

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen (4), (3), (2) und (1), $n=3$.

Verb.	IR [a] [cm ⁻¹] ν_{C-H}	¹ H-NMR [b] τ [ppm] (CH ₂) _a (CH ₂) _b	¹³ C-NMR [c] δ [ppm] (¹³ C) _a (¹³ C) _b (¹³ C) _c	$J^{13}C-H$ [d] [Hz]	UV [e] λ [nm] (ϵ)
(4)	3081 [13] 3013	s 9.87 [14] 9.78 [15]	196.3 [16] 195.7 [17]	161.8 [14] 162 ± 2 [16]	
(3)	3080 3012	s 9.24 s 9.24	186.8 186.8 180.9	159.8 [14] 162 ± 3	232.0 (42)
(2)	3062 2980	s 8.85 m 9.30 [f]	179.0 187.4 178.4	160 ± 2 [g]	201.5 (15) 209.5 (16) 262 (3)
(1), $n=3$	3060 2982		s 9.34 188.0 174.5	162 ± 2	205.0 (30) Sch 212.5 (34) 262 (2)

[a] Aufgenommen an CCl_4 -Lösungen, mit Ausnahme von (4) (kapillar).

[b] Aufgenommen an CCl_4 -Lösungen mit TMS als innerem Standard.

[c] Protonenentkoppelte Spektren; aufgenommen an $CDCl_3$ -Lösungen mit TMS als innerem Standard. Die erhaltenen chemischen Verschiebungen wurden unter Verwendung der Beziehung $\delta(CS_2) = \delta(TMS) + 192.8$ [18] auf CS_2 als Standard umgerechnet.

[d] Nicht entkoppelte ¹³C-NMR-Spektren entnommen; die relativ große Fehlerbreite ist auf die durch ¹³C—C—H-Fernkopplungen bedingte Komplexität der Spektren zurückzuführen.

[e] Aufgenommen an Cyclohexan-Lösungen; Sch = Schulter.

[f] Zentrum eines AA'BB'-Liniensystems mit $\nu_A - \nu_B \approx 0.20$ ppm.

[g] ($J^{13}C-H$)_b; ($J^{13}C-H$)_a konnte wegen der zu geringen Anzahl von Akkumulationen nicht bestimmt werden.

gang von (3) zu (2) gefundene Differenz $\Delta\delta$ (¹³C)_c = 2.5 ppm beim Übergang zu (1), $n=3$ auf 3.9 ppm an. Diese Abweichung ist jedoch zu gering, um eine Delokalisierung der Cyclopropan-Hybridorbitale in (1), $n=3$ wahrscheinlich zu machen.

Wir erwarten daher, daß auch die Spannungsenergie von (1), $n=3$ den aus den Spannungsenergien von Cyclopropan (27.15 kcal/mol^[20]) und Spiropentan (63.13 kcal/mol^[20, 21]) errechneten Wert von 135.1 kcal/mol nicht wesentlich unterschreiten wird.

Eingegangen am 29. Dezember 1972 [Z 783 b]

[1] a) J. L. Ripoll u. J. M. Conia, Tetrahedron Lett. 1969, 979; b) J. L. Ripoll, J. C. Limasset u. J. M. Conia, Tetrahedron 27, 2431 (1971); c) J. M. Conia u. J. M. Denis, Tetrahedron Lett. 1969, 3545; d) P. Le Perche u. J. M. Conia, ibid. 1970, 1587; e) J. M. Denis u. J. M. Conia, ibid. 1973, 461.

[2] C. A. Coulson u. W. E. Moffit, Phil. Mag. 40, 1 (1949); C. A. Coulson u. T. H. Goodwin, J. Chem. Soc. 1962, 1285; M. Randic u. Z. Maksic, Theor. Chim. Acta 3, 59 (1965).

[3] W. A. Bennett, J. Chem. Educ. 44, 17 (1967); M. Randic u. L. Jakob, Croat. Chem. Acta 42, 425 (1970).

