

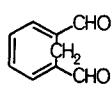
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

CH₂-Überbrückte [4n + 2]Annulene nach einem Baukasten-Prinzip^[**]

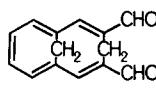
Von Emanuel Vogel, Hans M. Deger, Johannes Sombroek, Jürgen Palm, Arwed Wagner und Johann Lex^[†]

Professor Wolfgang Lüttke zum 60. Geburtstag gewidmet

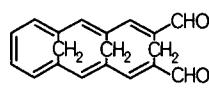
Seit der Synthese der 10π-Hückel-Aromaten 1,6-Methano-, 1,6-Oxido- und 1,6-Imino[10]annulen^[1] versuchen wir, homologe Reihen überbrückter [4n + 2]Annulene mit Acent-Perimeter präparativ zu erschließen. Im Hinblick auf ein tie-



(1)



(2)



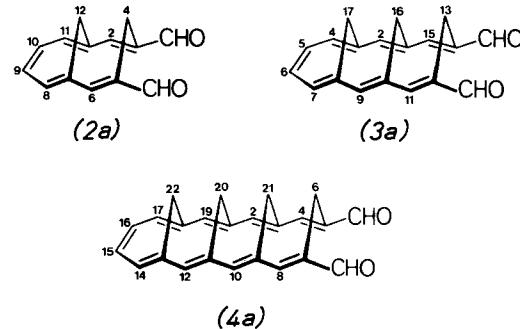
(3)

feres Verständnis der Hückel-Regel interessieren uns vorzugsweise Reihen, bei denen die Glieder mit zwei und mehr Brücken die für das Auftreten von aromatischem Charakter geometrisch relativ günstige *syn*- bzw. *all-syn*-Konfiguration^[2] besitzen. Die Entwicklung derartiger [4n + 2]Annulen-Reihen erfordert neue Strategien, denn die bisherigen Verfahren bieten kaum eine Chance, über die überbrückten [14]Annulene hinaus vorzudringen^[2]. Als potentielle Schlüsselverbindungen betrachten wir den Cycloheptatrien-1,6-dicarbaldehyd (1)^[3] und die homologen α,ω -Dialdehyde (2), (3) und (4).

Nachdem sich der aus 1*H*-3,8-Methano-cyclopropa[10]annulen erhaltene Dialdehyd (2)^[4] als einheitliches *syn*-Konformer (2a) erwiesen hatte, bestand Grund zur Annahme, daß (3) und (4) ebenfalls in der *syn*-Konformation [(3a) bzw. (4a)] vorliegen. Unter dieser Prämisse sollte die Synthese der potentiell aromatischen 1,6-Methano[10]annulen-Homolo-

[†] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. H. M. Deger, Dr. J. Sombroek, Dipl.-Chem. J. Palm, Dipl.-Chem. A. Wagner, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Der Deutschen Shell Chemie GmbH danken wir für kostengünstiges Cycloheptatrien.

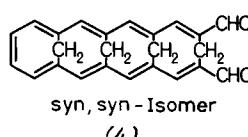


gen mit 14, 18 und 22 π-Elektronen sowie der Aufbau von Reihen der den Kohlenwasserstoffen entsprechenden [4n + 3]Annulenylium-Ionen, [4n + 3]Annulenone, [4n + 1]-Annulenyl-Anionen und anderer Annulen-Verbindungen im wesentlichen nur eine Frage des experimentellen Aufwands und der Existenzfähigkeit der betreffenden Moleküle sein.

Wir haben jetzt gefunden, daß sich ausgehend von (1) die homologen α,ω -Dialdehyde (2), (3) und (4) mit der gewünschten *syn*-Konformation – und damit sehr wahrscheinlich auch zahlreiche der oben aufgeführten [4n + 2]Annulene und Derivate – nach einem Baukasten-Prinzip gewinnen lassen.

