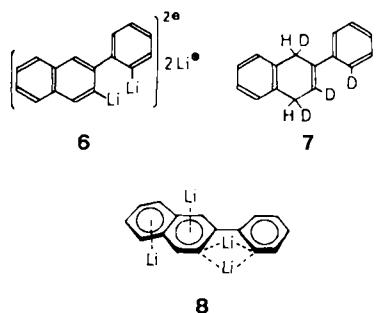


und NOESY-Typ^[10] komplett zugeordnet wurden, sind denen im Naphthalindilithium^[11] sehr ähnlich. 2) Bei den Tieffeld-¹³C-Resonanzen ($\delta = 166.6, 175.4$) muß es sich um diejenigen lithiierten sp^2 -C-Atome^[12] handeln. 3) Im ⁷Li-NMR-Spektrum von **6** findet man bei -100°C drei Resonanzen im Verhältnis 2:1:1 bei $\delta = 7.26, 0.15$ und -0.73 ^[13], die den σ - bzw. π -gebundenen Lithiumatomen^[14] zugeordnet werden können. 4) Abfangversuche mit D_2O



liefern schließlich ein $[\text{D}_4]$ -1,4-Dihydro-2-phenylnaphthalin, das aufgrund seiner Molekülmasse (210.1359) und seines ²H-NMR-Spektrums mit Signalen für zwei Methylen-²H-Atomen und je ein olefinisch und aromatisch gebundenes ²H-Atom (Abb. 1) die Struktur **7** haben muß^[15].

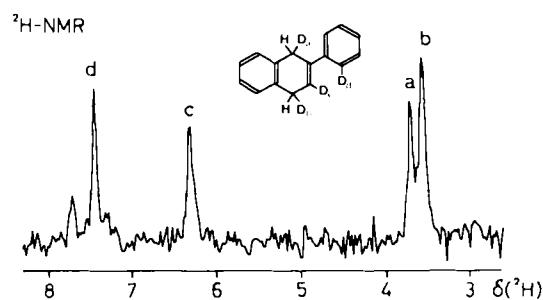


Abb. 1. 60.4 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 1,3,4,2-[D₄]-1,4-Dihydro-2-phenylnaphthalin **7** unter ¹H-Entkopplung (interner Standard: Tetramethylsilan). Die Zuordnung der Methylenpositionen **a** und **b** folgt aus NOE-Messungen für die ¹H-Verbindung.

Die für 2,2'-Dilithiobiphenyl einerseits^[16] und Naphthalindilithium andererseits^[3] gefundenen Festkörperstrukturen machen für die neue Li₄-Verbindung die Struktur **8** wahrscheinlich. Neben den ¹H- und ¹³C-NMR-Befunden ist damit auch die Beobachtung in Einklang, daß die Rotation des *ortho*-metallierten Phenylringes um die C-2,C-1'-Bindung in **8** unterhalb Raumtemperatur nicht nachgewiesen werden kann, während im Dianion **2**²⁻ der analoge Prozeß auf der NMR-Zeitskala erst bei -40°C „einfriert“^[6].

Eingegangen am 22. April 1988 [Z 2718]

- [1] a) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **56** (1984) 151; b) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 353.
- [2] D. Thoenes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3157.
- [3] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7346.
- [4] A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* **138** (1987) 1.
- [5] R. Benken, K. Finneiser, H. von Puttkamer, H. Günther, B. Eliasson, U. Edlund, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 955, 2133.
- [6] R. Benken, H. Günther, unveröffentlicht.
- [7] E. J. Eisenbraun, R. G. Melton, P. W. Flanagan, M. C. Hamming, G. W. Keen, *Prep. Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc.* **16** (1971) B43; vgl. auch J. J. Lamberts, W. H. Laarhoven, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 2202.
- [8] Die Struktur **4** folgt zweifelsfrei aus der Massenfeinbestimmung (M^+ 206.1087; ber. 206.1095) und dem ¹H-NMR-Spektrum mit zwei sehr

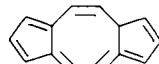
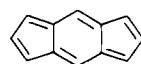
ähnlichen CH_2 -Signalen ($\delta = 3.45, 3.47$), einem Signal für zwei olefinische H-Atome ($\delta = 5.97$) und einem AB-System ($J = 7.9$ Hz) im Arenbereich ($\delta = 7.594, 7.425$).

