

das Produkt wie (10a). Umkristallisieren aus Ethanol ergibt 6.1 g (63 %) hellbraune Kristalle, $F_p = 142^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 27. Juni 1977 [Z 775]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 63428-75-1 / (1b): 63428-74-0 / (2a): 63428-73-9 / (2b): 63428-72-8 / (4a): 63466-39-7 / (4b): 63428-71-7 / (5a): 63428-70-6 / (5b): 63428-69-3 / (6): 14782-94-6 / (7a): 63428-68-2 / (7b): 63428-67-1 / (8a): 63428-66-0 / (8b): 63428-65-9 / (10a): 63428-64-8 / (11a): 55451-30-4 / $\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$: 12152-20-4.

- [1] Vgl. I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer, K. Offermann, *Angew. Chem.* 77, 492 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 472 (1965).
- [2] W. P. Fehlhammer, A. Mayr, *Angew. Chem.* 87, 776 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 757 (1975).
- [3] a) W. P. Fehlhammer, A. Mayr, unveröffentlicht; b) R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* 5, 335 (1972).
- [4] Die Abspaltung von S^{2-} aus Isothiocyanat-Addukten von Carbonylmetall-Ionen verläuft besonders glatt: W. P. Fehlhammer, A. Mayr, unveröffentlicht.
- [5] H. Ulrich, A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* 78, 761 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5, 704 (1966).
- [6] J. Miller, A. L. Balch, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4613 (1971).
- [7] T. Sawai, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* 80, 91 (1974).
- [8] S. D. Robinson, A. Sahajpal, *J. Organomet. Chem.* 117, C111 (1976). – Die Insertion von Dimethylcarbodiimid in die Metall-Wasserstoff-Bindung von $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ führt jedoch zum Bis(methylamino)carben-Komplex: K. Öfele, persönliche Mitteilung; vgl. auch K. Öfele, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* 105, 529 (1972).
- [9] J. E. Ellis, E. A. Flom, *J. Organomet. Chem.* 99, 263 (1975).

Ein Olefin mit ungewöhnlich großen C—C=C-Winkeln^[**]

Von Otto Ermer^[*]

Die experimentelle Prüfung des Geltungsbereichs der Potentialfunktionen von Kraftfeldrechnungen^[1] erfordert die Untersuchung möglichst stark gespannter Moleküle. Über Ergebnisse anhand der Kristallstrukturanalyse des 2,2,5,5-Tetra-

methyl-7,8;9,10-dibenzobicyclo[4.2.2]deca-3,7,9-triens (1) [Abb. 1a, b], einer Verbindung mit hoher Winkelspannung, wird hier berichtet.

Berechnungen haben für das unsubstituierte all-*cis*-Bicyclo[4.2.2]deca-3,7,9-trien ungewöhnlich große C—C=C-Winkel von $137,8^\circ$ an der Doppelbindung C(3)—C(4) ergeben^[2]. Für das 2,2,5,5-Tetramethylderivat (2) [Abb. 1c] errechnet sich ein noch etwas höherer Wert von $138,9^\circ$, der den zugehörigen Referenzwinkel von $122,3^\circ$ um $16,6^\circ$ übersteigt. Die berechneten günstigsten Konformationen dieser beiden Olefine besitzen C_{2v} -Symmetrie und nicht etwa C_s -Symmetrie entsprechend einer Konformation (3) [Abb. 1d], wie man dies aus der Betrachtung von Dreiding-Modellen folgern könnte.

Die Kristallstrukturanalyse des Dibenzoderivats (1) zur Überprüfung der Resultate unserer Kraftfeldrechnungen ist von allgemeinerem Interesse, weil sowohl unser Kraftfeld als auch die Kraftfelder anderer Autoren quadratische Winkeldeformationspotentiale ohne Anharmonizitätskorrekturen enthalten^[1], deren Verwendbarkeit zur Beschreibung so großer Winkeldeformationen wie im vorliegenden Fall fraglich ist. Der für den Vergleich von Meß- und Rechenresultaten störende Einfluß der beiden Benzolringe in (1) spielt keine wesentliche Rolle (siehe unten).

