

Abb. 1. Gemittelte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von (1) mit den Streuwerten der letzten Dezimalstelle in Klammern (Standardabweichungen: 0.002 Å bzw. 0.1°). An den Pfeilspitzen stehen jeweils die gemittelten Absolutwerte der Torsionswinkel [°] [4].

0.02–0.06 Å an den entsprechenden Bindungen gefunden^[7]. Die Entscheidung zwischen der Formelschreibweise (1) und (2) fällt somit eindeutig zugunsten der ersteren aus. Die Ergebnisse einer Differenzelektronendichte-Berechnung mit $F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}$ deuten auf das Vorliegen von gebogenen Bindungen im Vierring hin.

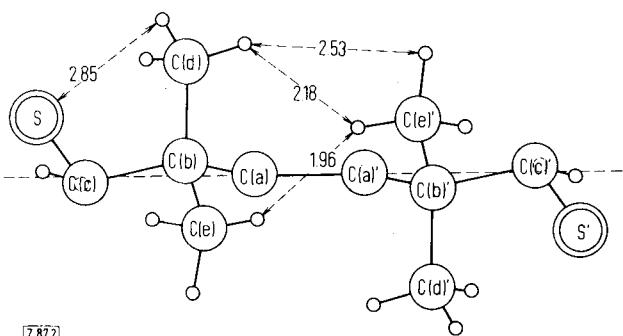


Abb. 2. Konformation von (1) mit Blick auf die lange Kante des Cyclobutadiens. Die H...H-Kontakte (Å) sind gestrichelt eingetragen.

Die direkt am Cyclobutadienring gebundenen C(b)-Atome weichen um 0.19 Å von dessen Ebene ab, und zwar C(b1) und C(b2) nach der einen und C(b1)' und C(b2)' nach der anderen Richtung, so daß sich eine stufensförmige Konformation ergibt (siehe Abb. 2). Die Atome C(b)—C(a)—C(a)—C(b) innerhalb eines Siebenringes liegen praktisch in einer Ebene, welche zur Cyclobutadienebene um 10.6° geneigt ist. Eine transanulare Wechselwirkung zwischen den MOs der einsamen Elektronenpaare am Schwefel und den π-Elektronen der C(a)=C(a)-Bindung im Thiacycloheptenring von (1) ist nicht anzunehmen ($S \cdots C = 3.34 \text{ Å}$), da auch im 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin mit analoger Konformation^[8], aber kürzeren Kontaktten ($S \cdots C_{\text{sp}} = 2.94 \text{ Å}$) kein entsprechender Einfluß festgestellt werden konnte^[9].

Eingegangen am 19. Juli 1974,
in gekürzter Form am 19. August 1974 [Z 87]

CAS-Registry-Nummern:
(1): 40219-42-9.

[1] Übersicht: G. Maier, Angew. Chem. 86, 491 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 425 (1974).

[2] H. Kimling u. A. Krebs, Angew. Chem. 84, 952 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 932 (1972).

[3] Wir danken G. Ranaldi u. Prof. A. Krebs für die Bereitstellung der Kristalle.

[4] Abb. 1 wurde mit dem Programm ORTEP von C. K. Johnson, Report ORNL-3798, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1965) ausgeführt. Die Schwingellsippe der C- und S-Atome wurden für 50°,

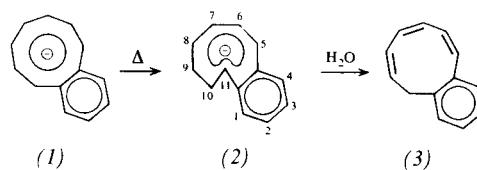
Wahrscheinlichkeit gezeichnet, der Radius der H-Atome wurde auf 0.08 Å festgelegt.

- [5] Zusammenstellung: D. Seebach in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1971, Bd. IV/4, S. 11, Tabelle 4.
- [6] A. Skancke, Acta Chem. Scand. 22, 3239 (1968).
- [7] G. J. Visser u. A. Vos, Acta Crystallogr. B 27, 1802 (1971).
- [8] J. Haase u. A. Krebs, Z. Naturforsch. 27a, 624 (1972).
- [9] H. Schmidt, A. Schweig u. A. Krebs, Tetrahedron Lett. 1974, 1471; G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig u. A. Krebs, Angew. Chem., im Druck.

Das *trans*-Benzocyclononetraenyl-Anion^[**]

Von A. G. Anastassiou und E. Reichmanis^[*]

Das Benzocyclononetraenyl-Anion (1) wurde kürzlich in unserem Laboratorium dargestellt; laut NMR-Spektrum ist es stark diatrop^[11]. Trotz des offenkundig aromatischen Charakters ist das Molekül (1) aber thermisch labil; beim längeren Stehen bei Raumtemperatur isomerisiert es glatt. Wir berichten hier über unsere Erfahrungen.



