

Abb. 1. 90 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von a) *syn*-1,6:8,13-Bismethano[14]annulen (2) und b) *syn*-1,6-Ethano-8,13-methano[14]annulen [(3) ⇌ (9)] (jeweils in  $\text{CCl}_4$ , TMS als innerer Standard).

Abstände C1—C6 und C8—C13: 2.744 bzw. 2.392 Å, doch wurden für den Annulenring C—C-Bindungslängen (1.368–1.417 Å) gefunden, die auf ein aromatisches Molekül hindeuten. Dieser Widerspruch löst sich auf, wenn man annimmt, daß im Kristall bei Raumtemperatur (3) und (9) nebeneinander existieren. Eine Tiefenstruktur-Röntgen-Strukturanalyse ist beabsichtigt.

Eingegangen am 29. Mai,  
in geänderter Fassung am 21. August 1980 [Z 601 a]

- [1] a) Zusammenfassungen: E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* 28, 355 (1971); *Isr. J. Chem.* 20, 215 (1980); b) zur Deformation von benzoiden Ringen in Cyclophanen siehe: D. J. Cram, J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* 4, 204 (1971); H. Iwamura, H. Kihara, S. Misumi, Y. Sakata, T. Umemoto, *Tetrahedron* 34, 3427 (1978); Y. Sekine, M. Brown, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 3126 (1979); H. Iwamura, M. Katoh, H. Kihara, *Tetrahedron Lett.* 1980, 1757; vgl. geometriebedingten Aromatizitätsverlust bei [10]Annulen: S. Masamune, N. Darby, *Acc. Chem. Res.* 5, 272 (1972).
- [2] a) E. Vogel, J. Sombroek, W. Wagemann, *Angew. Chem.* 87, 591 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 564 (1975); R. Destro, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* 33, 940 (1977); b) E. Vogel, U. Haberland, H. Günther, *Angew. Chem.* 82, 510 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 513 (1970); C. M. Gramaccioli, A. S. Mimun, A. Mugnoli, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3149 (1973); die Röntgen-Strukturanalyse wurde am 7-Methoxycarbonyl-Derivat von (1) durchgeführt.
- [3] Zusammenfassungen: M. Simonetta, *Pure Appl. Chem.*, im Druck; A. Gavezotti, M. Simonetta, *Helv. Chim. Acta* 59, 2984 (1976); beim 1,5-Methano[10]annulen ergaben Kraftfeld-Rechnungen für die  $\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$ -Bindungen des Annuleringes Torsionswinkel bis zu 54°, was zur Voraussage von Bindungsalternanz führte; N. L. Allinger, J. T. Sprague, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3893 (1973). Das 1976 von Masamune synthetisierte 1,5-Methano[10]annulen, von dem noch keine Röntgen-Strukturanalyse vorliegt, hat jedoch ein delokalisiertes 10- $\pi$ -Elektronensystem: S. Masamune, D. W. Brooks, K. Morio, R. L. Sobczak, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 8277 (1976); S. Masamune, D. W. Brooks, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3239; L. T. Scott, W. R. Brunsold, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4320 (1978).