Kristalldaten von (1)^[3]: $a = 9.132(5)$, $b = 9.360(5)$, $c = 12.914(6)$ Å; $\alpha = 112.02(3)$, $\beta = 91.17(3)$, $\gamma = 122.32(3)^\circ$; Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$; $Z = 2$. Insgesamt wurden 2997 unabhängige Reflexintensitäten auf einem Nonius-Dreikreisdiffraktometer gemessen ($0.098 \text{ Å}^{-1} < \sin \theta / \lambda < 0.617 \text{ Å}^{-1}$; Graphit-Monochromator, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ Å}$). Ein Strukturmodell wurde durch Deutung einer geschärften Patterson-Funktion des Kristalls ermittelt. Für die Verfeinerung der Kohlenstoffatome (anisotrope Temperaturfaktoren) wurden die 2239 Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ herangezogen. Die Verfeinerung der Wasserstoffatome erfolgte bei fixierten Kohlenstoffparametern unter Ausschluß der Reflexe mit $\sin \theta / \lambda > 0.45 \text{ Å}^{-1}$ [1073 Reflexe; je ein gemeinsamer Temperaturfaktor für die Methyl- (3.2 Å^2) und die übrigen Wasserstoffatome (1.4 Å^2)]. Der konventionelle R-Wert betrug abschließend 0.048. Wichtige Strukturparameter sind in Abbildung 1 wiedergegeben.

Im Kristall besitzt (1) annähernd C_{2v} -Symmetrie, allerdings mit signifikanten Abweichungen in Richtung auf eine Geometrie analog (3) (vgl. die Torsionswinkel in Abb. 1b). Diese Abweichungen könnten auf Kristallpackungskräfte zurückgehen, da sie im wesentlichen entlang der Normalkoordinate für die berechnete niedrigste Schwingungsfrequenz von (2) verlaufen^[2], welche nur 51 cm^{-1} beträgt. Die beiden C—C=C-Winkel an der planaren olefinischen Doppelbindung von (1) betragen $138,7^\circ$ (Abb. 1a) und sind unseres Wissens die größten bisher gemessenen Winkel dieser Art. Die benachbarten H—C=C- und H—C—C-Winkel sind mit 112 bzw. 109° entsprechend gestaucht. Die Länge der stark deformierten Doppelbindung ist normal (1.328 Å). Die Rechenergebnisse für (2) stimmen mit diesen experimentellen Befunden befriedigend überein (Abb. 1). Bekanntlich können bei Kristallstrukturanalysen scheinbare Bindungslängenverkürzungen und Winkelaufweitungen im Verein mit anormal großen atomaren Temperaturbewegungen auftreten. Die hier beobachteten Winkelaufweitungen sind nicht in dieser Weise vorgetäuscht, wie die normalen Temperaturbewegungsparameter und Bindungslängen im Bereich der deformierten Doppelbindung zeigen. Der größte Eigenwert der Schwingungsellipsoide von C(2) bis C(5) beträgt 4.8 Å^2 .

Der Hauptgrund für die näherungsweise (in den Rechnungen exakte) C_{2v} -Symmetrie des Bicyclodecatrien-Gerüsts liegt in dessen günstigen Torsionswinkeln verglichen mit der Konformation (3), die zwei Achtringe mit Sessel- und Wannenkonformation enthält^[2]. Die starke Öffnung der beiden C—C=C-Winkel und die – weniger ausgeprägte – Auf-

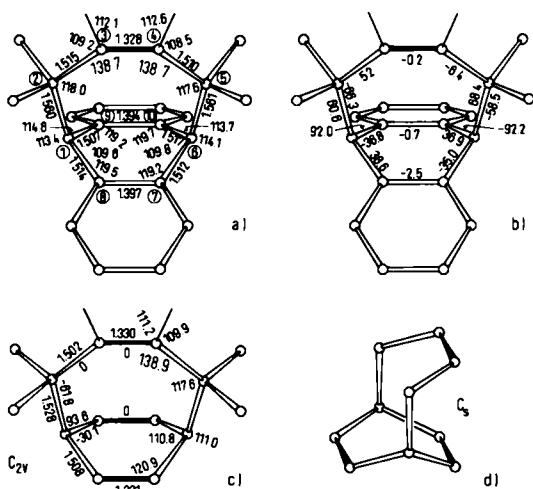


Abb. 1. a) Beobachtete Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$ sowie b) Torsionswinkel $^\circ$ für das Bicyclodecatriengerüst von (1); geschätzte mittlere Standardabweichungen: CC 0.003 Å, CCC 0.2, HCC 1.1, CCCC 0.4° . c) Berechnete Geometrie von (2), Längen und Torsionswinkel in der linken, Winkel in der rechten Diagrammhälfte; entsprechende Angaben über die sehr ähnliche Geometrie des unsubstituierten Bicyclo[4.2.2]decatriens sind in [2] zu finden. d) Konformation (3) von Bicyclodecatrien mit vorteilhaften Bindungswinkeln, aber ungünstigen Torsionswinkeln, die keinem Energieminimum entspricht.

