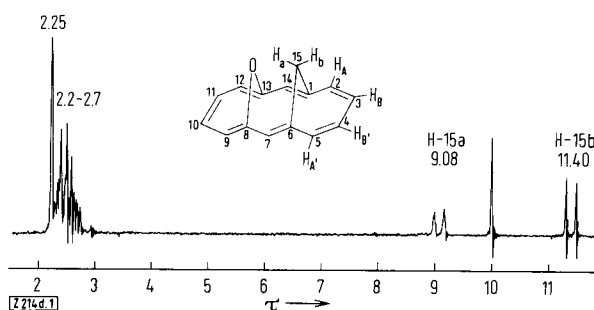


Abb. 1. NMR-Spektrum von *syn*-1,6-Methano-8,13-oxido-[14]annulen (2) (in CDCl_3 ; 60 MHz; innerer Standard: Tetramethylsilan).

Für die Zuordnung von H-2 bis H-5 war maßgebend, daß H-15a eine durch Doppelresonanz gesicherte Fernkopplung (M-Mechanismus) mit H-2 und H-5 betätigt ($J = 1.1$ Hz). Wie der durch die NMR-Parameter der Annulen-Protonen nahegelegte aromatische Charakter von (2) erwarten läßt, finden sich die Resonanzen der CH_2 -Brücken-Protonen, das AB-System bei $\tau = 9.08$ (H-15a) und 11.40 (H-15b) mit $J = 10.6$ Hz^[9], bei relativ hohem Feld. Der 2.3 ppm betragende Unterschied in den chemischen Verschiebungen der CH_2 -Protonen, der im wesentlichen auf die Abschirmung von H-15a durch die Sauerstoff-Funktion zurückzuführen ist, beweist nicht nur die *syn*-Konfiguration von (2), sondern verrät aufgrund seiner Größenordnung zudem eine erhebliche sterische Wechselwirkung der Brücken^[10]. Aus den NMR-Daten von Annulen- und Brücken-Protonen folgt somit übereinstimmend, daß das Molekül eher eine Pressung der Brücken als eine Abbeugung des Ringes in Kauf nimmt^[11]. Das UV-Spektrum von (2) hat den gleichen Habitus wie das von (1) [$\lambda_{\text{max}} = 300$ ($\epsilon = 141700$), 330 (17500, Sch), 372 (8170), 518 nm (510) (in Cyclohexan)].

Analog (1) liefert (2) mit elektrophilen Agentien Substitutionsprodukte. Als typisches Beispiel sei die Friedel-Crafts-

Acylierung mit Acetanhydrid in Gegenwart von Bortri-
fluorid-Äther-Addukt erwähnt, bei der drei chromatogra-
phisch (Aluminiumoxid) leicht trennbare rote Monoacetyl-
Derivate (Gesamtausb. 66%) entstanden: 2-Acetyl- (Fp =
159–160 °C; Ausb. 14%), 9-Acetyl- (Fp = 107–108 °C;
Ausb. 40%) und 10-Acetyl-*syn*-1,6-methano-8,13-oxido-[14]-
annulen (Fp = 117–118 °C; Ausb. 12%). Die Position der
Substituenten wurde NMR-spektroskopisch zugeordnet.

Die Röntgen-Strukturanalyse von (2) steht noch aus, doch
geht aus den spektralen Befunden bereits eindeutig hervor,
daß der Annulenring von (2) eine sehr ähnliche Geometrie
aufweist wie der von (1). Dieses Ergebnis läßt vermuten, daß
die gegenseitige Behinderung der beiden inneren Brücken-
Wasserstoffatome im noch unbekannten *syn*-1,6;8,13-Bis-
methano-[14]annulen eine weniger starke Abbeugung des
Annulenringes zur Folge haben wird als die Modelle sug-
gerieren.

Eingegangen am 19. Februar 1970 [241d]

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. U. Haberland und Dr. J. Ick
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

[1] Nach einem Vortrag von E. Vogel auf der GDCh-Haupt-
versammlung in Hamburg, Sept. 1969.

[2] a) E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel u. H. Günther, *Angew.*
Chem. 78, 755 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 734
(1966); b) E. Vogel, *Chimia* 22, 21 (1968).

[3] P. Ganis u. J. D. Dunitz, *Helv. chim. Acta* 50, 2369 (1967).

[4] E. Vogel, U. Haberland u. H. Günther, *Angew. Chem.* 82,
510 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, Nr. 7 (1970).

[5] E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel, U. Haberland u. J. Eimer,
Angew. Chem. 78, 642 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5,
603 (1966).

[6] E. Trusceit u. K. Eiter, *Liebigs Ann. Chem.* 658, 65 (1962).

[7] E. Vogel, A. Vogel, H.-K. Kübbeler u. W. Sturm, *Angew.*
Chem. 82, 512 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, Nr. 7
(1970).

[8] W. Bremser, Dissertation, Universität Köln 1968.

[9] Diese Kopplung spiegelt die erwartete Aufweitung des
CH₂-Brückenbindungswinkels im Vergleich zu dem des 1,6-
Methano-[10]annulens [entsprechende Kopplung: 6.9 Hz;
H. Günther, *Z. Naturforsch.* 20b, 948 (1965)] wider.