Beim Erwärmen in flüssigem Ammoniak auf 56°C isomerisiert (1) mit $k = (2.56 + 0.22) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($\Delta G^\ddagger = 26.2 \text{ kcal/mol}$) zu einem einzigen Produkt, das durch sorgfältige Analyse seines NMR-Spektrums^[2] als das *trans*-Benzocyclononetraenyl-Anion (2) charakterisiert werden konnte. Schlüssel-Signal ist das Dublett bei $\tau = 12.35$ ($J = 16.0 \text{ Hz}$). Es beweist die Anwesenheit eines stark abgeschirmten „inneren“ Protons, das an einer *trans*-Bindung haftet und der Verknüpfungsstelle der Ringe benachbart ist. Das restliche Spektrum steht ebenfalls im Einklang mit Struktur (2). Wir weisen besonders darauf hin, daß die Kopplungskonstanten für die mit der *trans*-Funktion direkt verknüpfte C—H-Bindung verhältnismäßig klein sind ($J_{9,10} = 5.0 \text{ Hz}$ und $J_{9,8} = 8.5 \text{ Hz}$); die Werte spiegeln die Verminderung der effektiven Ringgröße aufgrund der *trans*-Bindung wider. Im Gegensatz dazu zeigen im Spektrum der analogen all-*cis*-Verbindung (1) alle Protonen des neungliedrigen Ringes die gleiche große Kopplungskonstante ($J = 12 \text{ Hz}$)^[3], deren Größenordnung offensichtlich auf die großen Winkel hindeutet, welche man in einem planaren all-*cis*-Ring mit neun Gliedern erwartet.

Chemisch erwies sich (2) aufgrund seiner Umwandlung zu SH-Benzocyclononetraen (3) in Gegenwart von feuchtem Äther als ein Benzocyclononetraenyl-Anion. (3) entsteht als einziges Benzocyclononetraen (>90%) aus (2), unabhängig davon, ob die Reaktion unter den Bedingungen der thermodynamischen oder der kinetischen Kontrolle abgebrochen wurde. Sehr wahrscheinlich führt die hohe Regioselektivität dieser Protonierung vor allem vom Bestreben des Moleküls her, sich von der durch die *trans*-Bindung verursachten Spannung zu befreien.

Es erhebt sich nun die Frage, aus welchen Gründen das Anion (1) überhaupt *cis*→*trans*-isomerisiert. Diese Umwandlung ist

[*] Prof. Dr. A. G. Anastassiou und E. Reichmanis
Department of Chemistry, Syracuse University,
Syracuse, New York 13210 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (GP-38553 X) und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund unterstützt. – Wir danken Herrn L. McCandless für die Aufnahme des 100 MHz-Spektrums.

auf den ersten Blick um so verwirrender, als in der Stammverbindung, dem Cyclononatetraenyl-Anion, bekanntlich beim Erwärmen auf Raumtemperatur der umgekehrte Prozeß abläuft, d. h. die *trans*→*cis*-Isomerisierung^[4]. Bei näherer Betrachtung läßt sich die Isomerisierung von (1) zu (2) erklären. Anders als die Stammverbindung hat (1) unter zwei *peri*-H-H-Wechselwirkungen an der Verknüpfungsstelle der Ringe zu leiden; die Wechselwirkungen sollten für ein Molekül dieser Größe^[5] recht beträchtlich sein und vielleicht sogar die Aufrechterhaltung der Planarität unmöglich machen. Offensichtlich kann sich das Molekül von den sterischen Zwängen aufgrund der *peri*-Wechselwirkung auf zwei Wegen befreien: 1. es kann sich verzerrten und dadurch die H-H-Abstoßung in beiden Fällen teilweise aufheben, oder 2. es kann an einer Doppelbindung, die eines der *peri*-H-Atome trägt, *cis*→*trans*-Isomerisieren und dadurch die H-H-Abstoßung in einem Fall vollständig aufheben, während sie im anderen Fall nicht verändert wird. Wie durchaus zu erwarten, bevorzugt das

Molekül die zweite Alternative, da es nur so seine Planarität und damit seine Aromatizität beibehalten kann.

Eingegangen am 15. Juli 1974 [Z 78]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52760-64-2 (2): 52760-65-3

[1] A. G. Anastassiou u. R. C. Griffith, J. Amer. Chem. Soc. 96, 611 (1974).

