

(Phasenübergang erster Ordnung); die Heterocyclen drehen sich etwas, so daß die Liganden weniger symmetrisch ausgerichtet sind. Dabei werden zwar die intermolekularen attraktiven Wechselwirkungen der Heterocyclen (Kontakt der Arme) reduziert, jedoch ist dies für das gesamte System offensichtlich günstiger als die vollständige Aufgabe der Ordnung (z. B. in einer Schmelze). Die neue Anordnung (HT-Struktur) pflanzt sich schließlich durch den ganzen Kristall fort, erzwingt die Volumendilatation und vor allem die Ausdehnung in Richtung der für die $B \cdots O$ -Wechselwirkung maßgeblichen c -Achse.

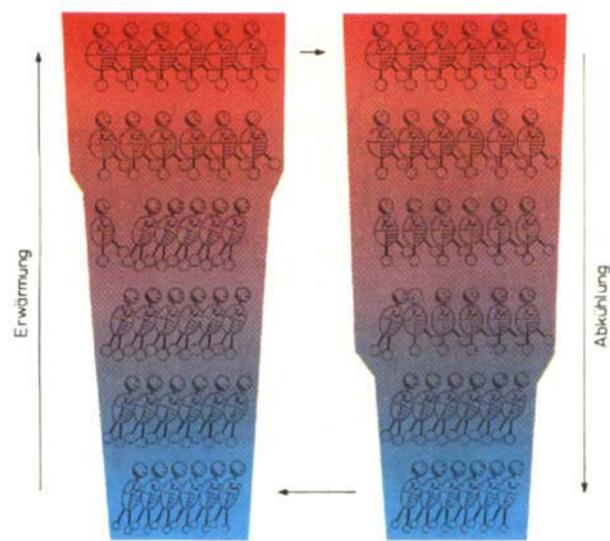


Abb. 3. Modelle des Phasenübergangs: Links: Vorgang beim Erwärmen; rechts: Vorgang beim Abkühlen. Das Volumen wird durch die Breite der Reihen symbolisiert. Die Ellipsen stellen die Heterocyclen dar, die Arme entsprechen den $B \cdots O$ -Wechselwirkungen, die Beine der Stellung der Liganden (Ethylgruppen) und die Füße deren Raumbedarf.

Bei der Abkühlung unterhalb T_2 verhindert nun die Stellung der Liganden eine bessere $B \cdots O$ -Wechselwirkung. Es gibt aber wieder Moleküle in besonderen Positionen, deren Fluktuation die $B \cdots O$ -Wechselwirkung vergrößert und schließlich nach Durchlaufen einer Hysteresis zur sprunghaften Volumenabnahme führt.

Eingegangen am 28. April,
veränderte Fassung am 22. Dezember 1986 [Z 1747]

