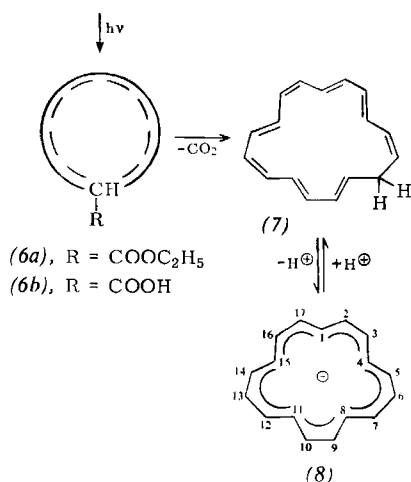


(2a), (2b), (3b), (5b)



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<sub>8</sub>-THF bei einstündigem Erhitzen auf 100°C praktisch unverändert<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 15. Januar 1973 [Z 786 a]

[1] Annulene, 18. Mitteilung. – 17. Mitteilung: G. Schröder, G. Heil, H. Röttle 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. Danzer, 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. Plinke 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]Annulendiyl-Dikation<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Jean F. M. Oth, Donald M. Smith, Uwe Prange und Gerhard Schröder<sup>[\*]</sup>

Neutrale [4n]Annulene (C<sub>4n</sub>H<sub>4n</sub>, n = 1, 2, 3 usw.) lassen sich prinzipiell auf zwei Wegen in Spezies überführen, die der Hückel-Regel [(4n ± 2)π-Elektronen] gehorchen, nämlich a) unter Aufnahme (Reduktion) und b) unter Abgabe (Oxi-

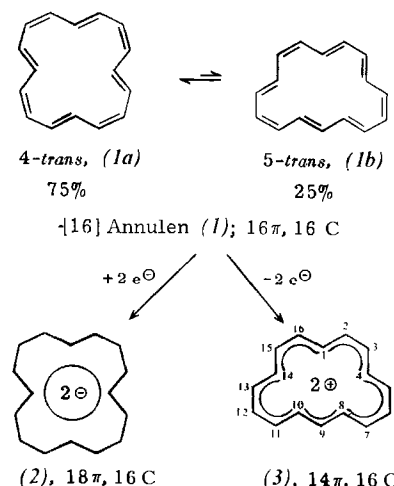
[\*] Prof. Dr. J. F. M. Oth und Dr. D. M. Smith  
Organisch-chemisches Institut der ETH Zürich (Schweiz)  
Dr. U. Prange und Prof. Dr. G. Schröder  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

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

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

Wir berichten über die überraschend einfache Synthese eines [16]Annulendiyl-Dikations (3) aus [16]Annulene (1)<sup>[6]</sup>.

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



Ion (4) führt<sup>[7]</sup>, durch Protonaddition an (1) zu einem Homo[15]annulenylykation (5) zu gelangen. Bei der Einwirkung von FSO<sub>3</sub>H (oder FSO<sub>3</sub>D) auf rotes (1) in SO<sub>2</sub>/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei ca. -80°C – eine Reaktion, die von wechselnder Polymerenbildung begleitet wird – entsteht unter Farbumschlag von rot nach violett eine Spezies, deren <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (siehe Abb. 1) nur mit dem [16]Annulendiyl-Dikation (3) im Einklang stehen.

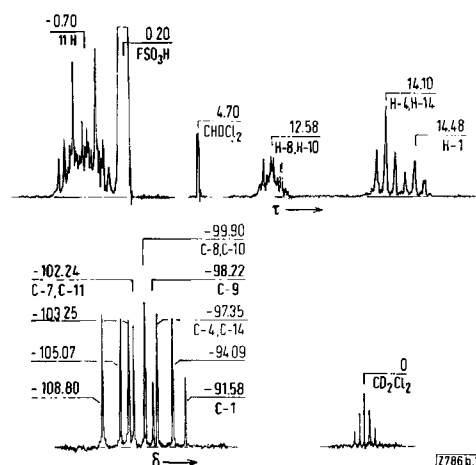


Abb. 1. Oben: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (3) in FSO<sub>3</sub>H/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> bei -25°C und 100 MHz; unten: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von (3) nach heteronuclearer Breitbandkopplung in FSO<sub>3</sub>H/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> bei -60°C und 25 MHz. Innerer Standard: Methylenchlorid [8].

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

1. Weder im <sup>1</sup>H- noch <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum finden sich Signale, die einer Methylengruppe eines Homo[15]annulenylyl-Kations [z. B. (5)] zugeordnet werden können. Zur näheren Information wurde das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von (4) (siehe Abb. 2) gemessen. Das Signal des Methylenchlorids erscheint bei δ + 12.20 ppm.

