

Acylierung mit Acetanhydrid in Gegenwart von Bortrifluorid-Äther-Addukt erwähnt, bei der drei chromatographisch (Aluminiumoxid) leicht trennbare rote Monoacetyl-Derivate (Gesamtausb. 66%) entstanden: 2-Acetyl- ($F_p = 159\text{--}160^\circ\text{C}$; Ausb. 14%), 9-Acetyl- ($F_p = 107\text{--}108^\circ\text{C}$; Ausb. 40%) und 10-Acetyl-*syn*-1,6-methano-8,13-oxido-[14]-annulen ($F_p = 117\text{--}118^\circ\text{C}$; 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-Bismethano-[14]annulen eine weniger starke Abbeugung des Annuleringes zur Folge haben wird als die Modelle suggerieren.

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-Hauptversammlung 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. Truscheit 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 CH_2 -Brückenzwinkels 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 Verschiebungen von Methylen-Protonen, hervorgerufen durch die Nachbarschaft 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-Butandiyilden-[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 Annuleringes.

1,6;8,13-Propandiyliden-[14]annulen, $F_p = 180\text{--}181^\circ\text{C}$, kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe $\text{Fdd}2(\text{C}_{2v}^{19})$: $a = 19.47$, $b = 36.37$, $c = 6.58 \text{ \AA}$; $Z = 16$; $d_{\text{ref}} = 1.244$, $d_{\text{exp}} = 1.248 \text{ g/cm}^3$. Etwa 1300 unabhängige Reflexe wurden mit einem automatischen Diffraktometer gemessen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung).

Die Orientierung eines Moleküls in der Elementarzelle bestimmten wir durch automatischen Vergleich zwischen der

verfeinerten Pattersonsynthese nahe dem Koordinatenursprung und der intramolekularen Verteilung der Vektoren, die für ein plausibles, um drei zueinander senkrechte Achsen rotierendes Modell berechnet wurden^[2]. Die Lage des Bezugsmoleküls in der Elementarzelle ließ sich durch systematischen Vergleich zwischen berechneten und beobachteten Strukturfaktoren ermitteln, während das orientierte Modell entlang der x- und y-Achse (die z-Achse ist polar) verschoben wurde. Kleinstes-Quadrat-Verfeinern mit isotropen Temperaturfaktoren an den 826 Reflexen mit $I \geq 2\sigma(I)$ führte bisher zu einem R-Faktor von 11.5%. Die weitere Verfeinerung unter Berücksichtigung der Anisotropie der Temperaturfaktoren 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 Standardabweichungen. Die Geometrie des Annuleringes ist ähnlich wie beim *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulen^[3].

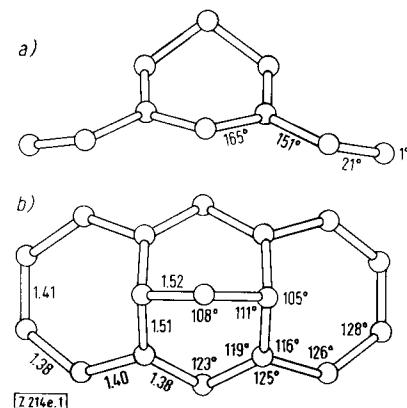


Abb. 1. Kristallstruktur von 1,6;8,13-Propandiyliden-[14]annulen.
a) Absolutwerte der Torsionswinkel im Annulenring.
b) Mittelwerte symmetrischer äquivalenter Bindungslängen und -winkel.

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).

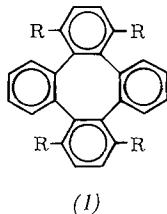
Durch sterische Zwänge eingeebnete Cyclooctatetraen-Systeme^[**]

Von Dieter Hellwinkel und Günther Reiff^[*]

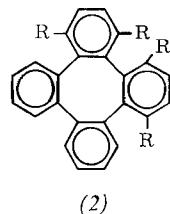
Cyclooctatetraen^[1] ist ein wannenförmiges Molekül, das eine planare Konformation mit weitgehend lokalisierten Doppelbindungen (Symmetrie D_{4h}) nur in einem relativ energiereichen Übergangszustand (12–15 kcal/mol) im Verlauf einer Ringinversion erreichen kann^[2]. Auch Manipulationen am π -Elektronengerüst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

Die ESR-Daten von Radikal anionen der genannten Cyclooctatetraenderivate und des an sich wannenförmigen Tetrabenzocyclooctens (*o*-Tetraphenylens) gestatten dagegen keine eindeutigen Aussagen zur Struktur^[4, 5].