- [1] P. A. McCusker, E. C. Ashby, H. S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 5179.
- [2] R. Köster, W. R. Scheidt (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim an der Ruhr), unveröffentlichte Ergebnisse; R. B. dankt Prof. R. Köster für das Überlassen von 1.
- [3] LT-Phase: Raumgruppe $P6_3/m$, bestätigt durch parallele Verfeinerung in $P6_3$. Zelldimensionen [\AA]: $a = 9.029(3)$, $c = 6.923(3)$ (-90°); $a = 8.969(1)$, $c = 6.820(1)$ (-160°); $Z = 2$; ρ_{ber} [g cm^{-3}] = 1.13 (-90°), 1.17 (-160°); $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$ [cm^{-1}] = 0.75 (-90°), 0.77 (-160°); $2\theta_{\text{max}} [\circ] = 75$ (-90°), 100 (-160°); beobachtete Reflexe: 586 (-90°), 1411 (-160°); $R_s = 0.044$, 0.049 (-90°), 0.035, 0.038 (-160°). Alle Wasserstoffatome isotrop, alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop mit SHELXTL verfeinert [10].
- [4] HT-Phase: Raumgruppe $P6_3/m$, bestätigt durch parallele Verfeinerung in $P6_3$. Zelldimensionen [\AA]: $a = 15.612(11)$, $c = 7.101(6)$ (-30°); $a = 15.594(5)$, $c = 7.056(4)$ (-70°); $a = 15.576(4)$, $c = 7.038(4)$ (-85°); $Z = 6$, ρ_{ber} [g cm^{-3}] = 1.11 (-30°), 1.12 (-70°), 1.13 (-85°); $\lambda(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.71069 \text{ \AA}$; $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$ [cm^{-1}] = 0.73 (-30°), 0.74 (-70°), 0.74 (-85°); $2\theta_{\text{max}} [\circ] = 45$ (-30°), 40 (-70°), 50 (-85°); beobachtete Reflexe ($F_0 \geq 2.5\sigma(F)$): 574 (-30°), 481 (-70°), 826 (-85°); R_s , $R_w = 0.064$, 0.056 (-30°), 0.044, 0.047 (-70°), 0.048, 0.050 (-85°). Alle Wasserstoffatome isotrop, alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop mit SHELXTL verfeinert [10].
- [5] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Obwald, *J. Appl. Crystallogr.* **18** (1985) 316.

[6] Raumgruppe $P2_1/c$. Zelldimensionen [\AA]: $a = 10.691(1)$, $b = 13.280(2)$, $c = 11.583(3)$; $\beta [\circ] = 99.92(2)$ (-150°); $Z = 4$, ρ_{ber} [g cm^{-3}] = 1.29; $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$ [cm^{-1}] = 0.77; $2\theta_{\text{max}} [\circ] = 55$; beobachtete Reflexe ($F_0 \geq 3.5\sigma(F)$): 2359; R_s , $R_w = 0.073$, 0.061. Zwei Phenylringe coplanar mit dem Heterocyclus, ein Phenylring zusammen mit dem daran gebundenen Boratom zum übrigen System um 10.3° gewinkelt: B-O 1.382, B-C 1.547 \AA ; B-O-B 120.3, O-B-O 119.3 $^\circ$ (Mittelwerte); geringster intermolekularer $B \cdots O$ -Abstand 4.441 \AA [10].

[7] Bei der Phasenumwandlung von 2,6-Diorgano-1,3,5,7-tetraoxa-2,6-dibora-4,8-octalindionen wurde ein ähnlicher Effekt beim Übergang von der 2,6-Diethyl- zur 2,6-Diphenylverbindung beobachtet und in derselben Weise interpretiert: M. Yalpani, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3338.

[8] Raumgruppe $Pnma$. Zelldaten (-70° , $F_p = -65.3^\circ$) [\AA]: $a = 8.325(2)$, $b = 15.772(6)$, $c = 8.432(3)$; $Z = 4$, ρ_{ber} [g cm^{-3}] = 0.96; $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha})$ [cm^{-1}] = 0.50; $2\theta_{\text{max}} [\circ] = 60$; beobachtete Reflexe ($F_0 \geq 5.5\sigma(F)$): 529; R_s , $R_w = 0.086$, 0.099; C_s -Symmetrie des Moleküls, zwei Ethylgruppen *cis*, eine *trans* angeordnet. Torsionswinkel C(Phenyl)-C(Phenyl)-C(Ethyl)-C(Ethyl) [$^\circ$] = -90° , $+97^\circ$, $+88^\circ$; geringste intermolekulare C-C-Abstände sind C_a (Ethyl)-C(Phenyl) 3.579 \AA [10].

[9] Raumgruppe $Pna2_1$, $Z = 4$; Verdrillungswinkel der Phenylgruppen [$^\circ$] = 40.7, -37.2 , 36.1; geringster intermolekularer C-C-Abstand ist C(zentraler Benzolring)-C(Phenyl) 3.441 \AA : Y. C. Lin, D. E. Williams, *Acta Crystallogr. B31* (1975) 318.

