

mit 1.09 g (10 mmol) Cyclohexylisocyanid 24 Std. in wasserfreiem Benzol unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des Phosphorsäureesters im Vakuum kristallisiert der Rückstand; Ausbeute nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser: 2.95 g (82%) (2c).

Eingegangen am 3. September 1971 [Z 523]

Einfache Synthese und NMR-spektroskopisches Verhalten von 1,2-Dihalogen-[18]annulen^[1]

Von Gerhard Schröder, Rainer Neuberg und J. F. M. Oth^[2]

Das zuerst von Sondheimer et al.^[2] dargestellte [18]Annulen zeigt temperaturabhängige NMR-Spektren. Bei 60 MHz und -60°C entspricht das Spektrum der Struktur (12 äußere H bei $\tau = 0.75$, 6 innere H bei $\tau = 12.9$). Bei 120°C (18 H als s bei $\tau = 4.55$) spiegelt es die Dynamik wider^[2]. Die 17 Protonen von monosubstituierten [18]Annulenen zeigen verminderte Beweglichkeit^[3]; hier tauschen 6 äußere und 6 innere Protonen ihre Plätze; 5 äußere Protonen behalten ihre Lage bei^[3].

Diese auf den ersten Blick überraschende Dynamik lässt sich folgendermaßen verstehen: Beim [18]Annulen existiert ein Gleichgewicht zwischen drei energiegleichen Konformeren^[2c, 3]. Bei monosubstituierten^[3] sowie 1,4-, 1,7- und 1,10-disubstituierten [18]Annulenen^[4] verringert sich diese Zahl auf zwei. Bei 1,2-, 1,3-, 1,5-, 1,8- und 1,9-disubstituierten [18]Annulenen^[4] wird das Gleichgewicht nur noch von einem Konformeren beherrscht, d. h. von demjenigen mit zwei nach außen weisenden Substituenten. Solche disubstituierten [18]Annulene müssen temperaturunabhängige NMR-Spektren zeigen^[5].

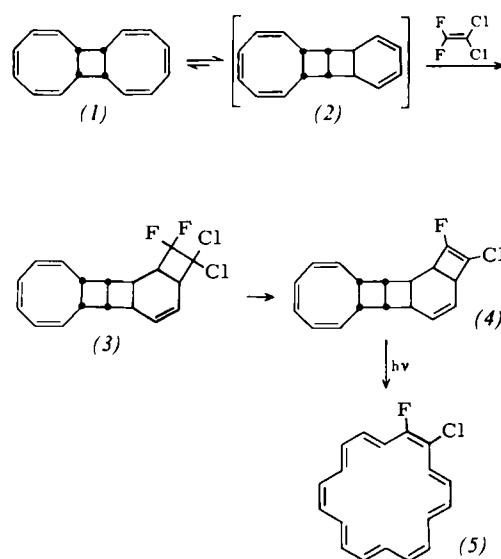
Wir berichten über eine einfache Synthese zweier 1,2-disubstituierter [18]Annulene und über deren temperaturunabhängige NMR-Spektren.

5 g dimeres Cyclooctatetraen (1)^[6] werden mit 100 g 1,1-Difluor-2,2-dichloräthylen in einer Ampulle ca. 70 Std. auf 115°C erhitzt. In einer Ausbeute von 1.7 g (21%) entsteht farbloses kristallines (3), $F_p = 136^\circ\text{C}$ (aus Äthanol)^[7]. (3) bildet sich im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition von Difluor-dichloräthylen an eine Doppelbindung des Cyclohexadiensystems von (2). (2) ist ein Valenzisomer von (1) und neben (1) spektroskopisch nicht nachweisbar. Die Doppelbindungen des Sechsringes in (2) sind somit wesentlich reaktiver gegenüber Difluor-dichloräthylen als die des Achtringes in (1). (3) wird mit Zinkpulver in siegendem Äthanol zu farblosem, kristallinem (4) enthalogeniert; Ausbeute 80%, $F_p = 95^\circ\text{C}$ (aus Äthanol)^[7]. Bei der Bestrahlung von 1.5 g (4) in 1.5 l Äther mit einer Niederdruck-UV-Lampe (253.7 nm, Quarzglas, 200 mA/500 V, Firma Gräntzel, Karlsruhe) bei -70°C brechen – wahrscheinlich sukzessive – die vier „endo“- σ -Bindungen. Man erhält eine grün-gelbe Ätherlösung. Nach Abziehen des Äthers am Rotationsverdampfer wird in wenig Chloroform aufgenommen. Im Kühlschrank kristallisieren 330 mg rot-violette Nadeln des 1-Chlor-2-fluor[18]annulens (5)^[7] (22%), $F_p = 210^\circ\text{C}$ (aus CHCl_3 ; unter Zers.). Ausgehend von (1) ist die dreistufige Synthese von (5) nicht nur einfach, sondern macht (5) auch im Grammaßstab zugänglich (Gesamtausbeute 3.7%).