[4] Hierbei sind lediglich geometrische Faktoren, nicht jedoch der Einfluß der Zahl der verfügbaren pseudo- π -Elektronen berücksichtigt.

[5] L. Fitjer u. J. M. Conia, Angew. Chem. 85, 347 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 4 (1973).

[6] W. Kirmse u. H. Schütte, Chem. Ber. 101, 1674 (1968).

[7] W. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 82, 6200 (1960); W. M. Jones, M. H. Grasley u. W. S. Brey, Jr., ibid. 85, 2754 (1963); W. M. Jones, M. H. Grasley u. D. G. Baarda, ibid. 86, 912 (1964); W. M. Jones u. J. M. Walbrick, J. Org. Chem. 34, 2217 (1969); C. J. Rostek u. W. M. Jones, Tetrahedron Lett. 1969, 3957.

[8] Dispiroheptan (2) kann auch durch Cyclopropanierung von MethylenSpiropentan [9a] oder Dimethylen-allen [9b] erhalten werden.

[9] a) W. R. Dolbier, Jr., K. Akiba, J. M. Riemann, C. A. Harmon, M. Bertrand, A. Bezaquet u. M. Santelli, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3933 (1971); b) J. M. Denis, C. Girard u. J. M. Conia, Synthesis 1972, 549.

[10] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

[11] D. E. Applequist, G. F. Fanta u. B. W. Henrickson, J. Org. Chem. 23, 1715 (1958).

[12] R. Bloch, J. M. Dedieu u. J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. France 1969, 3957.

[13] C. Brecher, E. Krikorian, J. Blanc u. R. S. Halford, J. Chem. Phys. 35, 1097 (1961).

[14] D. J. Patel, M. E. H. Howden u. J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3218 (1963).

[15] K. B. Wiberg u. B. J. Nist, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1226 (1961).

[16] J. J. Burke u. P. C. Lauterbur, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1870 (1964).

[17] K. M. Crecely, R. W. Crecely u. J. H. Goldstein, J. Phys. Chem. 74, 2680 (1970).

[18] P. S. Pregosin u. E. W. Randall in F. C. Nachod u. J. J. Zuckerman: Determination of Organic Structure by Physical Methods. Academic Press, New York 1971, Bd. 4, S. 270.

[19] Nach Untersuchungen an acyclischen Kohlenwasserstoffen bewirken α - und β -ständige Kohlenstoffatome eine Verschiebung der ¹³C-Resonanzsignale nach tieferem, γ -ständige dagegen nach höherem Feld (D. M. Grant u. E. G. Paul, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2984 (1964)). Die in der Reihe (4), (3), (2), (1), $n=3$ beobachteten Verschiebungen von $\delta^{13}C_{a,b,c}$ folgen dieser Regel.

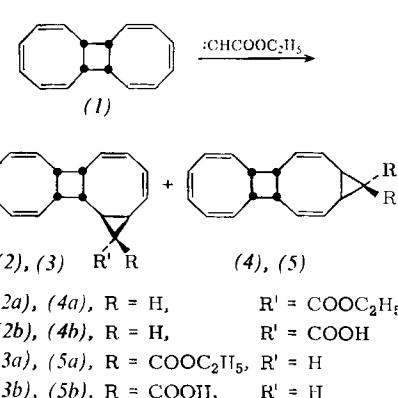
[20] R. B. Turner, P. Goebel, W. v. E. Doering u. J. F. Coburn, Jr., Tetrahedron Lett. 1965, 997.

[21] J. W. Knowlton u. F. D. Rossini, J. Res. Natl. Bur. Standards 54, 143 (1955).