[10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52244, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Kinetische ^{15}N -CPMAS-NMR-Untersuchungen einer Doppelprotonenwanderung in einem kristallinen Malonaldehyddiimin-Derivat**

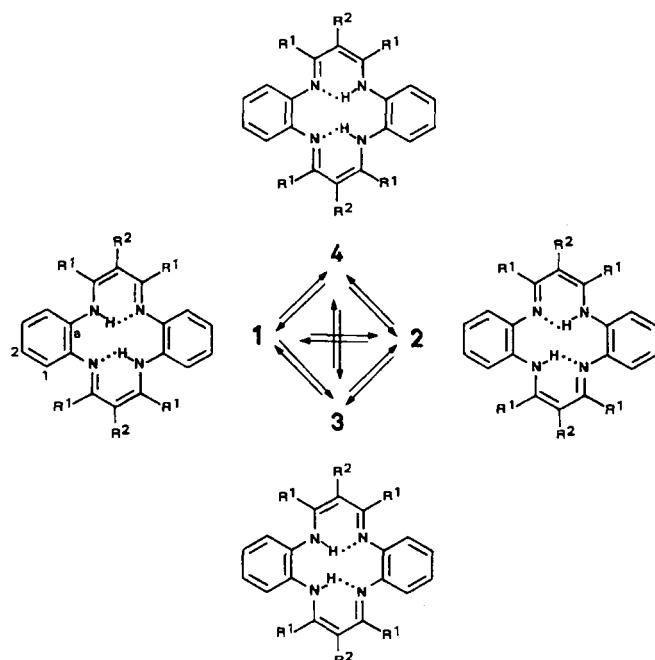
Von Hans-Heinrich Limbach*, Bernd Wehrle, Herbert Zimmermann, Ray D. Kendrick und Costantino S. Yannoni*

Wir berichten hier über die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten für die Protonenwanderung in einem Sechsring-H-Chelat des Malonaldehydtyps mit starken intramolekularen Wasserstoffbrücken. Die Daten wurden durch dynamische ^{15}N -CPMAS-NMR-Spektroskopie^[1] an kristallinem DTAA^[2] gewonnen (Schema 1). Das Problem der Protonenbewegung in Malonaldehyd und seinen Derivaten ist ein Thema von aktuellem experimentellem^[3-10] und theoretischem^[11] Interesse. Aus verschiedenen spektroskopischen (darunter auch NMR-)Untersuchungen^[3-7] ergaben sich Hinweise auf eine Bewegung entlang eines Doppelminimumpotentials bei diesen Verbindungen. Mikrowellenuntersuchungen^[4] weisen auf einen kohärenten Protonentunnelprozeß in gasförmigem Malonaldehyd hin. Alle diese Protonentransferprozesse waren jedoch zu schnell, um Geschwindigkeitskonstanten NMR-spektroskopisch oder mit einer anderen Methode bestimmen zu können. Festkörper-NMR-spektroskopisch^[12] konnte zwar an Naphthazarin (5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon)^[8,9] und Tropolon^[10] bei tiefen Temperaturen ein Einfrieren der Protonenbewegung beobachtet werden; jedoch waren diese Effekte durch die Bildung intermolekularer Wasser-

[*] Priv.-Doz. Dr. H.-H. Limbach, Dipl.-Chem. B. Wehrle
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg
H. Zimmermann
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg
Dr. C. S. Yannoni, R. D. Kendrick
IBM Almaden Research Center
650 Harry Road, San Jose, CA 95120-6099 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

stoffbrücken verursacht. Diese Komplikation kann bei DTAA nicht auftreten. Andererseits wurden Doppelprotonenwanderungen in der Vergangenheit auch in festen Porphinen^[13, 14] beobachtet. Anders als Malonaldehyd und seine Derivate können diese Verbindungen jedoch keine starken intramolekularen Wasserstoffbrücken bilden.