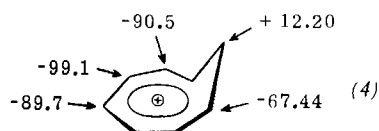


Abb. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von (4) in  $\text{FSO}_3\text{H}/\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{SO}_2$  bei  $-60^\circ\text{C}$  und 25 MHz. Innerer Standard  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  [8]. Angegeben sind  $\delta$ -Werte.

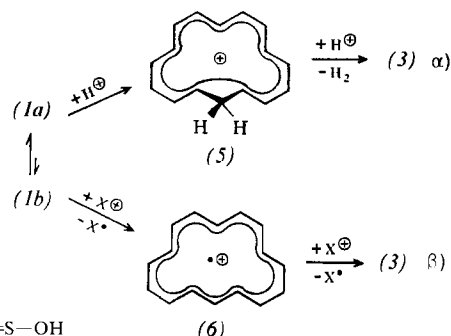
2. Laut dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum induziert das Magnetfeld in (3) einen diamagnetischen Ringstrom: Fünf innere Protonen erscheinen bei hohem, elf äußere bei tiefem Feld. Die beiden Triplets bei  $\tau=14.10$  (2H) und 14.48 (1H) ( $J=12.5$  Hz), die wir den Protonen H-4/H-14 bzw. H-1 zuordnen, beweisen ebenfalls ein System mit cyclisch delokalisierten  $\pi$ -Bindungen. Das komplexe Triplett bei  $\tau=12.58$  (2H) ist der X-Teil eines AA'BXX'-Systems. Im übrigen vereinfachen sich die Signale der inneren Protonen zu drei Singulets bei der Einstrahlung auf die Absorptionsbande um  $\tau=-0.70$ .

3. Der Schwerpunkt der neun  $^{13}\text{C}$ -Absorptionssignale von (3) liegt um  $\delta=-100.7$  ppm (mit  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  als Standard oder bei  $\delta=-24.7$  ppm mit Benzol als Standard). Dieser Wert fällt genau auf die Gerade, die man erhält, wenn man die gefundenen  $^{13}\text{C}$ -Signale von monocyclischen neutralen oder geladenen Aromaten gegen die jeweiligen  $\pi$ -Elektronendichten pro C-Atom aufträgt<sup>[9]</sup>.

4. Die relative Intensität der  $^{13}\text{C}$ -Signale (2:2:2:2:1:2:2:1) beweist eine Struktur mit  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie. Die Zuordnung einzelner  $^{13}\text{C}$ -Signale (Abb. 1) wurde durch selektive  $^1\text{H}$ -Entkopplungsexperimente erhalten.

Für die Entstehung von (3) aus (1) unter den angegebenen Bedingungen können wenigstens zwei Möglichkeiten diskutiert werden<sup>[10]</sup>. Nach  $\alpha$ ) entsteht primär ein Homo[15]-annulenylium-Kation (5). Anschließende Protonierung einer C—H-Bindung der Methylengruppe bringt unter  $\text{H}_2$ -Abspaltung (3) hervor. Gemäß  $\beta$ ) wirkt das Proton oder die konjugate Säure des Schwefeldioxids ( $\text{OSOH}^+$ ) als Oxi-

dationsmittel. Das Radikalkation (6) ist demnach eine Zwischenstufe. Nach  $\alpha$ ) bildet sich molekularer, nach  $\beta$ ) ( $\text{X}=\text{H}$ ) elementarer Wasserstoff. Trotz sorgfältiger Suche konnte kein Wasserstoffgas bei der Darstellung von (3) nachgewiesen werden.



$\text{X}=\text{H}$  oder  $\text{O}=\text{S}-\text{OH}$

Versuche, (3) mit  $\text{NaOAc}/\text{CH}_3\text{OH}$  abzufangen, führten bislang nur zu nicht definierbaren, polymeren Folgeprodukten.

Wir planen, (1) mit schwächeren Säuren und in anderen Lösungsmitteln in (5) zu überführen sowie (1) elektrochemisch zu oxidieren.