Ein [17]Annulenyl-Anion^{[1] [**]}

Von Gerhard Schröder, Günter Plinke, Donald M. Smith und Jean F. M. Oth^[†]

Von den der Hückel-Regel gehorchenden Vinylogen des Cyclopentadienyl- oder [5]Annulenyl-Anions sind bislang



[*] Prof. Dr. G. Schröder und Dipl.-Chem. G. Plinke

Institut für Organische Chemie der Universität

75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

Dr. D. M. Smith und Prof. Dr. J. F. M. Oth

Organisch-chemisches Institut der ETH Zürich (Schweiz)

[**] Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG danken wir für das Cyclooctatetraen.

das all-*cis*^[2] und das *cis,cis,cis,trans*-[9]Annulenyl-Anion^[3] bekannt geworden. Beschrieben wurde ferner je ein relativ kompliziertes Derivat des [17]^[4a] und des [13]Annulenyl-Anions^[4b]. Der aromatische Charakter dieser Verbindungen wird u. a. durch ihre ¹H-NMR-Spektren überzeugend belegt.

Wir berichten über Synthese und einige Eigenschaften des [17]Annulenyl-Anions, C₁₇H₁₇[⊖], (8). Ein geeignetes Ausgangsmaterial ist dimeres Cyclooctatetraen (1) vom Fp=53°C^[5], das mit Diazoessigester in Gegenwart von Kupferpulver bei 100°C die flüssigen Addukte (2a), (3a), (4a) und (5a) bildet.

Durch mehrmalige Trockensäulenchromatographie (SiO₂) fallen (2a) und (3a) sowie ein nicht trennbares Gemisch von (4a)/(5a) an (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Daten der Verbindungen (2)–(5).

Verb. [6]	Ausb. [%] [a]	Fp [°C]	¹ H-NMR, τ [ppm] [b]	UV, λ [nm] (ε) [c]
(2a)	≈11	flüssig	3.9–4.8 (10H/mehrere m) 5.96 (2H/q; J=7Hz) 6.65 (3H/pseudo-d) 7.8–8.3 (3H/m) 8.8 (3H/t; J=7Hz) (1H/m)	228 (6700) Sch 258 (2300) Sch
(2b)	195–196	–1.9 (1H/s) 3.9–4.8 (10H/mehrere m) 6.7 (3H/m) 8.05 (3H/m) 8.9 (1H/t, J=4.5Hz)	228 (8000) Sch 258 (2200)	
(3a)	≈3	flüssig	3.9–4.7 (10H/mehrere m) 5.95 (2H/q; J=7Hz) 6.65 (3H/pseudo-d) 7.4 (1H/m) 8.15 (3H/m) 8.76 (3H/t; J=7Hz)	228 (6700) Sch 258 (2300) Sch
(3b)	199		3.0 (1H/breites s) 3.9–4.7 (10H/mehrere m) 6.7 (3H/pseudo-d) 7.3 (1H/m) 8.2 (3H/m)	228 (7300) Sch 258 (1900)
(4a)/(5a)	≈6	flüssig	3.9–4.9 (10H/mehrere m) 5.95 (2H/2q; J=7Hz) 6.2–7.5 (4H/mehrere m) 7.6–9 (6H: davon bei 8.8, 3H/2t; J=7Hz)	258 (2000) Sch
(5b)	205	–0.5	(1H/s) 4.3 (10H/m) 6.35 (2H/m) 6.65 (2H/m) 7.85 (2H/d; J=5Hz) 8.63 (1H/t; J=5Hz)	250 (2000)

[a] Bezogen auf eingesetztes (1)

[b] 60 MHz-Spektrum. (4a), (2b), (3a), (4a)/(5a) in CS₂, (3b) in D₈-THF; (5b) in CCl₄.

[c] In Äther

Die Stellung des Dreirings und der Estergruppe relativ zu den Cyclobutylprotonen in (2a), (3a) und (4a)/(5a) wurde u. a. durch paramagnetische Verschiebungseffekte einzelner Protonenresonanzsignale in Gegenwart von Europium-tris(tetramethylheptandionat) bestimmt. Von den bei der Verseifung von (2a), (3a) und (4a)/(5a) in guten Ausbeuten entstehenden kristallinen Säuren konnten durch Umkristallisation (2b), (3b) und (5b) rein erhalten werden (siehe Tabelle 1).