Schema 1. DTAA: $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$; TTAA: $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$. N steht zu 95% für ^{15}N .

Da Protonenwanderungen zwischen Stickstoffatomen im Festkörper besonders gut mit Hilfe der ^{15}N -CPMAS-NMR-Spektroskopie von ^{15}N -angereicherten Verbindungen untersucht werden können^[13], haben wir DTAA unter leichter Abwandlung der Vorschriften für die unmarkierte Verbindung^[15] synthetisiert. Wie in Abbildung 1 gezeigt wird, bestehen die ^{15}N -CPMAS-NMR-Spektren von DTAA bei allen Temperaturen aus zwei Signalen. Bei tiefen Temperaturen ist sowohl das Signal bei hohem Feld (a, charakteristisch für eine NH-Umgebung) als auch das bei tiefem Feld (b, charakteristisch für ein sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom)^[16] scharf. Bei Temperaturerhöhung werden die Linien zunächst breiter, dann wieder schärfer und bewegen sich aufeinander zu, koaleszieren aber nie. Derartige Linienformveränderungen sind typisch für Verbindungen, die in zwei ungleich besetzten, sich ineinander umwandelnden tautomeren Zuständen $1 \rightleftharpoons 2$ der Struktur $N_aH \cdots N_b \rightleftharpoons N_a \cdots HN_b$ existieren^[13, 14]. Zur Simulation der Linienformen wurde von zwei überlagerten Einspinsystemen a und b ausgegangen, die zwischen den Zuständen 1 und 2 (Schema 1) austauschen. Ferner wurde angenommen, daß für die chemischen Verschiebungen gilt

$$\delta_a(1) = \delta_b(2) \quad \text{und} \quad \delta_b(1) = \delta_a(2).$$

Im Bereich des schnellen Austauschs kann die Gleichgewichtskonstante K_{12} der Tautomerie nach Gleichung (a) berechnet werden^[14]. Darin ist Δ der Linienabstand bei der

$$\delta/\Delta = (1 - K_{12})/(1 + K_{12}) \quad (\text{a})$$

Temperatur T und $\Delta = \delta_a(1) - \delta_b(1)$ die bei tiefer Temperatur bestimmbare Differenz der chemischen Verschiebungen im Bereich des langsamen Austauschs. Das Auftreten

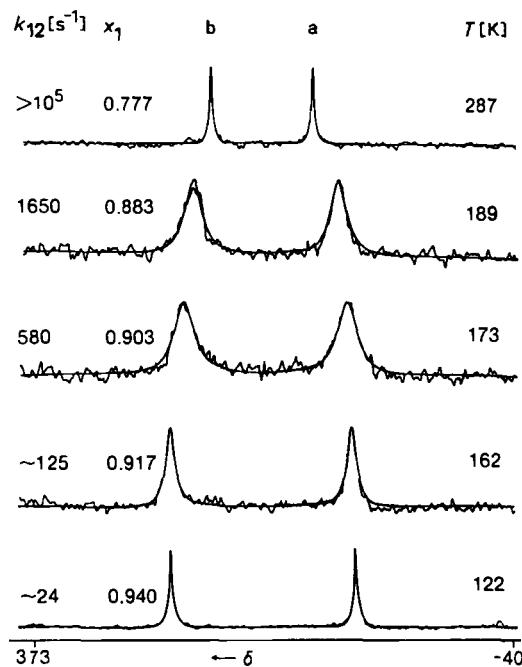


Abb. 1. Überlagerte experimentelle und berechnete ^{15}N -CPMAS-NMR-Spektren von DTAA (95% ^{15}N) bei 6.082 MHz als Funktion der Temperatur. 5 ms Kreuzpolarisationszeit, 4 kHz spektrale Breite, 1 s Wiederholzeit. Zahl der Scans: von 122 bis 287 K: 1640, 1770, 6048, 10464, 10464. Referenz: externes $^{15}NH_4NO_3$. x_1 ist die Population des dominierenden Tautomers 1, k_{12} die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion. Die Linienbreiten ohne Austausch wurden den Spektren bei 122 und 287 K entnommen.