[*] Dr. O. Ermer
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

weitung der Ring-C—C—C-Winkel an den quartären C-Atomen folgen daraus, daß die Atome C(1) bis C(6) ein fast planares (exakt planar in den Rechnungen) Sechseck bilden, in dem der olefinischen Doppelbindung die lange Kante C(1)...C(6) gegenüberliegt.

Ein Vergleich von Abb. 1a, b mit Abb. 1c sowie die Resultate von Kraftfeldrechnungen für (2) mit modifizierten Potentialkonstanten [Erhöhung der Referenzlänge für C(7)—C(8) und C(9)—C(10); Erniedrigung der Rotationsbarriere um die von den Benzolringen ausgehenden CC-Einfachbindungen] weisen auf eine geringe Beeinflussung der Geometrie der olefinischen Doppelbindung durch die ankondensierten Benzolringe hin. Ein deutlicherer Einfluß läßt sich im nichtaromatischen Sechseck feststellen, der für (2) etwas flacher berechnet als an den Kristallen von (1) beobachtet wird (Abb. 1b und 1c). Die an (1) gemessenen Bindungslängen C(1)—C(2) und C(5)—C(6) übersteigen die entsprechenden für (2) berechneten Werte um 0.03 Å. Zwischen den Benzolringen und den Methylgruppen dürfte es aufgrund weitgehend normaler Abstände nur geringe abstoßende Wechselwirkungen geben.

Ein Zusammenwirken von energetisch günstigen Torsionswinkeländerungen um C—C-Einfachbindungen kann also enorme Änderungen von Bindungswinkeln zur Folge haben. Insbesondere ergibt sich weiter, daß zur Beschreibung von C—C=C-Winkeldehnungen um bis zu dem hohen Betrag von ca. 17° harmonische Deformationspotentiale brauchbar sind. Wir haben Hinweise^[4], daß dies auch für C—C—C-Winkelaufweitungen solchen Umfangs zutrifft. Zu zeigen bleibt, inwieweit sich in solchen Fällen energetische und vibratorische Eigenschaften mit so einfachen Potentialen behandeln lassen.

Eingegangen am 14. Juni 1977 [Z 778]

CAS-Registry-Nummern:
(1): 63527-89-9 / (2): 63527-90-2.

- [1] Siehe z.B. C. Altona, D. H. Faber, *Top. Curr. Chem.* 45, 1 (1974); O. Ermer, *Struct. Bonding* 27, 161 (1976).
[2] O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3964 (1976).
[3] N. C. Yang, J. Libman, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1405 (1972). Ich danke Dr. J. Libman, Rehovot, für eine Substanzprobe von (1) und Dr. G. C. Verschoor, Leiden, für die Intensitätsmessungen.
[4] O. Ermer, unveröffentlicht.

Radikal-Kation des [2.2](9,10)Anthracenophans als Modell für die dimeren Radikal-Kationen von Anthracenen^[**]

Von Fabian Gerson, Gerd Kaupp und Hiroaki Ohya-Nishiguchi^[*]

Die Oxidation benzoider Kohlenwasserstoffe kann zu dimeren Radikal-Kationen führen^[1–3], in denen die π -Spinpopulation gleichmäßig zwischen zwei äquivalenten aromatischen Hälften aufgeteilt ist. Der plausibelste Vorschlag für die Struktur solcher paramagnetischer Spezies besteht darin, daß die beiden π -Systeme übereinander in parallelen Ebenen liegen.

[*] Prof. Dr. F. Gerson, Dr. H. Ohya-Nishiguchi
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)
Doz. Dr. G. Kaupp
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstrasse 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.523.76) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Da kein Einschluß von Molekülen des Lösungsmittels zu erwarten ist, sollte der interplanare Abstand ca. 3 Å betragen.