[*] Prof. Dr. G. Schröder und Dipl.-Chem. R. Neuberg
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Wilstätter-Allee
Prof. Dr. J. F. M. Oth
Eidgenössische Technische Hochschule
CH-8006 Zürich

UV-Spektrum (in Methanol) von (5): $\lambda_{\max} = 279$ (8600), 373 (210000), 453 nm (15000); $\lambda_{sh} = 410$ nm (8000).

Das NMR-Spektrum von (5) zeigt bei 35°C ein schmales Multiplett, zentriert bei $\tau = 1.40$ (10 äußere H) und mehrere



Multipletts zwischen $\tau = 11.66$ und 13.03 (6 innere H). Bei 100°C haben die Multipletts weder ihre Feinstruktur verloren noch sich verbreitert. Das Signal bei tiefem Feld ist etwas nach höherem ($\tau = 1.87$), die Signale bei höherem sind etwas nach tieferem Feld (zwischen $\tau = 10.0$ und 11.7) verschoben. Dieser Temperatureffekt der chemischen Verschiebung wurde auch beim [18]Annulen im Temperaturbereich beobachtet, in dem kein Austausch von Resonanzsignalen sichtbar wird (unterhalb -20°C)^[8].

Ersetzt man 1,1-Difluor-2,2-dichloräthylen durch Trifluorchloräthylen, so erhält man – allerdings bei wesentlich schlechterer Gesamtausbeute ($\approx 0.8\%$) – 1,2-Difluor[18]annulen, $F_p = 200^\circ\text{C}$ (aus CHCl_3 ; unter Zers.)^[7], das ebenfalls temperaturunabhängige NMR-Spektren zeigt.

Eingegangen am 20. September 1971 [Z 528]

[1] Annulene, 14. Mitteilung. – 13. Mitteilung: G. Schröder, U. Prange, B. Putze, J. Thio u. J. F. M. Oth, Chem. Ber. 104, 3406 (1971).

[2] a) F. Sondheimer u. R. Wolovsky, Tetrahedron Lett. 1959, 3; b) F. Sondheimer, R. Wolovsky u. Y. Amiel, J. Amer. Chem. Soc. 84, 274 (1962); c) R. Wolovsky, E. P. Woo u. F. Sondheimer, Tetrahedron 26, 2133 (1970).

[3] I. C. Calder, P. J. Garratt, H. C. Longuet-Higgins, F. Sondheimer u. R. Wolovsky, J. Chem. Soc. C 1967, 1041; E. P. Woo u. F. Sondheimer, Tetrahedron 26, 3933 (1970).

[4] Dies ist eine logische Erweiterung der in [3] geäußerten Vorstellungen.

[5] Ein möglicher Mechanismus für die Umwandlung identischer konformerer [18]Annulene wurde von uns bereits diskutiert: G. Schröder in: 20 Jahre Fonds der Chemischen Industrie. Herausgeg. vom Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt 1970, S. 75; J. F. M. Oth, Vortrag anlässlich der IUPAC-Tagung in Boston, 29. Juli 1971.

[6] G. Schröder u. W. Martin, Angew. Chem. 78, 117 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 130 (1966).

[7] NMR-, IR- und UV-Spektren sowie C,H-Analysen und Molekulargewichtsbestimmung stehen mit der Struktur im Einklang.

[8] F. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. (London) A 297, 173 (1967); Y. Gaoni, A. Melera, F. Sondheimer u. R. Wolovsky, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 394.