- [9] Diese Vermutung stützt sich auf die Bildung von 2,2'-Dilithiobiphenyl aus Biphenyldilithium **5** und die rasche Reduktion von **2** [6]. Da **5** jedoch noch nicht gefaßt werden konnte, bleiben andere Bildungsweisen für **6** möglich.
- [10] Übersicht: R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* **95** (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 351.
- [11] R. Benken, H. Günther, *Helv. Chim. Acta* **71** (1988) 694.
- [12] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984.
- [13] Externer Standard 0.1 M LiBr in THF; das Signal bei $\delta = 7.26$ ist deutlich breiter als die Hochfeldsignale, so daß die chemische Verschiebung der σ -gebundenen Lithiumatome nicht gleich sein muß.
- [14] R. H. Cox, H. W. Terry, Jr., L. W. Harrison, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4815.
- [15] Dieser Versuch lieferte auch das der Formel **4** entsprechende $[\text{D}_4]$ -Derivat der Molekülmasse 210.1359.
- [16] U. Schubert, W. Neugebauer, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1184.

Synthese und Struktur von 2,7-Di-*tert*-butyldicyclopenta[*a,e*]cycloocten**

Von Klaus Hafner*, Georg F. Thiele und Carsten Mink

Bicyclisch konjugierte π -Elektronensysteme mit zwei ungeradzahligen Ringen, wie Pentalen, Azulen oder Heptalen^[1], lassen sich als durch eine Einfachbindung überbrückte Annulene auffassen. Auch wenn zwischen die beiden ungeradzahligen Ringe ein geradzahliger Ring eingefügt wird, bleiben die überbrückenden Bindungen in allen Kekulé-Strukturen Einfachbindungen. Von derartigen tricyclischen Systemen sind bislang nur *s*-Indacen **1** und einige seiner Derivate bekannt, die einen erstaunlichen Substituenteneinfluß auf die Bindungsverhältnisse zeigen^[2]. Dem 12 π -Elektronensystem des *s*-Indacens **1** läßt sich der 14 π -Perimeter des Dicyclopenta[*a,e*]cyclooctens **2** gegenüberstellen, für den π -SCF-Rechnungen erwarten ließen, daß die Bindungskovalenzierung ähnlich ausgeprägt ist wie bei *s*-Indacen^[3]. Wir berichten hier über Synthese und Molekülstruktur seines 2,7-Di-*tert*-butylderivats **10**.