Die Photolyse von (2a), (2b), (3b) und (5b) mit einer Niederdruck-UV-Lampe bei –80°C in Äther führt zu den monosubstituierten Cycloheptadeca-octaenen (6), deren Konfiguration unbekannt ist. So erhält man aus (2a)

rotes, flüssiges und – laut Dünnschichtchromatogramm – einheitliches (6a). Die Estergruppe steht am sp³-hybridisierten C-Atom (v_{C=O}=1735 cm^{–1}, 1H um τ=5.5). Aus (2b), (3b) und (5b) entsteht jeweils rotes, flüssiges (6b), über dessen Einheitlichkeit noch keine Aussage möglich ist. Die Carboxygruppe steht ebenfalls am gesättigten C-Atom (v_{C=O}=1710 cm^{–1}). Isomerisierungen in (6) unter H-Verschiebung wurden bislang nicht beobachtet.

Überraschenderweise zerfällt (6b) in Aceton bei 20°C glatt in CO₂ und Cycloheptadeca-octaen, das durch Säulenchromatographie (SiO₂, Pentan) und fraktionierende Kristallisation aus Pentan in eine kristalline und eine flüssige Fraktion aufgetrennt werden kann. Für *kristallines* C₁₇H₁₈ (Fp=126°C) schlagen wir die Struktur (7) vor. Laut Spektrenvergleich ist die *flüssige* Komponente identisch mit einem C₁₇H₁₈, das wir früher auf einem etwas anderen Wege erhalten hatten^[7] (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Daten der Verbindungen (7), flüssiges C₁₇H₁₈ und (8).

Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C]	¹ H-NMR, τ [ppm]	UV, λ [nm] (ε)
(7) [6]	≈32 [a]	126	2.5–3.5 (3H/m)	225 (16000)
	≈90 [b]		3.6–4.7 (13H/m)	260 (27000)
			7.1 (2H/pseudo-t, J=5Hz) [e]	276 (30000)
C ₁₇ H ₁₈ [6]	≈ 4 [a]	flüssig	4.0 (16H/m mit auslaufenden Flanken bis 2.0 und bis 4.9)	225 (14000)
	≈40 [c]		6.4–7.4 (2H/m) [e]	260 (26000)
				276 (28000)
				362 (3500) [g]
(8)	≈80 [d]		0.48 (10 äußere H/m)	295 (53000)
Gegenion			1.79 (H-6, H-13/t; J=9.5 Hz)	426 (36000)
Li ⁺			17.97 (5 innere H/m) [f]	447 (210000)
				580 (2400)
				616 (2500)
				673 (7700) [h]

[a] Bezogen auf eingesetztes (2b).

[b] Bezogen auf (8).

[c] Bezogen auf das Methylenaddukt von (1) [6].

[d] Bezogen auf eingesetztes (7).

[e] 60-MHz-Spektrum, in CS₂, mit TMS als innerem Standard.

[f] 100-MHz-Spektrum, in D₈-THF mit D₇-THF als innerem Standard; bei –70°C.

[g] In Äther.

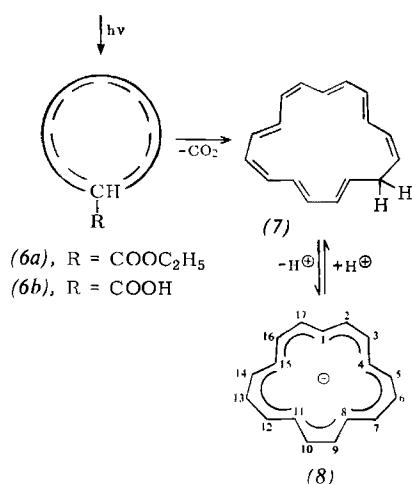
[h] In Äther bei –70°C.

(7) und flüssiges C₁₇H₁₈ geben bei der katalytischen Hydrierung Cycloheptadecan, Fp=63–65°C (64–65°C^[8]), NMR in CCl₄: τ=8.7 (s).

