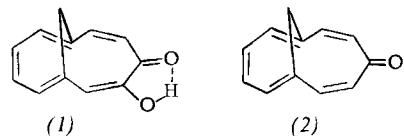


## Kristallstruktur von 2-Hydroxy-4,9-methano[11]annulenon (1)

Von D. W. J. Cruickshank, G. Filippini und O. S. Mills<sup>\*\*</sup>

Kürzlich gelangen die Synthesen mehrerer  $10\pi$ -Elektronen-Analoga von Tropon<sup>[1]</sup> und Tropolon<sup>[2]</sup> sowie die Röntgen-Strukturanalyse zweier [11]Annulenone<sup>[3, 4]</sup>. Hier teilen wir die wichtigsten Strukturdaten eines Hydroxyannulenos – 2-Hydroxy-4,9-methano[11]annulenon (1)<sup>[2]</sup><sup>[\*\*]</sup> – mit. (1) kristallisiert triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , mit  $a = 8.448$ ,  $b = 8.184$ ,  $c = 7.803$  Å;  $\alpha = 110.10$ ,  $\beta = 69.09$ ,  $\gamma = 92.38^\circ$ . Es wurden 1639 von einem computer-gesteuerten Einkristall-Diffraktometer gemessene Reflexe ausgewertet; die Struktur wurde nach direkten Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bis  $R = 6.0\%$  verfeinert.



Vorab sei bemerkt, daß Tropon als nahezu planares Molekül (leicht wannenförmig) mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen vorliegt<sup>[5]</sup>, daß seine Derivate<sup>[6]</sup> ähnlich gebaut sind und daß Tropolon sowie substituierte Tropolone ebenfalls alternierende Bindungslängen aufzuweisen scheinen<sup>[7]</sup>.

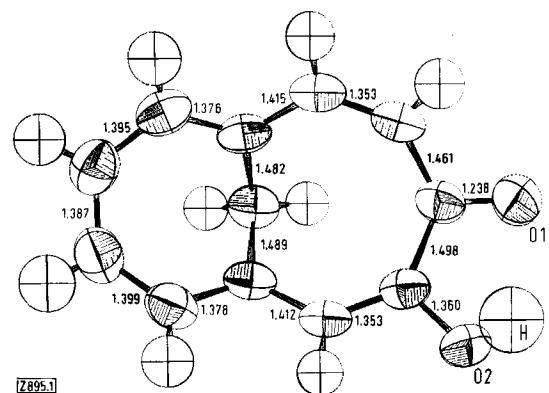


Abb. 1. Kristallstruktur von 2-Hydroxy-4,9-methano[11]annulenon (1).

Wie wir fanden (Abb. 1), zeigt (1) sowohl alternierende Bindungslängen als auch delokalisierte Doppelbindungen: Der achtgliedrige Ring, der die  $\alpha$ -Hydroxyketon-Gruppierung enthält, hat zwei formale Doppelbindungen, deren (unabhängige) Längen 1.353 Å betragen. Das ist nur wenig mehr als der Standardwert für eine isolierte Doppelbindung<sup>[8]</sup>.

Die C—C-Bindungen im Cycloheptatrienring – abgesehen von denen der Methylenbrücke – variieren dagegen in ihrer Länge nur zwischen 1.376 und 1.399 Å. Demnach weist dieser Ring eine beträchtliche Delokalisierung auf – stärker als in 4,9-Methano[11]annulenon (2) (1.366–

1.422 Å), 1,6-Methano[10]annulen-2-carbonsäure (1.378–1.426 Å)<sup>[9]</sup> und sogar in Cycloheptatrien (1.356–1.446 Å)<sup>[10]</sup> oder seinen Derivaten (z. B. 1.35–1.45 Å)<sup>[11]</sup>.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von (1)<sup>[2]</sup> sind mit unseren Ergebnissen in Einklang. Das Multiplett ( $\tau = 2.5$ –3.2 ppm) erscheint in einem ähnlichen Bereich wie dasjenige von 1,6-Methano[10]annulen<sup>[12]</sup>, das einem delokalisierten System entspricht (Bindungslängen s.<sup>[9]</sup>), während bei Cycloheptatrien Werte von  $\tau = 3.4$ –3.9 ppm auftreten. Bei solcher Delokalisierung kann ein ausgeprägter Ringstrom erwartet werden und folglich eine unterschiedliche Absorption des *syn*- und des *anti*-Protons der Methylengruppe. Die beobachtete Differenz von 0.7 ppm muß auf dem entschirmenden Effekt des Ringstroms auf das eine Proton und der CO-Gruppe auf das andere Proton beruhen. Wenn man jedoch die Spektren von (1) und von (2) vergleicht, muß die unterschiedliche Molekülform berücksichtigt werden; (1) ist flacher als (2), wahrscheinlich weil seine Wasserstoffbrücke im Gegensatz zu der in kristallinem Tropolon<sup>[7]</sup> [und folglich in (2)] intramolekular ist. Bei dieser Formänderung wird der transannulare Abstand vom *anti*-Methylen-Proton zum Carbonyl-Kohlenstoffatom von 2.46 Å in (2) auf 2.64 Å in (1) vergrößert.