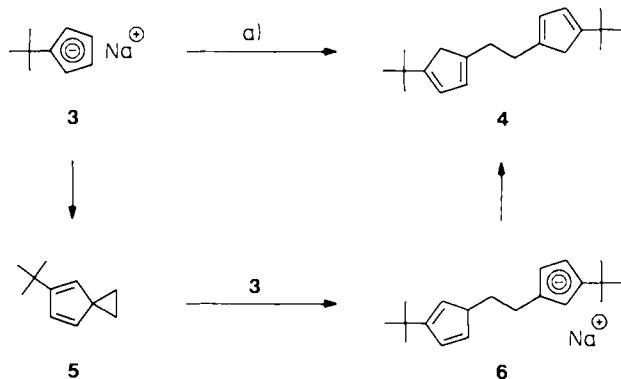
1

2

Für den Aufbau des tricyclischen Ringgerüsts von **10** wählten wir die cyclisierende Kondensation eines 1,2-Dicyclopentadienylethans mit einem Glyoxaläquivalent. Der für die Cyclisierung erforderliche selektive Angriff des Glyoxaläquivalents auf die Nachbarstellung zur Ethano-brücke läßt sich durch Substitution der Cyclopentadienylreste mit einer sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppe erreichen^[4]. Das entsprechende 1,2-Bis(*tert*-butylcyclopentadienyl)-ethan **4**^[5] kann leicht aus Natrium-*tert*-butylcyclopentadienid **3** und 1,2-Dibromethan erhalten werden (farbloses Öl, Ausb. 61%) (Schema 1). Die Alkylierung von **3** mit 1,2-Dibromethan liefert zunächst bei niedrigen Temperaturen das Spiro[4.2]heptadien **5**^[6], dessen Cyclopropanring erst beim Erhitzen in Gegenwart eines Kronenethers durch ein zweites Äquivalent **3** nucleophil zu **6** geöffnet wird^[7,8].

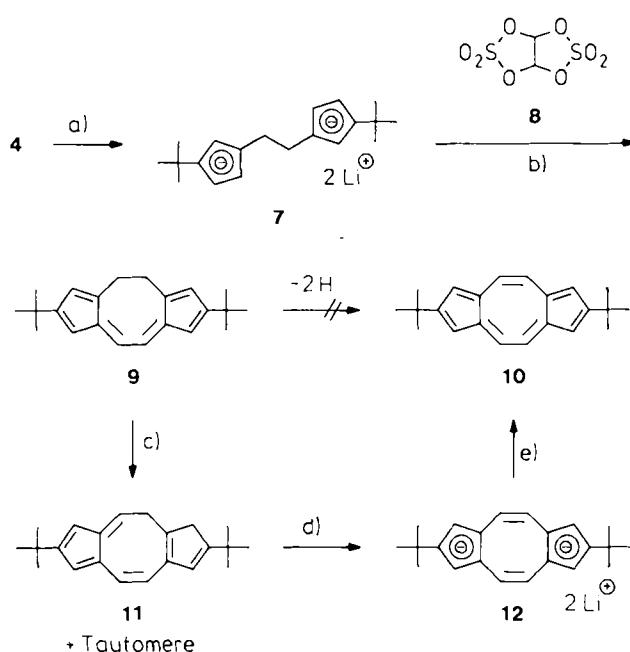
[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dr. G. F. Thiele, C. Mink
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG, Frankfurt am Main, gefördert.



Schema 1. a) 1,2-Dibromethan, NaH, Dibenzo[18]krone-6, Bis(2-methoxyethyl)-ether, -30°C bis 160°C, 5 h; 2. H₂O.

Die Cyclisierung von **4** zum achtgliedrigen Ring gelingt durch Kondensation seines Dilithiumsalzes **7** mit Glyoxalsulfat **8**^[4,9] (Schema 2). Das überbrückte Pentafulvadien **9** (rotviolette Kristalle, Fp = 174°C) entsteht dabei als einziges niedermolekulares Produkt in 9% Ausbeute. Unerwartete Schwierigkeiten bereitete die Einführung einer weiteren Doppelbindung in den Achtring von **9**, da alle Versuche zur direkten Dehydrierung oder zur Funktionalisierung der Methylengruppen fehlschlugen. Zum Erfolg führt jedoch die säurekatalysierte Tautomerisierung von **9**, die mit Trifluoressigsäure bei -20°C in bis zu 40proz. Ausbeute eine Tautomerenmischung (orangegegelbes Öl) liefert, in der nach dem ¹H-NMR-Spektrum das 3,4-Dihydroisomer **11** dominiert. Triebkraft dieser Reaktion dürfte die Abnahme der Ringspannung im Achtring sein, der in **11** nach Modellbetrachtungen eine spannungsarme Pseudo-Bootkonformation hat. Im Gegensatz zu **9** lassen sich **11** und seine Tautomere mit Lithiumtetramethylpiperid zum Dianion **12** deprotonieren; durch Oxidation mit molekularem Sauerstoff erhält man daraus den vollständig konjugierten Kohlenwasserstoff **10** in 53% Ausbeute als luftbeständige, rotbraune Kristalle (Fp = 199°C).