Bei der Behandlung von (7) (oder auch von flüssigem C₁₇H₁₈) in D₈-THF bei –78°C mit Basen, z. B. n-Butyllithium oder Methylolithium, entsteht – optisch erkennbar am Farbumschlag von rot nach dunkelgrün – glatt ein [17]Annulenyl-Anion. Das NMR-Spektrum (siehe Tabelle 2) steht mit (8) (C_{2v}-Symmetrie) in vollem Einklang. Bei der Einstrahlung auf das Signal um τ=0.48 vereinfacht sich das Triplet um τ=1.79 zu einem Singulett und die Bande um τ=17.97 zu drei Singulets mit den relativen Intensitäten von 2:2:1. Die Differenz der chemischen Verschiebungen von inneren (hohes Feld) und äußeren Protonen (tiefes Feld) beträgt ca. 17 ppm. Wir bezeichnen (8) daher als aromatisch. Bei der Hydrolyse wird (7) zurückgebildet.

Bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen (7) und Cyclopentadienyl-kalium in D₈-THF wird – laut NMR-Spektrum – das sich einstellende Gleichgewicht zu ca. 80% von (8) und Cyclopentadien beherrscht. Es bedarf jedoch eines Überschusses von KOH in D₈-THF, um die Entstehung von (8) aus (7) NMR-spektroskopisch noch sichtbar werden zu lassen. Die Acidität von (7) hat somit

(2a), (2b), (3b), (5b)



die gleiche Größenordnung wie die des Cyclopentadiens und des Wassers.

Die thermische Stabilität von (7) und (8) ist erwähnenswert. So bleiben (7) in Hexachlorbutadien und (8) [aus (7) mit n-Butyllithium] in D_8 -THF bei einstündigem Erhitzen auf 100°C praktisch unverändert^[19].

Eingegangen am 15. Januar 1973 [Z 786 a]

[1] Annulene. 18. Mitteilung. – 17. Mitteilung: G. Schröder, G. Heil, H. Rötteler u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 84, 474 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 426 (1972).

[2] T. J. Katz u. P. J. Garratt, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2852 (1963); 86, 5194 (1964); E. A. LaLancette u. R. E. Benson, ibid. 85, 2853 (1963).

[3] G. Boche, D. Martens u. W. Danzler, Angew. Chem. 81, 1003 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 984 (1969).

[4] a) J. Griffiths u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7518 (1969); b) E. Le Goff u. F. Sondheimer, Angew. Chem. 84, 996 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 926 (1972).

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

[6] Es liegen Molekulargewichte (massenspektroskopisch) und bei (2b), (3b), (5b) und (7) zufriedenstellende C, H-Analysenwerte vor.

[7] G. Schröder, G. Plinck u. J. F. M. Oth, Angew. Chem. 84, 472 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 424 (1972).

[8] L. Ruzicka, W. Brugger, M. Pfeiffer, H. Schinz u. M. Stoll, Helv. Chim. Acta 9, 499 (1926).

[9] Der Strukturvorschlag (7) basiert auf zwei Annahmen: a) die Protonierung von (8) verläuft mit minimalen strukturellen Veränderungen. b) Elektrocyclische Reaktionen in einem Hexatriensegment mit zentraler *cis*-Doppelbindung im Cycloheptadeca-octaen [in (7) sind zwei enthalten] dürfen – laut Modellbetrachtungen – nicht zu relativ spannungsarmen bi- oder polycyclischen Valenzisomeren führen. Die Annahme b) erklärt die thermische Stabilität von (7).