von zwei ^{15}N -Linien im Bereich des schnellen Austauschs bedeutet, daß die Entartung der beiden Tautomere 1 und 2 wegen eines Festkörpereffekts aufgehoben ist. Das nichtdominierende Tautomer 2 liegt bei Raumtemperatur etwa zu 20% vor. Die Spektrensimulationen ergeben eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H_{12} = 3.8 \pm 0.4$ kJ mol $^{-1}$, eine Reaktionsentropie von $\Delta S_{12} = 2 \pm 0.4$ J K $^{-1}$ mol $^{-1}$ und als Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion

$$k_{12}(T) = 10^7 \exp(-14.7 \pm 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$$

In Anbetracht des kleinen Temperaturintervalls von etwa 160 bis 220 K, in dem die Geschwindigkeitskonstanten bisher bestimmt werden konnten, ist die angegebene Temperaturabhängigkeit von k_{12} als vorläufig anzusehen und kann noch mit einem großen Fehler behaftet sein. Deuterierung der NH-Positionen des Moleküls führt zu drastischen Veränderungen im Spektrum: Bei 210 K ist die Deuteronenwanderung ungefähr zehnmal langsamer als die Protonenwanderung. Die für kristallines DTAA gefundene Entropiedifferenz zwischen den beiden tautomeren Zuständen 1 und 2 ist vernachlässigbar klein; dagegen ist der entsprechende Energieunterschied beträchtlich. Er existiert in Lösung nicht und ist daher durch einen Festkörpereffekt verursacht. Leider liegt eine Kristallstrukturanalyse von DTAA, die die Inäquivalenz der Tautomere erklären könnte, bisher noch nicht vor. In Übereinstimmung mit der Literatur^[15, 18, 19] ordnen wir den beobachteten austauschenden Zuständen 1 und 2 die in Schema 1 gezeigten Strukturen zu, in denen eine mögliche van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den inneren Protonen minimiert ist. Daß wir nur zwei ^{15}N -Signale im Bereich des schnellen Austauschs finden, bedeutet, daß die vier Stickstoffatome in kristallinem DTAA paarweise äquivalent sind, d. h. daß die beiden Wasserstoffbrückensysteme durch die gleiche Gleichgewichtskonstante K_{12} für die Tautomerie gekenn-

zeichnet sind. Mit anderen Worten: Beide Protonen „springen“ konzertiert oder kurz nacheinander, d.h. die tautomeren Zustände 3 und 4 in Schema 1 sind nicht in signifikanter Weise besetzt. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zum Verhalten von kristallinem TTAA (Schema 1), das als Mischung aller vier Tautomere 1 bis 4 vorliegt^[17]. Diese Tautomere wandeln sich auf der NMR-Zeitskala schnell ineinander um und sind durch unterschiedliche Energien und damit durch unterschiedliche, temperaturabhängige Populationen gekennzeichnet.