Passende Modelle für die Dimere sind Cyclophane mit D_{2h} -Symmetrie, unter denen [2.2](9,10)Anthracenophan (1)^[4] besonders geeignet erscheint. (1) enthält nicht nur zwei beinahe parallele Anthracen-Fragmente, die mit einem mittleren Abstand von 3 Å im wesentlichen ekliptisch angeordnet sind^[5], sondern bildet auch leicht das relativ beständige Radikal-Kation (1)^{•+}. Sein ESR-Spektrum und das des Radikal-Anions (1)^{•-} sind in Abbildung 1 reproduziert. Die zugehörigen Kopplungskonstanten der Protonen sowie Vergleichsdaten^[2,3,6] sind in Tabelle 1 angegeben. Die Zuordnung der Werte 1.56 und 0.98 G zu den acht äquivalenten Methylenprotonen in (1)^{•-} bzw. in (1)^{•+} beruht auf den Untersuchungen der Radikal-Ionen des an allen aromatischen Positionen deuterierten [2.2](9,10)Anthracenophans (1-d₁₆) (Abb. 2).

Tabelle 1. Kopplungskonstanten der Protonen (G) in den Radikal-Ionen des [2.2](9,10)Anthracenophans (1), des Anthracens (2) und des 9,10-Dimethylantracens (3), sowie in den dimeren Radikal-Kationen von (2) [(2)₂^{•+}] und (3) [(3)₂^{•+}].

Stellung:	1, 4, 9, 12, 17, 20, 21, 24	2, 3, 10, 11, 18, 19, 22, 23	6, 7, 14, 15	Lit.
(1) ^{•-}	1.26	0.78	1.56 [a]	[7a]
(1) ^{•+}	1.10	0.65	0.98 [a]	
Stellung:	1, 4, 5, 8	2, 3, 6, 7	9, 10	Lit.
(2) ^{•-}	2.74	1.51	5.34	[2]
(2) ^{•+}	3.08	1.38	6.50	[2]
(2) ₂ ^{•+}	1.42	0.71	3.25	[2]
(3) ^{•-}	2.90	1.52	3.88 [b]	[6]
(3) ^{•+}	2.54	1.19	8.00 [b]	[6]
(3) ₂ ^{•+}	1.22	0.66	3.51 [c]	[3]

[a] Acht Methylenprotonen. [b] Sechs Methylprotonen. [c] Zwölf Methylprotonen.

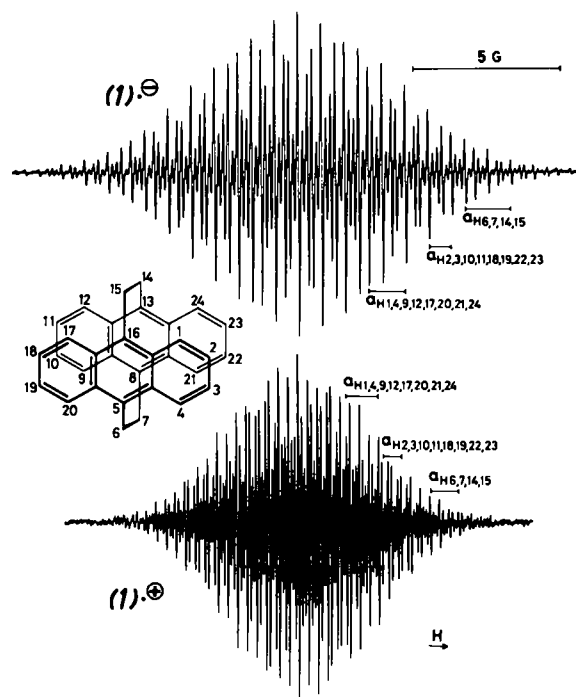


Abb. 1. ESR-Spektren der Radikal-Ionen des [2.2](9,10)Anthracenophans (1). Oben: Anion (1)^{•-}. Lösungsmittel: DME; Gegenion: K^{•+}; -10°C. Unten: Kation (1)^{•+}. Lösungsmittel: CH₃NO₂/CF₃COOH (ca. 10%)/(CF₃CO)₂O (ca. 5%); Gegenion: CF₃COO^{•+}; +10°C.