Schema 2. a) nBuLi, TMEDA, n-Hexan; b) THF, -70°C bis 20°C; c) 1. CF₃COOH, CH₂Cl₂, -25°C, 30 min; 2. Et₃N; d) Lithiumtetramethylpiperid, THF, -70°C bis 20°C; e) O₂, THF, -70°C.

10 zeigt im ¹H-NMR-Spektrum mit einer signifikanten Tieffeldverschiebung aller Signale gegenüber denen der Dihydroverbindung **9** deutliche Diatropie. Die geringe Zahl von nur drei Signalen im ¹H-NMR- und von sechs Signalen im ¹³C-NMR-Spektrum (Tabelle 1) spricht für

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **4**, **9** und **10**. ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz), ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.47 MHz), UV (n-Hexan).

4: ¹H-NMR: δ = 1.14–1.28 (m, 18 H, rBu), 2.48–3.02 (m, 8 H, CH₂), 5.75–6.26 (m, 4 H, Olefin-H); UV: λ_{max} (lg ε) = 253 nm (3.83)

9: ¹H-NMR: δ = 1.16 (s, 18 H, rBu), 2.39, 2.86 (2 br. s, 4 H, CH₂), 5.65 (d, J = 2.2 Hz, 2 H, 1/8-H), 6.15 (s, 2 H, 3/6-H), 6.52 (s, 2 H, 9/10-H); UV: λ_{max} (lg ε) = 228 (3.88) sh, 262 (3.47) sh, 327 (4.17) sh, 344 (4.40) sh, 358 (4.52), 376 (4.40), 458 nm (2.78)

10: ¹H-NMR: δ = 1.33 (s, 18 H, rBu), 6.84 (s, 4 H, 1/3/6/8-H), 7.27 (s, 4 H, 4/5/9/10-H); ¹³C-NMR: δ = 30.22 (q, C(CH₃)₃), 32.85 (s, C(CH₃)₃), 124.90 (d, C-1/3/6/8), 126.15 (d, C-4/5/9/10), 139.30 (s, C-3a/5a/8a/10a), 160.87 (s, C-2/7); UV: λ_{max} (lg ε) = 217 (4.19), 324 (4.88) sh, 335 (5.02), 413 (3.51) sh, 425 (3.54) sh, 435 (3.59), 460 (3.53), 923 (1.99), 1015 (1.93) sh, 1064 (1.91) sh, 1375 nm (1.64) sh

eine Molekülstruktur mit *D*_{2h}-Symmetrie und delokalisiertem π-Elektronensystem. Bestätigt wird dies von der Röntgenstrukturanalyse^[10], die für **10** ein ebenes Ringsystem mit Inversionszentrum ergibt (Abb. 1). Der maximale Ab-

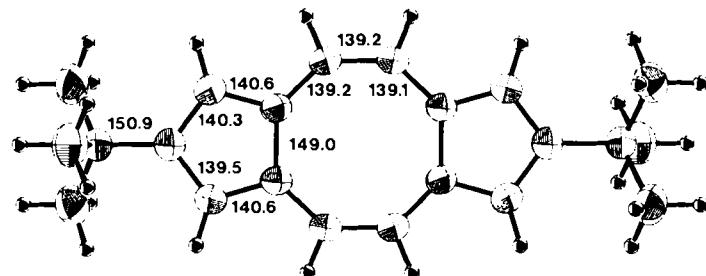


Abb. 1. Struktur von **10** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) bei Raumtemperatur mit ausgewählten Bindungslängen [pm].

stand der Ring-C-Atome von der mittleren Ebene beträgt ± 1.5 pm. Der Perimeter des Moleküls weist mit CC-Bindungslängen um 140 pm einen weitgehenden Bindungsausgleich auf, während die beiden Brücken mit 149 pm deutlich länger sind. Die überbrückenden Bindungen haben demnach wie in Azulen^[11] überwiegend Einfachbindungscharakter.