In der vorliegenden Analyse haben wir die Lagen aller Wasserstoffatome bestimmt und zufriedenstellend verfeinert. Diese direkten Beobachtungen bestätigen, daß die Hydroxygruppe sich an C-2 befindet, was ebenso aus der Lage der Doppelbindungen hervorgeht<sup>[2]</sup>.

Die annähernde Spiegelsymmetrie der Gesamtstruktur wird nur durch die Hydroxygruppe gestört. Die C—O-Abstände in der Carbonyl- und der Hydroxygruppe haben die üblichen Werte.

Eingegangen am 16. Juli 1973 [Z 895]

- [1] W. Grimme, J. Reisdorff, W. Jünemann u. E. Vogel, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6335 (1970).
- [2] J. Reisdorff u. E. Vogel, Angew. Chem. 84, 208 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 218 (1972).
- [3] D. W. Hudson u. O. S. Mills, Chem. Commun. 1971, 153.
- [4] R. L. Beddoes u. O. S. Mills, Isr. J. Chem. 10, 485 (1972).
- [5] M. J. Barrow, O. S. Mills u. G. Filippini, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 66; M. Ogasawara, T. Iijima u. M. Kimura, Bull. Chem. Soc. Jap. 45, 3277 (1972).
- [6] T. Hata, H. Shimanouchi u. Y. Sasada, Tetrahedron Lett. 1969, 753; D. W. J. Cruickshank, G. Filippini u. O. S. Mills, J. C. S. Chem. Commun. 1972, 101; K. Ibata, T. Hata, H. Shimanouchi u. Y. Sasada, ibid. 1972, 339; D. J. Watkin u. T. A. Hamor, J. Chem. Soc. B 1971, 2167; K. Ibata, H. Shimanouchi u. Y. Sasada, Chem. Lett. Jap. 1973, 269.
- [7] S. Ito, Y. Fukazawa u. Y. Iitaka, Tetrahedron Lett. 1972, 741, 745; H. Shimanouchi u. Y. Sasada, ibid. 1970, 2421; Acta Crystallogr. B 29, 81 (1973).
- [8] Chem. Soc. (London), Spec. Publ. No. 18 (1965).
- [9] M. Dobler u. J. D. Dunitz, Helv. Chim. Acta 48, 1429 (1965).
- [10] M. Traetteberg, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4265 (1964).
- [11] R. E. Davis u. A. Tulinsky, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4583 (1966).
- [12] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964).

## Trijodgerman<sup>[\*\*]</sup>

Von Friedrich Höfler und Ernst Brandstätter<sup>[\*]</sup>

Aus der Reihe der Trihalogengermane waren bisher nur  $\text{HGeCl}_3$  und  $\text{HGeBr}_3$  bekannt; sie neigen zu Zersetzung

[\*] Doz. Dr. F. Höfler und Dipl.-Ing. E. Brandstätter  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
A-8010 Graz, Stremayrgasse 16 (Österreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, unterstützt.

[\*] Prof. Dr. D. W. J. Cruickshank  
Department of Chemistry, University of  
Manchester, Institute of Science and Technology  
Manchester (England)  
Dr. G. Filippini  
z. Z. Istituto di Chimica Fisica, Università di Milano (Italien)  
Prof. Dr. O. S. Mills  
Department of Chemistry, University of Manchester  
Manchester M 13 9 PL (England)  
[\*\*] Wir danken Prof. E. Vogel für (1)-Kristalle.