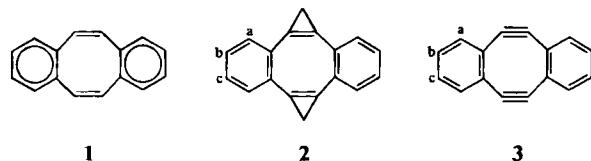


Ein neues planares, antiaromaticsches Dibenzo[8]annulen**

Von Heinz Dürr*, Günter Klauck, Karl Peters und Hans Georg von Schnerring
Professor Georg Wittig gewidmet

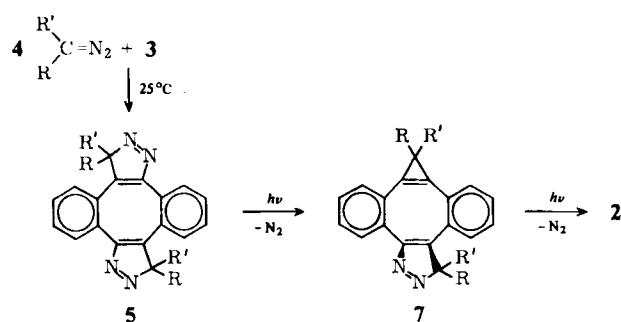
Cyclopropen-Doppelbindungen stehen zwischen der olefinischen CC-Doppel- und der CC-Dreifachbindung. Aus diesem Grund sollte Dibenzo[a,e]dicyclopenta[c,g]cycloocten 2, ein Cyclooctatetraenderivat, in dem zwei $>\text{C}=\text{C}<$ -Einheiten jeweils durch einen Cyclopropenring



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

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

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



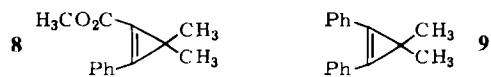
R	R'	5		7		2	
		Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]
a	CH ₃	24	230	8.7	153	1.8	135
b	C ₆ H ₅	65	135				
c	-o-C ₆ H ₄ -o-C ₆ H ₄ -	46	175			16	230
d	-o-C ₆ H ₄ -CO-o-C ₆ H ₄ -	64	120			20	120

weise photochemische N₂-Eliminierung aus 5 ($\lambda > 310$ nm, Pyrexfilter) führt über die Cyclopropapyrazole 7 zu den Biscyclopropen 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

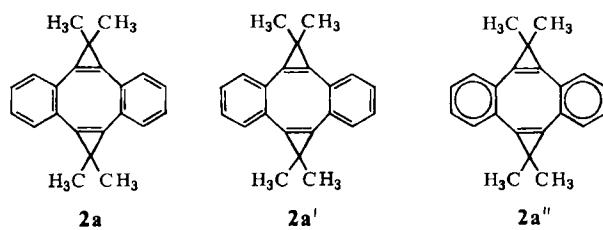
Prof. Dr. H. G. von Schnerring, Dr. K. Peters
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] 42. Mitteilung über Photochemie kleiner Ringe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 41. Mitteilung: E. Lüddeke, 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, antiaromatices 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, antiaromatices [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 Manuscript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 347–362

- [1] H. Günther, M. E. Günther, D. Mondeshka, H. Schmidler, *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.