Die Analogie zum Azulen erstreckt sich auch auf das Elektronenspektrum von **10**, das wie das des Azulens aus drei strukturierten Bandensystemen besteht, deren Extinktionen mit zunehmender Wellenlänge abnehmen. Ihre Lagen sind allerdings gegenüber denen der Banden von Azulen stark bathochrom verschoben, so daß die längstwelligen Absorptionen bereits im nahen IR liegen.

10 gehört nicht nur zu den wenigen Kohlenwasserstoffen mit planarem Achtring^[1,12], sondern ist darüber hinaus auch ein vollständig ebenes 14π-Elektronensystem, das außer dem 14π-Perimeter keine weiteren cyclisch konjugierten Untereinheiten hat. Molekülstruktur und spektroskopische Eigenschaften rechtfertigen die Klassifizierung von **10** als nichtbenzoiden aromatischen Kohlenwasserstoff.

Eingegangen am 28. April 1988 [Z 2727]

- [1] D. Lloyd: *Non-benzenoid Conjugated Carbocyclic Compounds*, Elsevier, Amsterdam 1984, zit. Lit.
- [2] K. Hafner, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 165; *Pure Appl. Chem. Suppl.* 2 (1971) 1; K. Hafner, H.-P. Krimmer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 199; K. Hafner, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 939; K. Hafner, B. Stowasser, H.-P. Krimmer, S. Fischer, M. C. Böhm, H. J. Lindner, *Angew. Chem.* 98 (1986) 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 630; E. Heilbronner, Z.-Z. Yang, *ibid.* 99 (1987) 369 bzw. 26 (1987) 360; J. D. Dunitz, C. Krüger, H. Irngartinger, E. F. Maverick, Y. Wang, M. Nixdorf, *ibid.* 100 (1988) 415 bzw. 27 (1988) 387.
- [3] A. Toyota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 1152.
- [4] K. Hafner, G. F. Thiele, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2567.
- [5] Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.
- [6] R. Y. Levina, N. N. Mezentsova, O. V. Lebeda, *Zh. Obshch. Khim.* 29 (1955) 1079; B. F. Hallam, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* 1958, 646; K. Alder, H.-J. Ache, F. H. Flock, *Chem. Ber.* 93 (1960) 1888; C. F. Wilcox, Jr., R. R. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 3866; H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Tetrahedron* 27 (1971) 4343.
- [7] T. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer, A. Woltermann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 328.
- [8] Aus Natriumcyclopentadienid kann nach diesem Verfahren auch das unsubstituierte 1,2-Dicyclopentadienylethan erhalten werden (farblose Kristalle, $F_p = 10^\circ\text{C}$, Ausb. 41%).
- [9] H. Sauter, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 84 (1972) 297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 296; H. Sauter, B. Gallenkamp, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 110 (1977) 1382.
- [10] Kristalldaten für 10: Triklin, $P\bar{1}$, $Z=1$, $a=955.2(4)$, $b=866.4(4)$, $c=621.2(3)$ pm, $\alpha=105.39(1)^\circ$, $\beta=95.82(1)^\circ$, $\gamma=115.21(1)^\circ$. Mo K_α -Strahlung, 1991 unabhängige Reflexe, davon 1741 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 141 Parameter verfeinert, $R=0.062$, $R_w=0.053$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53098, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. J. Lindner und Herrn Dr. H. Paulus für die Röntgenstrukturerforschung.
- [11] K.-P. Zeller in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie*, Bd. 5/2c, Thieme, Stuttgart 1985, S. 127, zit. Lit.
- [12] T. Sugimoto, M. Shibata, S. Yoneda, Z. Yoshida, Y. Kai, K. Miki, N. Kasai, T. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7032; M. Oda, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 7.