[10] Derart große Unterschiede in den chemischen Verschie-
bungen von Methylen-Protonen, hervorgerufen durch die Nach-
barschaft eines dieser Protonen zu einer Sauerstoff-Funktion,
scheinen bisher nur bei einigen Halbkäfig-Verbindungen mit
endo-ständigen OH- oder OR-Gruppen beobachtet worden zu
sein; S. Winstein, P. Carter, F. A. L. Anet u. A. J. R. Bourn,
J. Amer. chem. Soc. 87, 5247 (1965).

[11] Vgl. die geometrischen Verhältnisse im 1,6;8,13-Butan-
diyliden-[14]annulen, E. Vogel, W. Sturm u. H.-D. Cremer,
Angew. Chem. 82, 513 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.*
9, Nr. 7 (1970).

Kristallstruktur von 1,6;8,13-Propandiyliden-[14]- annulen

Von Gianluigi Casalone, Angelo Gavezzotti,
Angelo Mugnoli und Massimo Simonetta[*]

Interessant am 1,6;8,13-Propandiyliden-[14]annulen^[1] sind
die Beziehungen zwischen aromatischem Verhalten und Form
des überbrückten Annulenringes.

1,6;8,13-Propandiyliden-[14]annulen, Fp = 180–181 °C,
kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe Fdd2(C_{2v}¹⁹): a =
19.47, b = 36.37, c = 6.58 Å; Z = 16; d_{r8} = 1.244, d_{exp} =
1.248 g/cm³. Etwa 1300 unabhängige Reflexe wurden mit
einem automatischen Diffraktometer gemessen (MoK α -
Strahlung).

Die Orientierung eines Moleküls in der Elementarzelle be-
stimmten wir durch automatischen Vergleich zwischen der

verfeinerten Pattersonsynthese nahe dem Koordinatenur-
sprung und der intramolekularen Verteilung der Vektoren,
die für ein plausibles, um drei zueinander senkrechte Achsen
rotierendes Modell berechnet wurden^[2]. Die Lage des Be-
zugsmoleküls in der Elementarzelle ließ sich durch systema-
tischen Vergleich zwischen berechneten und beobachteten
Strukturfaktoren ermitteln, während das orientierte Modell
entlang der x- und y-Achse (die z-Achse ist polar) verschoben
wurde. Kleinste-Quadrate-Verfeinerung mit isotropen Tem-
peraturfaktoren an den 826 Reflexen mit I \geq 2 σ (I) führte
bisher zu einem R-Faktor von 11.5%. Die weitere Verfeine-
rung unter Berücksichtigung der Anisotropie der Temperatur-
faktoren ist in Arbeit.

Die Konformation des Moleküls (Abb. 1) entspricht der
mm2-Symmetrie recht genau; die Differenzen liegen in der
Größenordnung der für diesen R-Faktor berechneten Stan-
dardabweichungen. Die Geometrie des Annulenringes ist
ähnlich wie beim *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulen^[3].

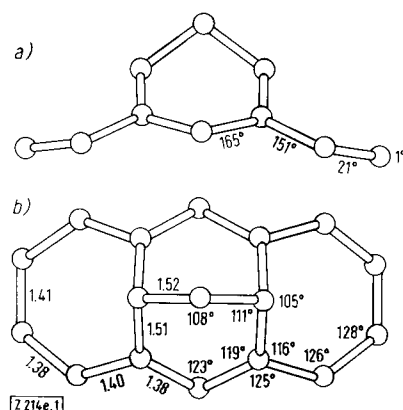


Abb. 1. Kristallstruktur von 1,6;8,13-Propandiyliden-[14]annulen.
a) Absolute Werte der Torsionswinkel im Annulenring.

b) Mittelwerte symmetrischer äquivalenter Bindungslängen und -winkel.

Eingegangen am 9. Februar 1970 [Z 214e]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] Dr. G. Casalone, Dr. A. Gavezzotti, Dr. A. Mugnoli und
Prof. Dr. M. Simonetta
Istituto di Chimica Fisica della Università
I-20 133 Milano, Via C. Saldini 50 (Italien)

[1] E. Vogel, A. Vogel, H.-K. Kübbeler u. W. Sturm, *Angew.*
Chem. 82, 512 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, Nr. 7
(1970). – Wir danken Prof. E. Vogel für Kristalle von 1,6;8,13-
Propandiyliden-[14]annulen.

[2] Programm von G. Filippini u. C. M. Gramaccioli, noch
unveröffentlicht.

[3] P. Ganis u. J. D. Dunitz, *Helv. chim. Acta* 50, 2369 (1967).

Durch sterische Zwänge eingeebnete Cyclooctatetraen-Systeme[*]

Von Dieter Hellwinkel und Günther Reiff[*]

Cyclooctatetraen^[1] ist ein wannenförmiges Molekül, das eine
planare Konformation mit weitgehend lokalisierten Doppel-
bindungen (Symmetrie D_{4h}) nur in einem relativ energierei-
chen Übergangszustand (12–15 kcal/mol) im Verlauf einer
Ringinversion erreichen kann^[2]. Auch Manipulationen am
 π -Elektronengerüst – Addition von zwei Elektronen^[2] sowie
Bildung von Übergangsmetall-Komplexen^[3] – vermögen das
Cyclooctatetraen einzuebneten, wobei allerdings das Dianion
strukturbestimmend ist. Gleiches gilt für das symmetrische
Dibenzo-cycloocten^[4].

Die ESR-Daten von Radikalanionen der genannten Cyclooc-
tatetraenderivate und des an sich wannenförmigen Tetraben-
zocyclooctens (*o*-Tetraphenylens) gestatten dagegen keine
eindeutigen Aussagen zur Struktur^[4, 5].