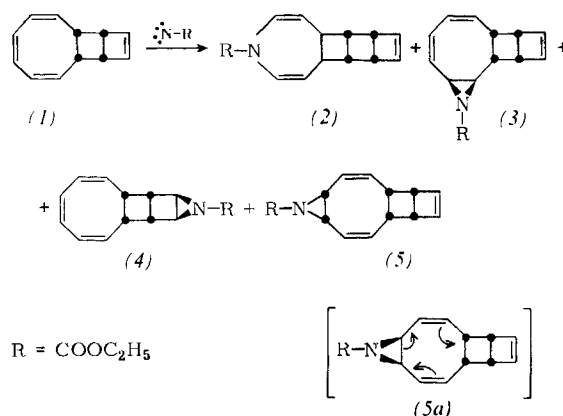
Eingegangen am 15. Januar 1973 [Z 786 b]

## Ein Aza[13]annulen<sup>[11][\*\*]</sup>

Von Gerhard Schröder, Günter Frank und Jean F. M. Oth<sup>[\*]</sup>

Isoelektronisch mit dem aromatischen [14]Annulen<sup>[2]</sup> sind Oxa- und Aza[13]annulene. Sie zählen zur Gruppe der höhergliedrigen Heteroannulene ( $\text{C}_n\text{H}_n\text{X}$ , z. B.  $n=8$ ,  $\text{X}=\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{R}^{[3]}$ ,  $n=16$ ,  $\text{X}=\text{O}$ ,  $\text{N}-\text{R}^{[4]}$ ). Diese Verbindungsklasse wird seit einigen Jahren aus mehreren Gründen (z. B.  $\pi$ -Elektronenstruktur, intramolekulare Umlagerungsreaktionen) untersucht<sup>[3-5]</sup>. Wir berichten über Synthese und Eigenschaften eines *N*-Äthoxycarbonyl-aza[13]annulens (8).

Der tricyclische Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$  (1)<sup>[6]</sup> reagiert in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $10-20^\circ\text{C}$  mit *N*-Äthoxycarbonylnitren (aus *N*-*p*-Nitrobenzolsulfonyloxurethan und Triäthylamin<sup>[7]</sup>) zu den Addukten (2)–(5), die durch mehrmalige



[\*] Prof. Dr. G. Schröder und Dipl.-Chem. G. Frank  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee  
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.

[1] Annulene, 19. Mitteilung. – 18. Mitteilung: G. Schröder, G. Plinke, D. M. Smith u. J. F. M. Oth. Angew. Chem. 85, 350 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 4 (1973).

[2] T. J. Katz, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3785 (1960); T. Schaefer u. W. G. Schneider, Can. J. Chem. 41, 966 (1963).

[3] J. F. M. Oth u. G. Schröder, J. Chem. Soc. B 1971, 904.

[4] J. F. M. Oth, G. Anthoine u. J.-M. Gilles, Tetrahedron Lett. 1968, 6265; J. F. M. Oth, H. Baumann, J.-M. Gilles u. G. Schröder, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3498 (1972).

[5] Von den Annulendiyl-Dikationen ist bislang nur das Tetramethyl-derivat des Cyclobutadiendiyl-Dikations bekanntgeworden. Es wurde bei der Umsetzung von 3,4-Dichlor-1,2,3,4-tetramethyl-cyclobuten mit  $\text{SbF}_5$  in  $\text{SO}_2$  oder  $\text{SO}_2\text{ClF}$  erhalten: G. A. Olah, J. M. Bollinger u. A. M. White, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3667 (1969).

[6] a) G. Schröder u. J. F. M. Oth, Tetrahedron Lett. 1966, 4083; J. F. M. Oth u. J.-M. Gilles, ibid. 1968, 6259; b) in Lösung liegt ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der 4-*trans*- (1a), 75% und 5-*trans*-Konfiguration (1b), 25% von (1) vor [6a].

[7] J. L. v. Rosenberg, J. E. Mahler u. R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2842 (1962); S. Winstein, H. D. Kaesz, C. Kreiter u. E. C. Friedrich, ibid. 87, 3267 (1965).

[8]  $\delta$  ist folgendermaßen definiert:  $\delta = 10^6 \cdot (\nu_0 - \nu)/\nu_0$ ;  $\nu_0$  = Resonanzfrequenz des Standards;  $\nu$  = Resonanzfrequenz des beobachteten Signals bei gleicher Feldstärke  $H_0$ : J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance. McGraw Hill, New York 1959.

[9] H. Spiesscke u. W. G. Schneider, Tetrahedron Lett. 1961, 468.

[10] a) Es ist schon länger bekannt, daß polykondensierte Aromaten mit starken Säuren, u. a. auch Supersäuren, über Radikalkationen zu Dikationen oxidiert werden: D. M. Brouwer u. J. A. van Doorn, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 91, 1110 (1972), dort weitere Lit.; b) Heptafulvalen läßt sich zum Diropylium-Ion oxidieren: H. Volz u. M. Volz-de Leca, Liebigs Ann. Chem. 750, 136 (1971), dort weitere Lit.