

Acylierung mit Acetanhydrid in Gegenwart von Bortri-
fluorid-Äther-Addukt erwähnt, bei der drei chromatogra-
phisch (Aluminiumoxid) leicht trennbare rote Monoacetyl-
Derivate (Gesamtausbe. 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, Züllicher 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].

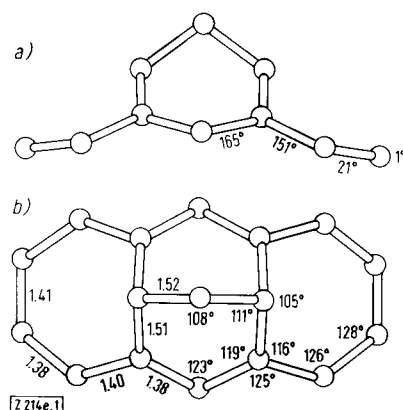


Abb. 1. Kristallstruktur von 1,6;8,13-Propandiyliden-[14]annulen.
a) Absolute Werte der Torsionswinkel im Annulenring.

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].