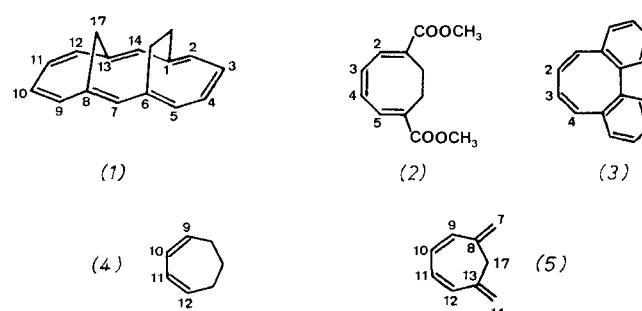
- [4] Vgl. den Übergang vom 1,6-Methano- zum 1,6-Ethano[10]annulen, der aufgrund der Verschlechterung der  $2p_z$ -Orbital-Überlappung mit einer [10]Annulen-/cis-9,10-Dihydronaphthalin-Valenzisomerisierung verbunden ist; E. Vogel, W. Maier, J. Eimer, *Tetrahedron Lett.* 1966, 655; J. J. Bloomfield, J. R. Smiley Irelan, *ibid.* 1966, 2971.
- [5] E. Vogel, H. M. Deger, J. Sombroek, J. Palm, A. Wagner, J. Lex, *Angew. Chem.* 92, 43 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 41 (1980).
- [6] Zur Synthese von (5) trug man geschmolzenen  $\alpha,\alpha'$ -Dibromadipinsäure-diethylester (Meso- und Racemform) (1 mol) langsam in auf 160 °C erhitztes Triethylphosphit (4 mol) ein und beließ die Mischung 6 h bei dieser Temperatur. Destillation über eine 30 cm-Vigreux-Kolonne ergab (5) in der für synthetische Zwecke ausreichenden Reinheit von ca. 98% [ $K_p = 198\text{--}205\text{ }^\circ\text{C}/5 \times 10^{-5}$  Torr; Ausb. 49%;  $m/e = 474 (M^+)$ ]. Nach dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liegt ein Stereoisomeren-Gemisch vor.
- [7] W. Wagemann, M. Iyoda, H. M. Deger, J. Sombroek, E. Vogel, *Angew. Chem.* 90, 988 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 956 (1978).
- [8] H. Günther, H. von Puttkamer, H. M. Deger, P. Hebel, E. Vogel, *Angew. Chem.* 92, 944 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, Nr. 11 (1980).
- [9] J. Koc, J. Michl, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3935 (1976); H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel, J.-P. Weber, *Helv. Chim. Acta* 49, 2017 (1966).

## Struktur und dynamisches Verhalten von *syn*-1,6-Ethano-8,13-methano[14]annulen<sup>[\*\*]</sup>

Von Harald Günther, Henning von Puttkamer,  
Hans M. Deger, Peter Hebel und Emanuel Vogel<sup>[\*]</sup>  
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Bindungslängen- und Bindungsordnungsrelation vicinaler H,H-Kopplungskonstanten<sup>[1]</sup> ist für cyclische  $\pi$ -Systeme gut untersucht<sup>[2]</sup>, so daß über die  $^3J(\text{H},\text{H})$ -Werte ungesättigter Ringsysteme detaillierte Strukturinformationen zugänglich sind. Während die chemischen Verschiebungen in der Regel nur gestatten, zwischen diatropem, paratropem oder olefinischem Charakter zu unterscheiden, ermöglichen die  $^3J(\text{H},\text{H})$ -Daten darüber hinaus auch Aussagen über die relativen Bindungslängen und die Konformation. Davon haben wir bei 1,6-Ethano-8,13-methano[14]annulen (1)<sup>[3]</sup> Gebrauch gemacht. Hier interessierte die komplette Analyse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums insbesondere deshalb, weil die Lage der Protonenresonanzen im 90 MHz-Spektrum deutlich olefinischen Charakter anzeigte, während die Röntgen-Strukturdaten mit ähnlichen Bindungslängen auf einen durch Delokalisation bedingten Bindungsausgleich – d. h. aromatischen Charakter – hinwiesen<sup>[3]</sup>.

Das bei 90 MHz stark gekoppelte Spinsystem der Ringprotonen von (1) ist bei 400 MHz gut aufgelöst und zeigt ne-



[\*] Prof. Dr. H. Günther [+], Dipl.-Chem. H. von Puttkamer  
Universität-Gesamthochschule Siegen, FB 8, OC II,  
Postfach 210209, D-5900 Siegen 21

Prof. Dr. E. Vogel, Dr. H. M. Deger, Dipl.-Chem. P. Hebel  
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Protonenresonanz-Spektroskopie ungesättigter Ringsysteme, 28. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 27. Mitteilung: H. Günther, M.-E. Günther, D. Mondeska, H. Schmidkler, F. Sonnheimer, N. Darby, T. M. Cresp, *Chem. Ber.* 112, 71 (1979).

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von (1) und den Modellsystemen (2)–(5) [a]. Kopplungskonstanten  $J$  in Hz.