Ein [16]Annulendiyli-Dikation^{[1][**]}

Von Jean F. M. Oth, Donald M. Smith, Uwe Prange und Gerhard Schröder^[1]

Neutrale [4n]Annulene ($C_{4n}H_{4n}$, $n = 1, 2, 3$ usw.) lassen sich prinzipiell auf zwei Wegen in Spezies überführen, die der Hückel-Regel [$(4n \pm 2)\pi$ -Elektronen] gehorchen, nämlich a) unter Aufnahme (Reduktion) und b) unter Abgabe (Oxi-

[*] Prof. Dr. J. F. M. Oth und Dr. D. M. Smith
Organisch-chemisches Institut der ETH Zürich (Schweiz)

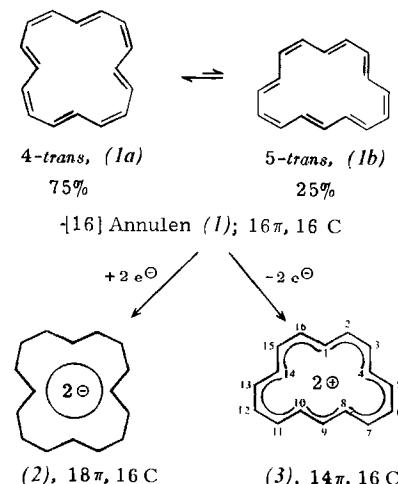
Dr. U. Prange und Prof. Dr. G. Schröder
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[**] Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG danken wir für das Cyclooctatetraen.

dation) von zwei Elektronen. Beispiele für Fall a) sind das [8]^[2], [12]^[3] und [16]Annulendiyli-Dianion (2)^[4]. Für den Fall b), d. h. Bildung eines Dikations aus einem [4n]Annulen, ist bislang noch kein Beispiel bekanntgeworden^[5].

Wir berichten über die überraschend einfache Synthese eines [16]Annulendiyli-Dikations (3) aus [16]Annulen (1)^[6].

Es war ursprünglich unsere Absicht, in Analogie zur Protonierung des Cyclooctatetraens, die zum Homotropylium-



Ion (4) führt^[7], durch Protonaddition an (1) zu einem Homo[15]annulenylkation (5) zu gelangen. Bei der Einwirkung von FSO_3H (oder FSO_3D) auf rotes (1) in SO_2/CD_2Cl_2 bei ca. $-80^\circ C$ – eine Reaktion, die von wechselnder Polymerenbildung begleitet wird – entsteht unter Farbumschlag von rot nach violett eine Spezies, deren 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (siehe Abb. 1) nur mit dem [16]Annulendiyli-Dikation (3) im Einklang stehen.

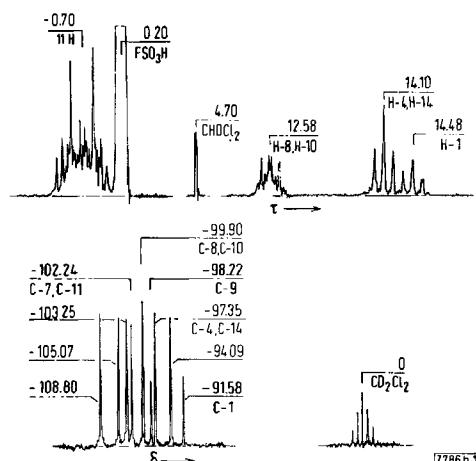


Abb. 1. Oben: 1H -NMR-Spektrum von (3) in $FSO_3H/CD_2Cl_2/SO_2$ bei $-25^\circ C$ und 100 MHz; unten: ^{13}C -NMR-Spektrum von (3) nach heteronuklearer Breitbandentkopplung in $FSO_3H/CD_2Cl_2/SO_2$ bei $-60^\circ C$ und 25 MHz. Innerer Standard: Methylenchlorid [8].

Die folgenden Argumente beweisen das Vorliegen des Dikations (3):

1. Weder im 1H - noch ^{13}C -NMR-Spektrum finden sich Signale, die einer Methylengruppe eines Homo[15]annulenyl-Kations [z. B. (5)] zugeordnet werden können. Zur näheren Information wurde das ^{13}C -NMR-Spektrum von (4) (siehe Abb. 2) gemessen. Das Signal des Methylenkohlenstoffs erscheint bei $\delta + 12.20$ ppm.