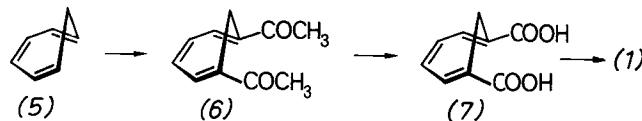
1. *Cycloheptatrien-1,6-dicarbaldehyd* (1): Die Notwendigkeit für eine rationelle Synthese des bisher nur mühsam zugänglichen Dialdehyds (1)^[3] legte Versuche nahe, das technisch verfügbare Cycloheptatrien (5) durch Acylierung^[5] in (1) oder geeignete Vorstufen umzuwandeln. Über die Acetylierung von (5) ist es nunmehr gelungen, einen ergiebigen Weg zu (1) zu eröffnen.

Cycloheptatrien (5) ergibt mit Acetylchlorid/Zinkchlorid in Eisessig/Dichlormethan (-30°C ; 4 h) als Hauptprodukt



syn, syn - Isomer
(4)

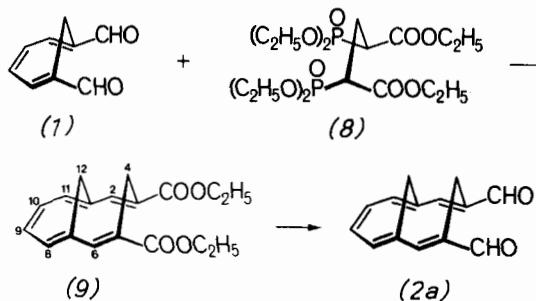
1-Acetylcycloheptatrien ($K_p = 42-44^{\circ}\text{C}/0.1\text{ Torr}$; Ausb. 45–50%). Für die Einführung der zweiten Acetylgruppe war es notwendig, die Monoacetylverbindung zu isolieren und mit dem aggressiveren Acylierungssystem Acetylchlorid/Alu-



miniumchlorid in siedendem Dichlormethan (2 h) umzusetzen. Es entstand das erwartete 1,6-Diacetylcycloheptatrien (6) [$K_p = 123-125^{\circ}\text{C}/0.5\text{ Torr}$; hellgelbe Kristalle vom $F_p = 44-45^{\circ}\text{C}$ (Pentan); Ausb. 50%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.4$ (s, 6 H, 2CH_3), 3.0 (s, 2 H, H-7), 7.0 (AA'BB'-System, 4 H, H-2, 3, 4, 5); UV (Cyclohexan): $\lambda_{\max} = 232\text{ nm}$ ($\epsilon = 22000$), 309 (5500)]. Durch Haloform-Reaktion (Natriumhydroxid/Brom in Wasser-Dioxan) wird (6) zur Cycloheptatrien-1,6-dicarbonsäure (7)^[6] abgebaut (Ausb. 66%). Die Dicarbonsäure-Dialdehyd-Umwandlung kann über Diester und Diol erfolgen, doch erweist es sich als vorteilhafter, aus der Säure mit Thionylchlorid (Pyridin-katalysiert; 55 °C) das Disäuredichlorid zu bereiten und es mit Lithium-*tri-tert*-butoxyhydridoaluminat in Tetrahydrofuran (-70°C) zu re-

duzieren (Ausb. 61%). Nach dieser „Cycloheptatrien-Route“ ist es verhältnismäßig leicht möglich, (1) in 100-g-Mengen herzustellen.

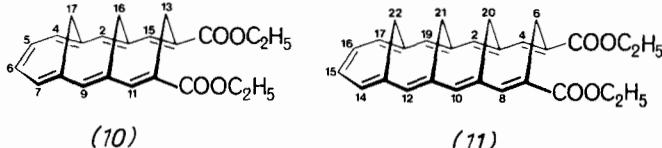
2. Homologisierungs-Sequenz: Für die Homologisierung von (1) zu (2a) bietet sich als entscheidender erster Schritt eine Carbonylolefinition mit dem bifunktionellen Wittig-Horner-Agens (8) an. Das bisher unbekannte (8) erhielten wir neben anderen Produkten durch Michaelis-Arbuzov-Reaktion von α,α' -Dibromglutarsäurediethylester (Meso- und Racemform) mit Triethylphosphit (8 h; 160 °C). Aus dem Produktgemisch läßt sich (8) in der für synthetische Zwecke ausreichenden Reinheit von ca. 95%^[7] durch zweimalige Destillation über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne abtrennen [$K_p = 185-195$ °C/10⁻⁵ Torr; Ausb. 31%; GC/MS: $m/e = 460$ (M^+ , <1%)]. Da das ³¹P-NMR-Spektrum von (8) zwei eng beieinanderliegende Resonanzen zeigt, ist anzunehmen, daß (8) ebenfalls ein Stereoisomeren-Gemisch ist. (8) ergibt mit Natriumhydrid das Bisphosphonatdicarbanion, das nach Aufnahme in Benzol für Olefinierungsreaktionen gebrauchsfertig ist.