Um Tetraphenylen und damit das darin enthaltene Cyclooctatetraen-Gerüst unter Anwendung rein sterischer Mittel in eine planare Konformation zu zwingen, gingen wir von den Tetramethyltetraphenylenen (*1a*) ($F_p = 274^\circ\text{C}$) und (*2a*) ($F_p = 208^\circ\text{C}$) aus, die in vielstufigen Synthesen mit sehr schlechten Ausbeuten zugänglich sind^[6]. Oxidation mit KMnO_4 führt zu den Tetracarbonsäuren (*1b*) (Zers.-P. = 450°C) bzw. (*2b*) (Zers.-P. = 380°C), die mit Diazomethan glatt zu den Estern (*1c*) ($F_p = 260^\circ\text{C}$) bzw. (*2c*) ($F_p = 240^\circ\text{C}$) reagieren.



(1)

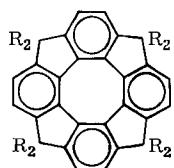


(2)

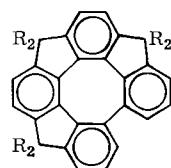
(*a*), $R = \text{CH}_3$; (*b*), $R = \text{COOH}$; (*c*), $R = \text{COOCH}_3$

Mit Polyphosphorsäure (ca. 240°C) erhält man aus (*1c*) und (*2c*) die orangefarbenen cyclischen Ketone (*3*) (Subl. $> 500^\circ\text{C}$, $\nu_{\text{C=O}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$) bzw. (*4*) (Subl. $\approx 380^\circ\text{C}$, $\nu_{\text{C=O}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$), deren monomere Strukturen massenspektrometrisch gesichert wurden^[7]. Interessanterweise sind bei (*3*) die für 1,4-di- und 1,2,3,4-tetrasubstituierte Benzolderivate charakteristischen starken γ_{CH} -Banden sehr langwellig, nach 740 cm^{-1} , verschoben. (*4*) zeigt in diesem Bereich eine sehr intensive, mehrfach aufgespaltene Bande mit einem Maximum bei 739 cm^{-1} .

Reduktion der Ketone (*3*) und (*4*) mit Hydrazinhydrat/Natrium-diäthylenglykolat^[8] liefert in sehr guten Ausbeuten 1,16;4,5;8,9;12,13-Tetramethano-*o*-tetraphenylen (*5*) (Subl. 380°C) bzw. 4,5;8,9;12,13-Trimethano-*o*-tetraphenylen (*6*) ($F_p = 240^\circ\text{C}$), deren Molekulargewichte massenspektrometrisch ermittelt wurden^[7]. Auch das IR-Spektrum von (*5*) ist recht linienarm und zeigt die sehr intensiven γ_{CH} -Banden ungewöhnlich langwellig verschoben (775 cm^{-1}).



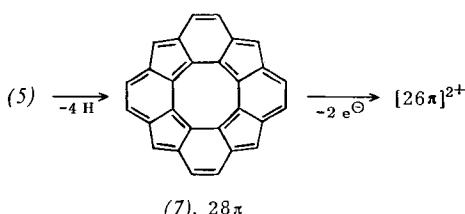
(3), $R_2 = O$
(5), $R_2 = 2 \text{ H}$



(4), $R_2 = O$
(6), $R_2 = 2 \text{ H}$

Die UV-Spektren von (*5*) und (*6*) (HCCl_3) sind zwar ähnlich strukturiert wie die des Fluorens und Indeno[2,1-*c*]fluorens, doch weisen alle Maxima, insbesondere die beiden längstwälligen, infolge des wesentlich vergrößerten Konjugationsystems erhöhte Intensitäten und beträchtliche bathochrome Verschiebungen auf. [*(5)*, $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)$: 262 (4.63); 275 (4.67); 285 (4.70); 343 (4.24); 358 (4.50); (*6*): 275 (4.84); 285 (4.80); 335 (4.25); 348 (4.32).]