Als Erklärung für die in DTAA im Vergleich zu TTAA wesentlich langsamere Protonenbewegung schlagen wir vor, daß sich die Protonen in TTAA unabhängig voneinander bewegen^[17], während die Bewegung der Protonen in DTAA mehr oder weniger gekoppelt ist. Diese Hypothese wird dadurch gestützt, daß Tetraaza[14]annulene wie DTAA dunkelrot sind (längstwelliger Elektronenübergang bei 450 nm^[19]), TTAA dagegen gelb ist^[18]. Diese Beobachtung korreliert mit dem Befund, daß die vier Methylgruppen von TTAA eine coplanare Einstellung der beiden Chelatuntereinheiten im Kristall verhindern^[20]. Damit sind diese beiden Einheiten in TTAA in grober Näherung elektronisch entkoppelt, so daß die Protonenbewegungen unabhängig sind. Da Malonaldehyd-Derivate auch phototautomerisieren können^[21], erwarten wir ein unterschiedliches Verhalten von DTAA und TTAA bei Belichtung.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wir nicht nur Hinweise auf ein Doppelminimumpotential für die Protonenbewegung 1 \rightleftharpoons 2 in kristallinem DTAA gefunden haben, sondern auch einen durch meßbare Geschwindigkeitskonstanten gekennzeichneten Prozeß mit einem kinetischen Wasserstoff/Deuterium-Isotopeneffekt.

Eingegangen am 1. Oktober 1986,
veränderte Fassung am 21. Januar 1987 [Z 1943]

- [1] CP = cross polarization, Kreuzpolarisation; MAS = magic angle spinning, Probenrotation beim magischen Winkel. Neuere Übersicht zur ¹⁵N-NMR-Spektroskopie: W. von Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem.* 98 (1986) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 383.
- [2] DTAA = [¹⁵N]₄-5,14-Dihydro-7,16-dimethyl-5,9,14,18-tetraazadibenzo[a,h]cyclotetradecen (Dimethyldibenzotetraaza[14]annulen).
- [3] B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr, H. Musso, *Angew. Chem.* 83 (1971) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 251.
- [4] S. L. Baughman, R. W. Duerst, W. F. Rowe, Z. Smith, E. B. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6296.
- [5] H. H. Limbach, W. Seiffert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78 (1974) 532, 641.
- [6] L. J. Altmann, D. Laungani, G. Gunnarsson, H. Wennerström, S. Forsén, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8264.
- [7] R. S. Brown, A. Tse, T. Nakashima, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3157.
- [8] J. R. Lyerla, C. S. Yannoni, C. A. Fyfe, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 208.
- [9] W. I. Shiu, E. N. Duesler, I. C. Paul, D. Y. Curtin, W. G. Blann, C. A. Fyfe, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4546.
- [10] N. M. Szeverenyi, A. Bax, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2579.
- [11] J. Bicerano, H. F. Schaefer III, W. H. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2250.
- [12] C. A. Fyfe, H. Mossbrugger, C. S. Yannoni, *J. Magn. Reson.* 36 (1979) 61.
- [13] H. H. Limbach, J. Hennig, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4059, zit. Lit.
- [14] H. H. Limbach, D. Gerritsen, H. Rumpel, B. Wehrle, G. Otting, H. Zimmermann, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni in H. Sixl, J. Friedrich, C. Bräuchle (Hrsg.): *Photoreaktive Festkörper*. M. Wahl Verlag, Karlsruhe 1985, S. 19-43.
- [15] E. Lorch, E. Breitmaier, *Chem. Ztg.* 99 (1975) 87.
- [16] E. Breitmaier, *Pharm. Unserer Zeit* 6 (1983) 161.
- [17] H. H. Limbach, B. Wehrle, H. Zimmermann, R. D. Kendrick, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [18] F. A. L'Eplattier, A. Pugin, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 917.
- [19] H. Hiller, P. Dimroth, H. Pfizner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 717 (1968) 137.
- [20] V. L. Goedken, J. J. Pluth, S. M. Peng, B. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8014.
- [21] J. A. Pardon, J. Lugtenburg, G. W. Canters, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4272, zit. Lit.