Die Nützlichkeit von (8) wurde durch Umsetzung mit (1) im Molverhältnis 1.1:1 in Dichlormethan-Benzol (Rückfluß, 3 h) demonstriert. Obwohl Ringschlüsse mit bifunktionellen Olefinierungssagentien vielfach unbefriedigend verlaufen^[8], gewann man hierbei (9) nach Chromatographie des Reaktionsprodukts an Silicagel (Ether/Pentan 1:1)^[9] in Ausbeuten von 48–54%. Zur Umwandlung von (9) in (2a) wurde der Diester zum Diol reduziert (mit Disobutylaluminiumhydrid in Benzol; Raumtemperatur; $F_p = 130-131$ °C; Ausb. 74%) und dieses anschließend oxidiert (mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon in Dioxan; Raumtemperatur; Ausb. 85%).

Die besprochene Dreistufen-Folge ist ebenso gut geeignet, um aus (2) das nächsthöhere Homologe (3) aufzubauen; wesentliche Modifikationen der Reaktionsbedingungen sind nicht erforderlich [Ausbeuten in den jeweiligen Stufen 58%, 71% bzw. 75%; zu den Eigenschaften von (3) siehe Tabelle 1]. Daß man es bei (3) sowohl im Kristall als auch in Lösung mit dem erwarteten *syn*-Konformer (3a) zu tun hat, wird durch Röntgen-Strukturanalyse^[10] bzw. durch chemische Umwandlungen belegt.

Tabelle 1. Physikalische Daten der α,ω -Polyendialdehyde (2a), (3a) und (4a) und der entsprechenden Diethylester (9), (10) bzw. (11).



(2a), $F_p = 215-216$ °C (Zers.) (Chloroform/Ether); gelbe Kristalle; UV (Dioxan): $\lambda_{\max} = 288$ nm ($\epsilon = 59300$), 369 (4550); IR (KBr): 1662 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 0.64$ und 4.18 (AX-System, $J = 12.5$ Hz, 2 H, H-12), 3.33 und 4.92 (AX-System, $J = 16.5$ Hz, 2 H, H-4), 7.17 (s, 2 H, H-2, 6), 6.78–7.30 (AA'XX'-System, 4 H, H-8, 9, 10, 11), 9.37 (s, 2 H, 2 CHO)

(3a), $F_p = 264-267$ °C (Zers.) (Dichlormethan); karminrote Nadeln; UV (Dioxan): $\lambda_{\max} = 326$ nm ($\epsilon = 80900$), 334 (81600), 409 (5300); IR (CsI): 1668

cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (C₂D₂Cl₄): $\delta = -0.22$ und 3.27 (AX-System, $J = 13.2$ Hz, 2 H, H-17), 3.43 und 4.37 (AX-System, $J = 15.3$ Hz, 2 H, H-16), 3.53 und 4.85 (AX-System, $J = 16.2$ Hz, 2 H, H-13), 6.75–7.22 (AA'XX'-System mit 2 s, 8 H, H-2, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 15), 9.22 (s, 2 H, 2 CHO)

- (4a), Zers. > 300 °C (Dichlormethan); rotviolette Nadeln; UV (Dioxan): $\lambda_{\max} = 251$ nm ($\epsilon = 28100$), 363 (119000), 463 (Sch, 8800); IR (CsI): 1680 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (C₂D₂Cl₄): $\delta = -0.64$ und 2.59 (AX-System, $J = 13.5$ Hz, 2 H, H-22), 2.78 und 3.50 (AX-System, $J = 16.4$ Hz, 2 H, H-20), 3.43 und 4.88 (AX-System, $J = 16.8$ Hz, 2 H, H-6), 3.93 und 4.60 (AX-System, $J = 15.2$ Hz, 2 H, H-21), 6.74 (s, 2 H, H-2, 10), 6.83 (s, 2 H, H-12, 19), 7.18 (s, 2 H, H-4, 8), 7.27 (deg. AA'XX'-System, 4 H, H-14, 15, 16, 17), 9.27 (s, 2 H, 2 CHO)
- (9), $F_p = 75-76$ °C (Hexan); hellgelbe Nadeln; UV (Dioxan): $\lambda_{\max} = 278$ nm ($\epsilon = 42100$), 358 (5000); IR (KBr): 1696 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.30$ und 4.00 (AX-System, $J = 12.1$ Hz, 2 H, H-12), 3.75 und 4.93 (AX-System, $J = 16.3$ Hz, 2 H, H-4), 6.70–7.12 (AA'XX'-System, 4 H, H-8, 9, 10, 11), 7.63 (s, 2 H, H-2, 6), 1.32 und 4.25 (t bzw. q, 10 H, 2 C₂H₅)
- (10), $F_p = 162-163$ °C (Methanol); orangefarbene Nadeln; UV (Dioxan): $\lambda_{\max} = 317$ nm ($\epsilon = 81200$), 339 (Sch, 68900), 397 (5650); IR (CsI): 1695 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = -0.36$ und 3.17 (AX-System, $J = 12.9$ Hz, 2 H, H-17), 3.35 und 4.22 (AX-System, $J = 15.9$ Hz, 2 H, H-16), 3.94 und 4.97 (AX-System, $J = 16.5$ Hz, 2 H, H-13), 6.92 (s, 2 H, H-2, 9), 7.20–6.78 (AA'XX'-System, 4 H, H-4, 5, 6, 7), 7.45 (s, 2 H, H-11, 15), 1.29 und 4.22 (t bzw. q, 10 H, 2 C₂H₅)
- (11), $F_p = 168-169$ °C (Methanol); rote Nadeln; UV (Dioxan): $\lambda_{\max} = 247$ ($\epsilon = 27000$), 356 (116000), 424 (8400); IR (CsI): 1710 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = -0.80$ und 2.50 (AX-System, $J = 13.2$ Hz, 2 H, H-22), 2.71 und 3.43 (AX-System, $J = 16.2$ Hz, 2 H, H-20), 3.77 und 4.49 (AX-System, $J = 15.4$ Hz, 2 H, H-21), 3.99 und 5.00 (AX-System, $J = 16.9$ Hz, 2 H, H-6), 6.63 (s, 2 H, H-2, 10), 7.11 (s, 2 H, H-12, 19), 7.20 (deg. AA'XX'-System, 4 H, H-14, 15, 16, 17), 7.37 (s, 2 H, H-4, 8), 1.28 und 4.21 (t bzw. q, 10 H, 2 C₂H₅)

Eine zweite Wiederholung des Homologisierungs-Verfahrens ermöglichte es schließlich, von (3) zu (4) zu gelangen. In diesem Falle sank jedoch beim Ringschluß die Ausbeute auf 22–24%, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß (3) aufgrund des vergrößerten Abstands der Aldehyd-Funktionen sterisch nicht so gut auf das Wittig-Horner-Agens abgestimmt ist wie (1) und (2) und daß bei (3) wegen verminderter Löslichkeit in relativ hoher Verdünnung gearbeitet werden muß. Reduktions- und Oxidationsschritt hingegen erfolgen auch hier problemlos.

Nach der von J. Lex durchgeföhrten Röntgen-Strukturanalyse^[11] liegt Verbindung (4) ebenfalls in der *syn*-Konformation [(4a)] vor. Wie aus spektroskopischen Vergleichen gefolgt werden kann, trifft diese Konformation mit großer Wahrscheinlichkeit auch für die Verbindung in Lösung zu. Über den genaueren räumlichen Bau von (4a), insbesondere über die – die Konjugation offenbar nicht entscheidend behindernde – deutliche Krümmung des Polyensystems gibt das Seitenprofil des Moleküls Auskunft (Abb. 1).

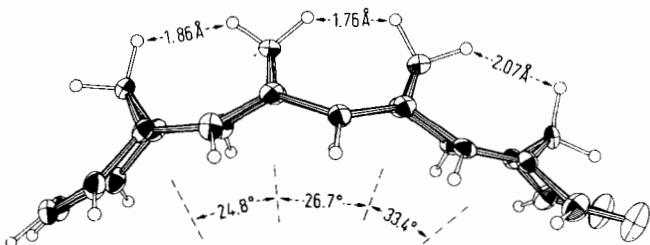


Abb. 1. Längsseiten-Profil von (4a).

3. Annulen-Bildung: Das für die Umwandlung der α,ω -Polyendialdehyde (1) und (2a)–(4a) in die entsprechenden überbrückten [4n + 2]Annulene – sowie in zahlreiche aus den Annulen selbst nicht erhältliche Substitutionsprodukte – vorgesehene allgemeine Reaktionsschema ist am Beispiel der bereits realisierten Synthesen des *syn*-1,6:8,13-Bismethano[14]annulens^[4] und des *syn,syn*-1,6:8,17:10,15-Trismethano[18]annulens^[12] erkennbar. Es setzt sich aus folgenden Teilschritten (in speziellen Fällen als Eintopfverfahren durchführbar) zusammen: 1) Einbau der noch erforderlichen

beiden C-Atome als C₁-Einheiten (diese können durch ein S-Atom miteinander verknüpft sein^[4]) durch Carbonylolefinierung unter Bildung einer Polyenverbindung mit (4n+2) π-Elektronen, 2) Ringschluß der Polyenverbindung durch einen thermisch erlaubten und durch die Molekülgeometrie begünstigten disrotatorischen (4n+2)π-eletrocyclischen Prozeß zu einem Dihydroannulen und 3) Erzeugung des Anulens durch β-Eliminierung eines bei der Olefinierung eingeführten Hilfssubstituenten oder durch (in situ) Dehydrierung. Die Attraktivität dieses Schemas liegt in der Variationsbreite des eröffnenden Olefinierungsschritts sowie, methodisch gesehen, in der synthetischen Nutzung von bisher nur wenig bekannten elektrocyclischen Prozessen mit (4n+2) π-Elektronen (n>1)^[3]. Zur Gewinnung von überbrückten [4n+3]Annulenylium-Ionen, [4n+3]Annulenen, Aza[4n+2]annulenen etc. erscheint es nützlich, sich an der Chemie des Synthons Phthalodialdehyd zu orientieren.

Eingegangen am 11. September 1978
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 355]