$^1\text{H}$ -NMR; Solvens $\text{CS}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (2:1)										
Verb.	$T$ [°C]	$\delta$ (2,5)	$\delta$ (3,4)	$\delta$ (7,14)	$\delta$ (9,12)	$\delta$ (10,11)	$\delta$ (15 <sub>ex</sub> )	$\delta$ (15 <sub>en</sub> )	$\delta$ (17 <sub>ex</sub> )	$\delta$ (17 <sub>en</sub> )
(1)	34	6.110	6.293	6.213	6.474	6.305	2.062	2.690	1.621	4.359
Verb. $T$ [°C] $J$ (2,3) $J$ (2,4) $J$ (2,5) $J$ (3,4) $J$ (9,10) $J$ (9,11) $J$ (9,12) $J$ (10,11) $J$ (17 <sub>ex</sub> , 17 <sub>en</sub> )										
(1)	+34	7.12	-0.81	2.24	10.45	9.22	0.20	1.40	9.03	(–) 12.70
	-73	5.82	-1.54	2.44	10.83	9.89	0.47	0.86	8.60	(–) 12.70
(2)	[b]	5.75	-0.66	1.17	12.30	—	—	—	—	—
(3)	[b]	3.62	-0.87	—	11.65	—	—	—	—	—
(4)	[b]	—	—	—	—	11.55	0.67	0.72	6.89	—
(5)	[b]	—	—	—	—	11.73	0.70	1.23	7.97	—
$^{13}\text{C}$ -NMR; Solvens $\text{CD}_2\text{Cl}_2$										
Verb.	$T$ [°C]	$\delta$ (1,6)	$\delta$ (8,13)	$\delta$ (2,5)	$\delta$ (9,12)	$\delta$ (3,4)	$\delta$ (10,11)	$\delta$ (7,14)	$\delta$ (15,16)	$\delta$ (17)
(1)	34	142.1	124.0	134.3	134.2	128.9	126.6	132.2	32.0	29.7
	-123	141.0	123.3	134.7	133.2	130.4	124.9	129.3	30.6	29.5
(5)	[b]	—	144.9	—	134.7	—	125.1	118.9	—	43.0

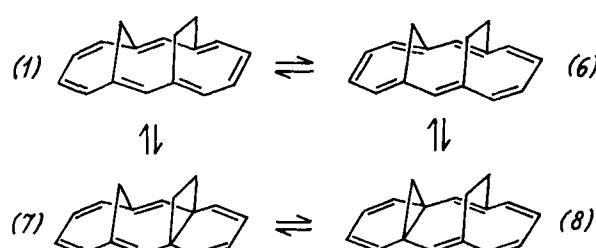
[a] PFT-Hochfeldspektrometer WH 400 der Fa. Bruker Analytische Meßtechnik, Karlsruhe. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS. [b] Raumtemperatur.

ben dem Singulett für  $\text{H}(7,14)$  zwei AA'BB'-Systeme im olefinischen Bereich (Tabelle 1). Bei höherem Feld werden die Signale der  $\text{CH}_2$ -Brücke als AB-System sowie diejenigen der  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -Brücke als AA'BB'-System beobachtet. Die Analyse der Ringprotonensignale ergab bei 34 °C die Daten in Tabelle 1, die im großen und ganzen mit der Struktur (1) vereinbar sind, zumal ein Kern-Overhauser-Effekt von 20 bzw. 28% zwischen den *endo*-ständigen Methylenprotonen die *syn*-Stellung der beiden Brücken beweist. (1) ist danach als Cycloolefin mit alternierenden Doppel- und Einfachbindungen anzusprechen.

Als Modellwerte für die Kopplungskonstanten der Cyclooctatrien- und Cycloheptadien-Partialstruktur von (1) können die Daten der Verbindungen (2)–(5)<sup>[4]</sup> herangezogen werden (Tabelle 1). Allerdings sind (4) und (5) nur bedingt zum Vergleich geeignet, da hier  $C_2$ -Symmetrie und damit ein verdrilltes Dienssystem vorliegt, während für (1) eine weitgehend coplanare Anordnung des C-9- bis C-12-Fragments angenommen werden muß. Die  $J(\text{H},\text{H})$ -Werte im Cyclooctatrien-Fragment von (1) stimmen mit denen der Modellverbindungen gut überein. Die Beobachtung praktisch gleicher  $^3J(\text{H},\text{H})$ -Werte im Cycloheptadien-Fragment könnte zwar mit der erwähnten Coplanarität erklärt werden, war jedoch Anlaß, die Möglichkeit dynamischer Prozesse, die zu einer Mittelung der NMR-Daten führen müssen, zu untersuchen.

Die für (1) in Betracht kommenden valenztautomeren Gleichgewichte sind in Schema 1 zusammengestellt. Dabei

fluß gering, so daß eine nennenswerte Beteiligung der valenztautomeren Strukturen (7) und/oder (8) ausgeschlossen werden kann. Dagegen ergab die Analyse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums in Abhängigkeit von der Temperatur (Tabelle 1) Änderungen der H,H-Kopplungskonstanten, die eindeutig auf eine Doppelbindungsverschiebung vom Typ (1)  $\rightleftharpoons$  (6) hinweisen. Insbesondere der N-Parameter der beiden AA'BB'-Systeme<sup>[6]</sup> der Ringprotonen ist für die damit verbundene Dien-Trien-Isomerie empfindlich<sup>[7]</sup> (Abb. 1). Nach diesen Ergebnissen verlagert sich das Gleichgewicht (1)  $\rightleftharpoons$  (6) bei tiefer Temperatur weiter auf die Seite des stabileren (1). Eine Überschlagsrechnung auf der Basis der vicinalen Kopplung  $J(3,4)$  ergibt bei Raumtemperatur eine Gleichgewichtskonstante  $K \approx 2$  und damit  $\Delta G^0 \approx 2$  kJ/mol zugunsten von (1)<sup>[8]</sup>.



Schema 1.

sollte experimentell ein Austausch (1)  $\rightleftharpoons$  (6) insbesondere über die Temperaturabhängigkeit der H,H-Kopplungskonstanten, ein Austausch (1)  $\rightleftharpoons$  (7) oder (1)  $\rightleftharpoons$  (6)  $\rightleftharpoons$  (8) über die Temperaturabhängigkeit der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen der quartären C-Atome<sup>[5]</sup> nachzuweisen sein. Wie die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten zeigen (Tabelle 1), ist hier der Temperaturein-

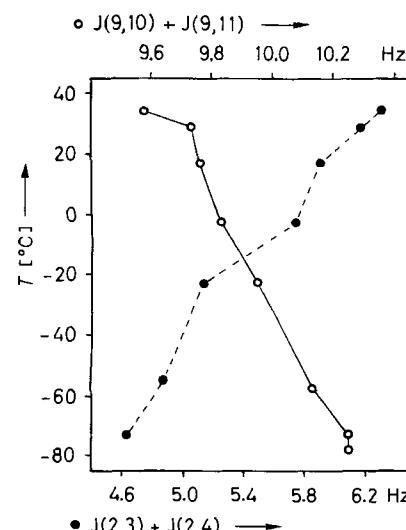


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der N-Parameter [6] in den beiden AA'BB'-Systemen der Ringprotonen H(2)–H(5) und H(9)–H(12) in (1).

Aus der negativen Allylkopplung  $J(2,4)$  und der relativ großen Homoallylkopplung  $J(2,5)$  schließen wir bei (1) auf einen weitaus kleineren Interplanarwinkel C-1,2,5,6/C-2,3,4,5 als es die Röntgen-Strukturanalyse für den Fest-

körper<sup>[3,9]</sup> nahelegt. Die positive Allylkopplung  $J(9,11)$  sowie die Abnahme der Homoallylkopplung  $J(9,12)$  mit tiefer Temperatur sind dagegen mit einer weitgehend coplanaren Anordnung des Diensystems vereinbar, wobei nun auch die bei  $-73^{\circ}\text{C}$  beobachtete Alternanz der vicinalen Kopplungskonstanten besser ins Bild paßt.

Eingegangen am 2. Mai 1980 [Z 601 b]

- [1] a) M. Karpus, J. Chem. Phys. 30, 11 (1959); b) N. Jonathan, S. Gordon, B. P. Dailey, ibid. 36, 2443 (1962).
- [2] H. Günther, H. Schmickler, M.-E. Günther, D. Cremer, Org. Magn. Reson. 9, 420 (1977).
- [3] E. Vogel, H. M. Deger, P. Hebel, J. Lex, Angew. Chem. 92, 943 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 11 (1980).
- [4] (2): H. Günther, H.-H. Hinrichs, Justus Liebigs Ann. Chem. 706, 1 (1967); (3): H. Günther, M.-E. Günther, D. Mondeska, H. Schmickler, ibid. 1978, 165; (4): P. Crews, J. Am. Chem. Soc. 95, 636 (1973); (5): diese Arbeit. (2)–(5) sind in Analogie zu (1) nummeriert.
- [5] H. Günther, T. Keller, Chem. Ber. 103, 3231 (1970).
- [6]  $\text{N} = J(2,3) + J(2,4)$  oder  $J(9,10) + J(9,11)$ ; vgl. H. Günther, Angew. Chem. 84, 907 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 861 (1972).
- [7] H. Günther, H.-H. Hinrichs, Tetrahedron Lett. 1966, 787.
- [8] Ein direkter Nachweis der Valenztautomerie (1)–(6) durch Tieftemperatur-NMR-Messungen (bis  $-140^{\circ}\text{C}$ ) gelang bisher nicht.
- [9] Dort findet man  $152.2^{\circ}$  (J. Lex, persönliche Mitteilung).

Alle drei Verbindungen sind hydrolytisch stabil, jedoch lichtempfindlich; (3) und besonders (4) sind thermisch erst ab Trockeneistemperatur stabil. (2) kristallisiert aus Ethanol oder Methanol in farblosen, sehr dünnen rhombischen Nadeln. (3) kristallisiert dimorph: aus Ether/Ethanol (20:1) in schwach gelben rhombischen Quadern [(3a)], aus Ether/Methanol (20:1) in schwach gelben triklinen Quadern [(3b)]; unterhalb  $-25^{\circ}\text{C}$  werden (3a) und (3b) farblos. Vom farblosen (4) konnten aufgrund seiner thermischen Labilität keine Einkristalle erhalten werden. Alle Zersetzungsprodukte sind intensiv gelb.

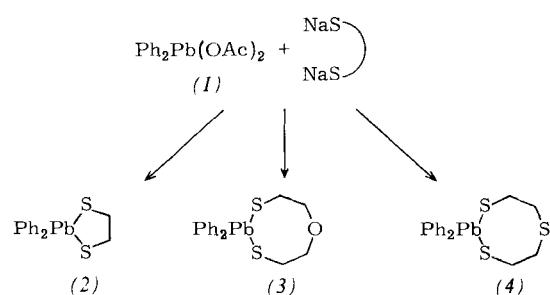
Die Röntgen-Strukturanalysen (bei  $-160^{\circ}\text{C}$ ) von (2), (3a) und (3b)<sup>[10]</sup> ergaben für den fünfgliedrigen Ring von (2) Briefumschlag-Konformation, für die achtgliedrigen Ringe von (3) in (3a) zweimal Sessel-Sessel-Konformation und in (3b) für das eine Molekül (3) Sessel-Sessel-, für das andere Wanne-Sessel-Konformation (Abb. 1). (3b) ist das erste Beispiel mit *beiden* Konformationen des achtgliedrigen Rings (Sessel-Sessel und Wanne-Sessel)<sup>[11]</sup>. Das Vorkommen der beiden Konformationen in (3b) stützt die aus NMR-Spektren gefolgte Annahme, daß in Lösung ein Gleichgewicht zwischen beiden Konformationen existiert<sup>[12]</sup>.

### 1,3,2-Dithioplumbocane – Heterocyclen mit Blei(IV)-Schwefel-Bindungen<sup>[\*\*]</sup>

Von Martin Dräger und Norbert Kleiner<sup>[\*]</sup>

Das Wissen über die biochemische Wirkungsweise von Bleiverbindungen beschränkt sich im wesentlichen auf die starke Koordination von Blei an Schwefel und Stickstoff, durch die es andere Metalle aus einigen Enzymen verdrängen kann<sup>[13]</sup>. Dies gilt sowohl für Blei(II)-Ionen als auch für die als primäre Umweltbelastung auftretenden Organoblei(IV)-Verbindungen<sup>[2]</sup>, die darüber hinaus in sulfidischer Umgebung durch Bakterien bioalkyliert werden können<sup>[14]</sup>. Diese Bedeutung der Blei(IV)-Schwefel-Bindung für den Biokreislauf des Bleis veranlaßte uns zu Strukturuntersuchungen an Verbindungen mit der Gruppe  $\text{R}_2\text{Pb}(\text{S}-)_2$ ; dabei zeigte sich, daß Blei(IV) im Feststoff und in Lösung erstaunlich vielfältige Koordinationsen mit Schwefel bilden kann.

