

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].

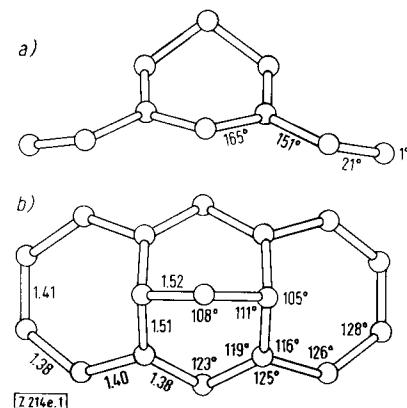


Abb. 1. Kristallstruktur von 1,6;8,13-Propandiyliden-[14]annulen.
a) Absolutwerte der Torsionswinkel im Annulenring.
b) Mittelwerte symmetrischer äquivalenter Bindungslängen und -winkel.

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 einzubauen, wobei allerdings das Dianion strukturbestimmend ist. Gleches gilt für das symmetrische Dibenzo-cycloocten^[4].

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