- [1] E. Vogel in: Aromaticity. Chem. Soc. Spec. Publ. Nr. 21, S. 113 (1967).
- [2] E. Vogel, Pure Appl. Chem. 28, 355 (1971).
- [3] E. Vogel, R. Feldmann, H. Düwel, Tetrahedron Lett. 1970, 1941.
- [4] E. Vogel, J. Sombroek, W. Wagemann, Angew. Chem. 87, 591 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 564 (1975).
- [5] Acylierungen von Cycloheptatrien zu 1-Acylcycloheptatrienen beschrieben J. A. Blair und C. J. Tate, J. Chem. Soc. C 1971, 1592; siehe auch T. Asao, S. Kuroda, K. Kato, Chem. Lett. 1978, 41.
- [6] R. Darms, T. Threlfall, M. Pesaro, A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 46, 2893 (1963). Die Ausbeute an (7) läßt sich auf 47% (bezogen auf 1-Acetyl-cycloheptatrien) steigern, wenn (6) nicht isoliert wird.
- [7] Nach gaschromatographischer Analyse an einer Siliconsäule OV 17 (1.5 m; 200–270 °C).
- [8] K. P. C. Vollhardt, Synthesis 1975, 765.
- [9] Die Chromatographie dient zur Abtrennung des Olefinierungsprodukts (ca. 10%) aus (1) und dem Phosphonatcarbanion [(C₂H₅O)₂PO-CH-COOCH₃]⁰, das bei der Umsetzung von (8) mit Natriumhydrid in einer zur Bisphosphonatdicarbanion-Bildung konkurrierenden Retro-Michael-Addition des Monocarbanions von (8) entsteht.
- [10] T. Pilati, M. Simonetta, Acta Crystallogr. B 33, 851 (1977).
- [11] (4a) kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe Pnma, mit $a=9.470(2)$, $b=13.474(2)$, $c=13.402(3)$ Å; $\rho_{\text{ber}}=1.322 \text{ g/cm}^3$ für Z=4, $\rho_{\text{exp}}=1.326 \text{ g/cm}^3$. Die Messung der Intensitäten erfolgte auf einem automatischen Ein-kristalldiffraktometer CAD-4 der Firma Enraf Nonius (Mo-Kα-Strahlung, $3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$). Am Ende der Verfeinerung (alle H-Atome einbezogen) betrug der konventionelle R-Wert 0.043 für 1027 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$.
- [12] W. Wagemann, M. Iyoda, H. M. Deger, J. Sombroek, E. Vogel, Angew. Chem. 90, 988 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 956 (1978).
- [13] Hinweise für das Auftreten disrotatorischer 18π-eletrocyclischer Prozesse in der Porphyrin-Reihe finden sich bei A. W. Johnson, Pure Appl. Chem. 28, 195 (1971).

Strukturuntersuchungen an (η¹²-[3.3]Paracyclophan)chrom(0) und seinem Kation in (η¹²-[3.3]Paracyclophan)chrom(1)-triiodid^[**]

Von Reinhard Benn, Norman E. Blank, Matthias W. Haenel, Jochen Klein, Ali R. Koray, Klaus Weidenhammer und Manfred L. Ziegler^[†]

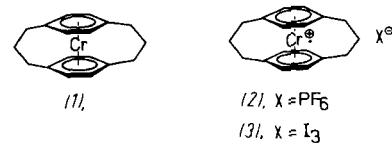
(η¹²-[3.3]Paracyclophan)chrom(0) (1) wurde durch Cokondensation von [3.3]Paracyclophan und Chrom im Metallver-

[†] Priv.-Doz. Dr. M. W. Haenel [†], Dr. R. Benn, J. Klein, Dipl.-Chem. N. E. Blank
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim/Ruhr
Prof. Dr. M. L. Ziegler [†], Dipl.-Chem. A. R. Koray, Dr. K. Weidenhammer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[+] Korrespondenzautoren.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

dampfer erhalten^[1]. Wir berichten hier über Strukturuntersuchungen an (1) durch dynamische ¹H-NMR-Spektroskopie und über die Röntgen-Strukturanalyse des (η¹²-[3.3]Paracyclophan)chrom(1)-triiodids (3).

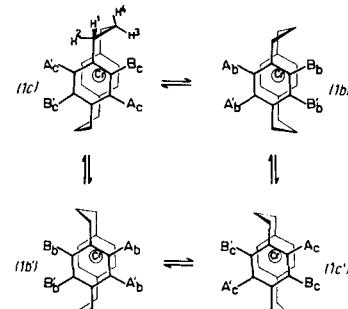


Nach dem ¹H-NMR-Spektrum (270 MHz, ca. 1proz. Lösung in [D₈]Toluol) bei –70 °C liegt (1) in der Sessel- (1c) und Boot-Konformation (1b) im Verhältnis 1:1 vor. Dementsprechend findet man für die zu hohem Feld verschobenen Phenylenprotonensignale des Liganden [3.3]Paracyclophan zwischen δ=3.6 und 4.0 zwei AA'BB' oder bei Vernachlässigung der Fernkopplungen (⁴J_{HH} und ⁵J_{HH}≤1.5 Hz) zwei AB-Systeme (vgl. Tabelle 1 und Abb. 1). Die Zuord-

Tabelle 1. Chemische Verschiebung (δ) und Kopplungskonstanten (Hz) von (1b) (Boot) und (1c) (Sessel) [270 MHz, [D₈]Toluol, –70 °C, Standard: Lösungsmittel (δ=2.03)].