[2.2](1,4)Benzolgchrysenoparacyclophan-Dianion, ein neues, paratropes, doppellagiges Carbanion

Von Ron Frim, Mordecai Rabinovitz*, Henning Hopf* und Joachim Hücker

Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

Zu den herausragenden Eigenschaften der [2_n]Cyclophane zählen die Wechselwirkungen zwischen den vollständig konjugierten π -Elektronensystemen der einzelnen Lagen oder Decks^[1]. Wie die elektronischen Eigenschaften zeigen, bilden die Decks tatsächlich nur ein einziges π -Elektronensystem^[2]. Während diese through-space-Wechselwirkungen an den Neutralmolekülen sehr gut untersucht sind, weiß man über sie in geladenen Cyclophanen nur wenig. Zwar sind bereits einige diatropische [2.2]Paracyclophan-Anionen untersucht worden^[3-7], geladene paratropische Phane wurden aber offenbar noch nicht hergestellt. Wir berichten nun über das erste [2.2]Paracyclophan, in dem ein paratropes 4n π -Dianion mit einem praktisch neutralen Benzolring wechselwirkt. In diesem Fall fungiert der Benzolring als „Sonde“, die sich in einer geometrisch wohl definierten Position befindet und mit der Auskunft über die Beeinflussung der räumlichen Wechselwirkung durch Ladungs- und Anisotropieeffekte erhalten werden kann.

Das System der Wahl ist [2.2](1,4)Benzolgchrysenoparacyclophan-Dianion 1^{2a}, das sich durch Metallreduktionen aus [2.2](1,4)Benzolgchrysenoparacyclophan 1 herstellen läßt (Schema 1). Zur Synthese dieses Kohlenwasserstoffs^[8,9] wurde aus 4-Brommethyl-[2.2]paracyclophan 2 ($R=CH_2Br$) durch Arbusov-Reaktion das Phosphonat 2 ($R=-CH_2PO(OEt)_2$) hergestellt und dieses über eine Wittig-Horner-Reaktion mit dem Handelsprodukt 9-Formylphenanthren verknüpft. Das in 40%iger Ausbeute resultierende trans-Olefin^[9] wurde anschließend durch Bestrahlung (Lampe: Hanau TQ 150) in Toluol in Gegenwart von Iod zu dem Benzochrysenophan 1^[9] photocyclisiert (18%, farblose Blättchen, Zers. 267-269°C). Auf ähnlichem Wege wurde das Chrysenophan 3^[9] (34%, farblose Nadeln, Fp = 149-152°C) hergestellt, wobei eine Wittig-Reaktion zwischen 4-Formyl-[2.2]paracyclophan 2 ($R=CHO$) und dem Ylid aus 1-Naphthylmethylphosphoniumbromid als Startreaktion diente.

Die Reaktion von 1 mit Lithium oder Natrium in [D₈]Tetrahydrofuran ([D₈]THF) bei -78°C lieferte tiefgrüne Lösungen, die gut aufgelöste ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ergaben (Tabelle 1). Die ¹H-NMR-Signale erscheinen zwischen δ = 10.31 und 0.91 für das Natriumsalz sowie 9.81 und 1.14 für das Lithiumsalz. In 1^{2a}/2 Li⁺ rufen die Brückenprotonen breite Signale bei δ = 1.14 (2 H), 1.65 (2 H), 2.82 (2 H) und 3.15 (2 H) hervor. Im Habitus gleichen die ¹H-NMR-Spektren der Dianionen 1^{2a}/2 Li⁺ und 1^{2a}/2 Na⁺ den Spektren anderer, bereits früher hergestellter Dianionen von Polycyclen^[10]. Durch Abfangen mit Sauerstoff wurden beide Anionen quantitativ in 1 zurückgewandelt; Skeletumlagerungen sind demnach nicht eingetreten.

Der interessanteste Teil der ¹H-NMR-Spektren beider Salze besteht aus vier Dubletts (je 1 H), die sich durch Doppelresonanzexperimente den Atomen H_a, H_b, H_c und H_d des Benzolrings zuordnen lassen (Tabelle 1). Herausra-

[*] Prof. Dr. M. Rabinovitz, R. Frim

Department of Organic Chemistry
The Hebrew University of Jerusalem
Jerusalem 91904 (Israel)

Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. J. Hücker

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig