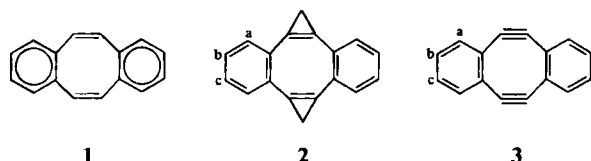


Ein neues planares, antiaromatisches Dibenzo[8]annulen**

Von Heinz Dürr*, Günter Klauck, Karl Peters und Hans Georg von Schnering

Professor Georg Wittig gewidmet

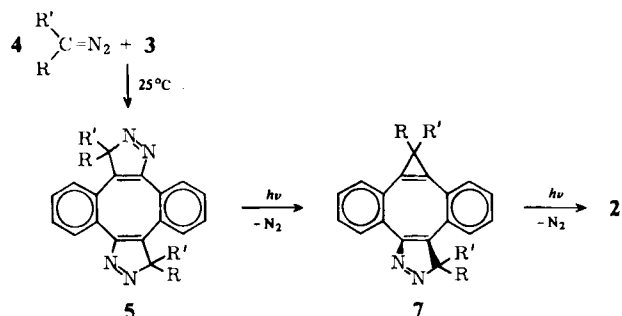
Cyclopropen-Doppelbindungen stehen zwischen der olefinischen CC-Doppel- und der CC-Dreifachbindung. Aus diesem Grund sollte Dibenzo[*a,e*]dicyclopropa[*c,g*]cycloocten **2**, ein Cyclooctatetraenderivat, in dem zwei $>C=C<$ -Einheiten jeweils durch einen Cyclopropenring



ersetzt sind, zwischen dem olefinischen Dibenzo[*a,e*]cycloocten **1** und dem antiaromatischen^[1] [8]Annulen **3**^[4] einzuordnen sein. **3** ist planar^[5] und relativ stabil (transannuläre Wechselwirkungen siehe [6]).

Wir prüften, 1) ob die Cyclopropenringe in **2** eine planare Struktur des Gerüsts von **1** erzwingen; 2) inwieweit die Einebnung in **2** ein antiaromatisches [8]Annulen ermöglicht.

Zur Synthese von **2** wurde das Diin **3** mit den Diazoverbindungen **4a-d** zunächst zu den Bis-3*H*-pyrazolen **5a, b** und den Bis(spiro-3*H*-pyrazolen) **5c, d** umgesetzt. Stufen-

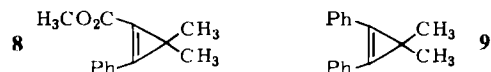


R	R'	5		7		2	
		Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]
a	CH ₃	24	230	8.7	153	1.8	135
b	C ₆ H ₅	65	135				
c	-o-C ₆ H ₄ -o-C ₆ H ₄ -	46	175			16	230
d	-o-C ₆ H ₄ -CO-o-C ₆ H ₄ -	64	120			20	120

weise photochemische N₂-Eliminierung aus **5** ($\lambda > 310$ nm, Pyrexfilter) führt über die Cyclopropapyrazole **7** zu den Biscyclopropenen **2**. Nach der Röntgen-Strukturanalyse^[7] liegt **7a** in der Boot-Konformation vor, Drei- und Fünfring sind *trans*-ständig. **7b-d** konnten nicht analysenrein erhalten werden.

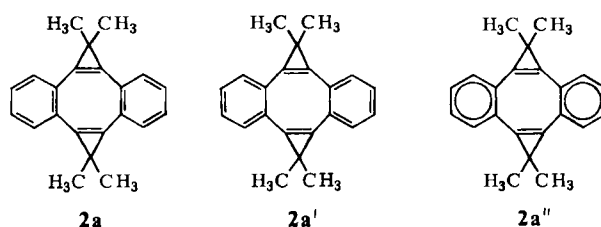
[*] Prof. Dr. H. Dürr, G. Klauck
Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken
Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. K. Peters
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] 42. Mitteilung über Photochemie kleiner Ringe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 41. Mitteilung: E. Lüddecke, H. Rau, H. Dürr, H. Schmitz, *Tetrahedron* 33 (1977) 2677.



Die ¹H-NMR-Signale der Methylcyclopropenprotonen von **2a** ($\delta = 1.30$) sind gegenüber denen von **8** ($\delta = 1.47$), **9** ($\delta = 1.48$) und **7a** ($\delta = 1.48$) um $\Delta\delta = 0.18$ hochfeldverschoben. Auch die Protonen der Benzolringe in **2a** ($\delta = 6.67$ – 6.93) sind im Vergleich zu denen in **7a** ($\delta = 7.04$ – 7.80) abgeschirmt. Dies spricht eindeutig für einen paramagnetischen Ringstrom in **2a**. Somit scheint **2a** als planares, paratropes, antiaromatisches Dibenzo[8]annulen vorzuliegen, für das im Bilde der klassischen Resonanzlehre eher die Grenzstrukturen **2a** und **2a'** als **2a''** gelten.

Eine Röntgen-Strukturanalyse bestätigt, daß **2a** nahezu planar gebaut ist^[7]. Die Bindungslängen von **2a** und **3** (C_a–C_b bzw. C_b–C_c in **2a**: 139.1 bzw. 137.1 pm; in **3**: 138.9 bzw. 136.9 pm) stimmen praktisch überein. Auch die Winkeldeformationen in **2a** und **3** sind trotz struktureller Unterschiede weitgehend ähnlich.



In Analogie zu **3** ist **2a** somit als planares, antiaromatisches [8]Annulen anzusehen. Bis jetzt sind nur wenige planare [8]Annulene bekannt.

Eingegangen am 21. September 1982,
in veränderter Fassung am 21. Januar 1983 [Z 150]
Das vollständige Manuskript dieser Zuskunft erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 347–362

- [1] H. Günther, M. E. Günther, D. Mondeshka, H. Schmickler, *Liebigs Ann. Chem.* 1978, 165.
[4] F. Sondheimer, H. N. C. Wong, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5604; H. N. C. Wong, F. Sondheimer, *Tetrahedron, R. B. Woodward Memorial Issue* 1981, 99.
[5] R. Destro, T. Pilati, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 658.
[6] J. Wirtz, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 162; N.-Z. Huang, F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 96.
[7] Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50355, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Extrem weitreichende ²H-Isotopeneffekte auf die chemischen Verschiebungen in ¹³C-NMR-Spektren von Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen**

Von Stefan Berger* und Hermann Künzer

In jüngster Zeit wurden die ²H-Isotopeneffekte auf die ¹³C-chemischen Verschiebungen bei organischen Verbindungen intensiv untersucht^[1]. Von Interesse ist neben der Isotopiestörung von Gleichgewichten^[2] der Einfluß von Deuterium auf π -Systeme^[3]. Diskutiert werden die Mechanismen der Wechselwirkung, die zur Deutung der Isoto-

[*] Priv.-Doz. Dr. S. Berger, H. Künzer
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Be 631/6) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.