Aus Diphenylbleidiacetat (1)<sup>[14]</sup>, das mit Dinatriumthiolaten schneller und schonender als die Dihalogenide<sup>[15]</sup> reagiert, erhielten wir das schon bekannte<sup>[15]</sup> fünfgliedrige 2,2-Diphenyl-1,3,2-dithioplumbolan (2) und die neuen achtgliedrigen Heterocyclen 5,5-Diphenyl-1,4,6,5-oxadithioplumbocan (3) und 2,2-Diphenyl-1,3,6,2-trithioplumbocan (4).



[\*] Prof. Dr. M. Dräger, Dipl.-Chem. N. Kleiner  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Universität  
Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

[\*\*] Bleihaltige Heterocyclen, 1. Mitterung. Auszugsweise vorgetragen auf der 9th International Conference on Organometallic Chemistry, Dijon, 7. Sept. 1979. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

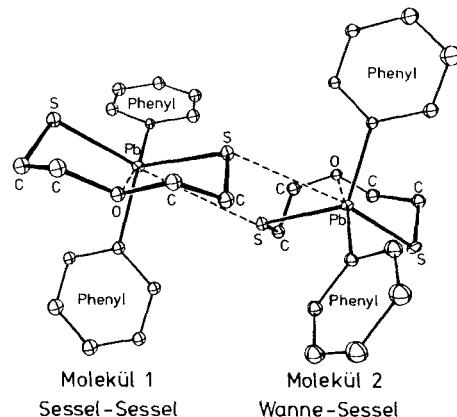


Abb. 1. Dimerenpaar von (3) in der triklinen Modifikation (3b) mit inter- und intramolekularen koordinativen Bindungen (gestrichelt).

Tabelle 1.  $\text{Pb}^{IV}$ –S- und  $\text{Pb}^{IV}$ –O-Abstände in (2), (3a) und (3b) [pm] [a] sowie  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Daten von (2), (3) und (4) [b].

Verb.	$\text{Pb}–\text{S}$ intra- molekular	$\text{Pb} \cdots \text{S}$ inter- molekular	$\text{Pb} \cdots \text{O}$ trans- anular
(2)	252(2)	249(1)	355(2)
(3a)	250.0(3)	249.9(2)	547.5(3)
	250.2(2)	248.2(3)	288.8(6)
(3b)	251.4(5)	251.9(6)	411(1)
	251.8(5)	249.1(5)	292(1)
		375(1)	308(1)
Verb.	$\delta(^{207}\text{Pb})$	$^2J(^{207}\text{Pb}-^{13}\text{C})$	$^3J(^{207}\text{Pb}-^1\text{H})$
(2)	324	6.6	74.2
(3)	125	27.9	81.7
(4)	173	27.9	100.0

[a]  $\text{Pb}^{IV}$ –C-Abstände 218–222 pm. [b] In  $\text{CDCl}_3$  bezogen auf  $\text{PbMe}_4$ ,  $J$  in Hz.

(2) bildet im Kristall über intermolekulare  $\text{Pb} \cdots \text{S}$ -Wechselwirkungen unendliche Ketten; Blei(IV) ist trigonal-bipyramidal koordiniert mit einem langen und zwei kurzen  $\text{Pb}–\text{S}$ -Abständen (Tabelle 1). (3a) enthält im Kristall isolierte (3)-Moleküle, jedoch besteht innerhalb der achtgliedrigen Ringe eine deutliche 1,5-transanulare  $\text{Pb} \cdots \text{O}$ -Wechselwirkung, so daß Blei(IV) auch in (3a) pentakoordiniert ist (Tetraeder mit aufgesetzter Spitze über einer Dreiecksfläche („monocapped“)). Auch in (3b) gibt es 1,5-transanulare  $\text{Pb} \cdots \text{O}$ -Wech-