Hinweise auf die Stabilität des potentiellen Dehydrierungsproduktes von (*5*), des Tetramethino-tetraphenylen (*7*), kann man dem Massenspektrum^[7] von (*5*) entnehmen [$M^+ = 352$, 100%; ($M-1$)⁺, 35%; ($M-2$)⁺, 25%; ($M-3$)⁺, 27%; ($M-4$)⁺ = (*7*)⁺, 25%; M^{2+} , 36%; ($M-1$)²⁺, 27%,



($M-2$)²⁺, 51%; ($M-3$)²⁺, 48%]. Für ($M-4$)²⁺ = (*7*)²⁺ beobachtet man eine relative Intensität von 100%, die viermal größer ist als die Intensität des zugehörigen einfach geladenen Fragmentions ($M-4$)⁺!

In diesem Verhalten scheint sich die Tendenz des Nicht-Hückel-28π-Elektronensystems (*7*) auszudrücken, durch Abgabe von zwei Elektronen in ein der Hückel-Regel gehorches 26π-Elektronensystem überzugehen^[9].

Eingegangen am 3. April 1970 [Z 201]

[*] Doz. Dr. D. Hellwinkel und Dipl.-Chem. G. Reiff
Organisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] G. Schröder: Cyclooctatetraen. Verlag Chemie, Weinheim 1965.

[2] M. J. S. Dewar, A. Harget u. E. Haselbach, J. Amer. chem. Soc. 91, 7521 (1969).

[3] H. Dietrich u. H. Dierks, Acta crystallogr. B 24, 58 (1968).

[4] T. J. Katz, M. Yoshida u. L. C. Siew, J. Amer. chem. Soc. 87, 4516 (1965).

[5] A. Carrington, H. C. Longuet-Higgins u. P. F. Todd, Molecular Physics 8, 45 (1964); J. F. Garst, ibid. 10, 207 (1965).

[6] G. Reiff, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1969.

[7] Die Massenspektren wurden in den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, angefertigt, wofür wir vielmals danken.

[8] Vgl. L. Chardonnens u. T. Stauner, Helv. chim. Acta 52, 1023 (1969).

[9] D. Hellwinkel, Vortrag auf der Westdeutschen Chemiedozenten-Tagung, Köln 1970.

Darstellung cyclischer und acyclischer Vinyltrifluormethansulfonate^[**]

Von Thomas E. Dueber, Peter J. Stang, Wolf D. Pfeifer, Richard H. Summerville, Michael A. Imhoff, Paul v. Rague Schleyer, Klaus Hummel, Siegfried Bocher, Charles E. Harding und Michael Hanack^[*]

Cyclische Vinyltrifluormethansulfonate (Tabelle) lassen sich, wie wir gefunden haben, in einfacher Weise aus Cycloalkanonen durch Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid gewinnen:

Methode 1 (ohne Lösungsmittel): Bei -15 bis 0°C wird unter Röhren Trifluormethansulfonsäureanhydrid^[1] mit der äquimolaren Menge des Cycloalkanons umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Std. auf -5°C gehalten und dann 2 bis 14 Tage bei 0°C belassen (Tabelle). Zur Aufarbeitung wird auf Eis gegossen, mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert, ausgeäthert und nach Waschen, Trocknen und Abdampfen des Äthers der Rückstand im Vakuum destilliert. Aus dem Destillat kann das Trifluormethansulfonat durch präparative Gaschromatographie (3-m-Diäthylenglykolsuccinat-Säule, 110 – 140°C) leicht abgetrennt werden.

Methode 2 (mit Methylenchlorid oder Pentan als Lösungsmittel): 15 mmol des Ketons (oder des Aldehyds; s. Tabelle) werden in 15 ml Methylenchlorid (oder Pentan) gelöst und auf -70°C gekühlt. Unter Röhren wird dann 16 mmol Trifluormethansulfonsäureanhydrid, gelöst in 15 ml Methylenchlorid (oder Pentan), innerhalb 30 min zugetropft und gleichzeitig 8 mmol wasserfreies Na_2CO_3 zugefügt. Während der Zugabe des Anhydrids steigt die Temperatur etwas, und die Lösung färbt sich beim Erwärmen auf -10 bis 0°C gelb oder rot. Nach einem Tag bis drei Wochen (s. Tabelle) filtriert man, wäscht die Methylenchloridlösung mit Wasser und trocknet sie. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Aus dem Destillat kann das reine Trifluormethansulfonat durch präparative Gaschromatographie, durch fraktionierende Destillation oder durch Chromatographie an Silicagel (Eluiermittel Pentan) erhalten werden.