	(1b)	(1c)
H ^A	3.79	3.92
H ^B	3.77	3.66
³ J _{AB}	—	5
⁴ J _{AB}	≤1.5	—
H ¹ (e)	2.63 (dt, ² J=13 Hz, ³ J≈3 Hz)	—
H ² (a)	≈1.2 (m)	—
H ³ , H ⁴	≈2.0 (m)	—

nung zu (1c) und (1b) gelingt aufgrund der Kopplungskonstanten J_{AB} ^[2]. Die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen von Sessel und Boot werden offensichtlich nicht aufgelöst: Die Absorption bei δ=2.63 (8 H) ordnen wir den „äquatorialen“ Benzylprotonen H¹ von Sessel und Boot zu^[3], für die „axialen“ Benzylprotonen H² und die nichtbenzyli-schen Methylenprotonen H³/H⁴ werden jeweils Multiplets um δ≈1.2 (8 H) und δ≈2.0 (16 H) beobachtet (Tabelle 1, Schema 1). Bei höheren Temperaturen entarten die beiden AB-Systeme zu einem Singulett bei δ=3.76 (8 H, 60 °C); die chemischen Verschiebungen hängen zwischen –90 und –30 °C linear von der Temperatur ab (Abb. 1). Entsprechend koaleszieren die Signale von H¹ und H² und fallen bei 60 °C mit dem Signal von H³/H⁴ bei δ=1.93 (Halbwertsbreite = 5.4 Hz, 12H) zusammen. Eine Linienformanalyse^[4], bei der das dynamische Verhalten der Phenylenprotonen mit vier austauschenden AB-Systemen unter Vernachlässigung direkter Sessel-Sessel- und Boot-Boot-Umlagerungen (Schema 1) zugrundegelegt wurde, ergab für den Umlappprozeß zwischen Sessel (1c) und Boot (1b) die Aktivierungsparameter $E_a=11.68 \pm 0.22$ (48.9 ± 0.9) kcal/mol (kJ/mol), $\Delta H^\ddagger=11.20 \pm 0.22$ (46.9 ± 0.9) kcal/mol (kJ/mol) und



Schema 1

lenprotonen von Sessel und Boot werden offensichtlich nicht aufgelöst: Die Absorption bei δ=2.63 (8 H) ordnen wir den „äquatorialen“ Benzylprotonen H¹ von Sessel und Boot zu^[3], für die „axialen“ Benzylprotonen H² und die nichtbenzyli-schen Methylenprotonen H³/H⁴ werden jeweils Multiplets um δ≈1.2 (8 H) und δ≈2.0 (16 H) beobachtet (Tabelle 1, Schema 1). Bei höheren Temperaturen entarten die beiden AB-Systeme zu einem Singulett bei δ=3.76 (8 H, 60 °C); die chemischen Verschiebungen hängen zwischen –90 und –30 °C linear von der Temperatur ab (Abb. 1). Entsprechend koaleszieren die Signale von H¹ und H² und fallen bei 60 °C mit dem Signal von H³/H⁴ bei δ=1.93 (Halbwertsbreite = 5.4 Hz, 12H) zusammen. Eine Linienformanalyse^[4], bei der das dynamische Verhalten der Phenylenprotonen mit vier austauschenden AB-Systemen unter Vernachlässigung direkter Sessel-Sessel- und Boot-Boot-Umlagerungen (Schema 1) zugrundegelegt wurde, ergab für den Umlappprozeß zwischen Sessel (1c) und Boot (1b) die Aktivierungsparameter $E_a=11.68 \pm 0.22$ (48.9 ± 0.9) kcal/mol (kJ/mol), $\Delta H^\ddagger=11.20 \pm 0.22$ (46.9 ± 0.9) kcal/mol (kJ/mol) und