[2] 100 MHz-Spektrum in NH₃ bei -25°C: interner Standard: Trimethylamin, τ = 1.85 (m, 1 Benzol-H), 2.01 (m, 1 Benzol-H), 2.18 (dd, H¹⁰, J_{10,9} = 5.0 Hz, J_{10,11} = 16.0 Hz), 2.7-3.1 (m, H⁵, H⁹, 2 Benzol-H); 3.12 (dd, H⁸, J_{8,7} = 11.5 Hz, J_{8,9} = 8.5 Hz), 3.56 (dd, H⁹, J_{9,8} = 8.5 Hz, J_{9,10} = 5.0 Hz), 3.75 (dd, H⁷, J_{7,6} = 9.0 Hz, J_{7,8} = 11.5 Hz), 12.35 (d, H¹¹, J_{11,10} = 16.0 Hz).

[3] Diese Kopplungskonstanten wurden dem 220 MHz-Spektrum entnommen. Wir danken Prof. S. W. Staley für diese Information.

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

[5] Zwischen vicinalen Protonen eines planaren neungliedrigen Ringes wird eine signifikante Wechselwirkung erwartet: H. E. Simmons u. J. K. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3222 (1964).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

aufgefaßt werden, die in Gegenwart von Basen (B-) z. B. zum Bicyclus (3) führt. [Carbanion Additions and Cyclisations Involving Anionic σ Complexes. Meta Bridging Reactions of Aromatics. Accounts Chem. Res. 7, 181-188 (1974); 63 Zitate]

[Rd 728 -L]

Den biochemischen Eigenschaften der Mikrotubuli ist ein Aufsatz von J. Bryan gewidmet. Diese Zellorganellen der Eukaryonten, deren gemeinsam mit den Mikrofilamenten ausgeübte Funktion Bewegung im weitesten Sinne ist, enthalten Tubulin, ein globuläres Protein. Dieses setzt sich aus zwei chemisch verschiedenen Protomeren, dem α- und dem β-Tubulin, zusammen. Beide Protomere sind während der Evolution in ihrer chemischen Zusammensetzung und infolgedessen auch in ihren physikalischen Eigenschaften bemerkenswert konservativ geblieben. Das dürfte eine Folge sterischer Notwendigkeiten sein. Aus dem αβ-Heterodimeren läßt sich eine Struktur höherer Ordnung aufbauen, die als Modell der Mikrotubuli dienen kann. [Biochemical Properties of Microtubules. Fed. Proc. 33, 152-157 (1974); 77 Zitate]

[Rd 733 -R]

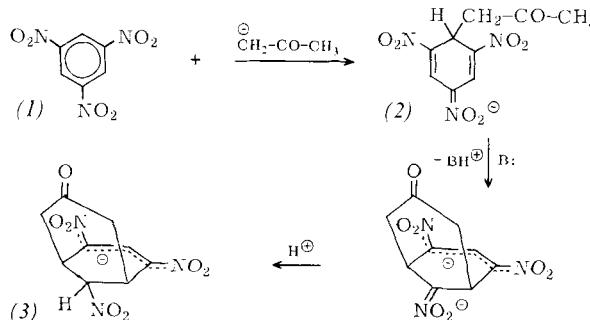
Mit anionischen σ-Komplexen (2) befaßt sich M. J. Strauss. Die Komplexe bilden sich durch Addition von Carbanionen an Elektronenmangel-Arene (1); es sind auch Mehrfach-Additionen beobachtet worden. Als intramolekulares Analogon dieser Reaktion kann die Cyclisierung unter *m*-Überbrückung

Über die Aggregation von Molekülen mit Alkylketten in Lösung berichtet G. W. Brady. Röntgen-Streuungsmessungen an 1-Jodalkanen ergaben, daß in Dekalin als Lösungsmittel sphärische Aggregate gebildet werden. Dies ist in Lösungsmitteln mit Alkylketten nicht der Fall. Speziell untersucht wurde die Aggregation in Dekalin-Lösungen, die Mischungen von Molekülen mit der Kettenlänge C_m und C_n enthielten, wobei m+n=22. Die Moleküle ordnen sich zu sphärischen Gebilden, bei denen die Jodatome nach außen und die Alkylketten nach innen weisen. Auch bei den beigemischten Molekülen mit kürzeren Ketten nehmen die Jodatome Positionen an der Peripherie ein. [On the Aggregation of Dissolved Alkane Chain Molecules. Accounts Chem. Res. 7, 174-180 (1974); 17 Zitate]

[Rd 727 -L]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)



δ-Ketocarbonsäureester erhält man in guter Ausbeute aus einem α,β -ungesättigten Carbonsäureester, wie Acrylsäurealkylester, und einem Keton, welches zumindest ein α -ständiges Wasserstoffatom enthält, z. B. Aceton oder Cyclohexanon, wenn man die Addition durch ein primäres Amin oder durch eine Schiffsche Base katalysiert und dem Reaktionsgemisch zugleich eine kleine Menge einer sauren Verbindung, z. B. Benzoësäure, zusetzt. [DOS 2355859: Stamcarbon B. V., Geleen (Niederlande)]

[PR 229 -D]