Koordination in zweiter Sphäre: Addukte von Phosphaniübergangsmetall-Komplexen an β -Cyclodextrin und Methylderivate**

Von David R. Alston, Alexandra M. Z. Slawin, J. Fraser Stoddart*, David J. Williams und Ryszard Zarzycki

Über die Zweitsphären-Koordination^[1] von Übergangsmetallkomplexen, die hydrophobe Liganden enthalten, mit Cyclodextrinen ist noch wenig bekannt^[2]. Nur zwei derartige supramolekulare Addukte konnten durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden^[3]. In beiden Fällen dringt der hydrophobe Ligand durch die größere Öffnung des Rezeptormoleküls, d.h. auf der Seite der sekundären Hydroxygruppen, in den Innenraum des Cyclodextrins ein. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen ergaben, daß der hydrophobe Ligand auch in Lösung in den Innen-

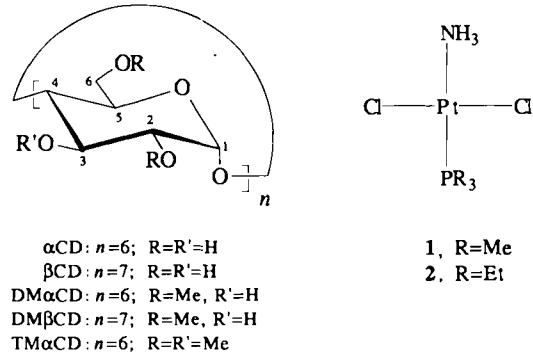
[*] Dr. J. F. Stoddart, Dr. D. R. Alston [*], Dr. R. Zarzycki
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

Dr. D. J. Williams, A. M. Z. Slawin
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (Großbritannien)

[*] Neue Adresse:
Smith Kline & French Research Ltd
The Frythe, Welwyn AL6 9AR (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Johnson Matthey Technology Centre und vom Science and Engineering Research Council in the United Kingdom gefördert.

raum eindringt, jedoch erhält man dabei keine eindeutige Information über die für die Adduktbildung bevorzugte Rezeptorseite^[4]. Viele Triarylphosphanübergangsmetall-Komplexe werden als Katalysatoren^[5] und einige bei der Behandlung rheumatoider Arthritis eingesetzt^[6]. In Fortführung unserer Arbeiten zur Zweitsphären-Koordination^[1] untersuchten wir nun die Adduktbildung von Triarylphosphanplatin-Komplexen mit Cyclodextrinen und Methylderivaten in wässriger Lösung. Dabei fanden wir das erste kristalline Cyclodextrin-Addukt, in dem das Substratmolekül an der Seite des Rezeptors gebunden ist, die die primäre Hydroxygruppe trägt, also an der Seite mit der kleineren Öffnung.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer 1:1-Mischung (5.7 mM) von *trans*-[Pt(PMe₃)Cl₂(NH₃)] 1 und β -Cyclodextrin (β CD) in D₂O ist das Signal für die H-3-Protonen im Innenraum des CD-Moleküls gegenüber dem freien Rezeptor um 0.037 ppm zu höheren Frequenzen verschoben. Für die Methylprotonen des PMe₃-Liganden des Komplexes 1 findet man allenfalls eine Verschiebung zu höheren Frequenzen (um 0.104 ppm). Hieraus läßt sich schließen, daß der PMe₃-Ligand von 1, wie andere hydrophobe Liganden, in den Innenraum des Cyclodextrins eindringt. Die damit verbundenen Differenzen der chemischen Verschiebung ändern sich mit der Konzentration des 1:1-Addukts in einer Weise, daß auf eine 1:1-Stöchiometrie geschlossen werden kann. Die quantitative Auswertung^[7] dieser Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung in D₂O bei 22°C ergibt für die Bindungskonstante K_a des Addukts einen Mittelwert^[8] von 2950 mol⁻¹ kg. Dies entspricht einer freien Bildungsenergie ($-\Delta G^\circ$) von 19.6 kJ mol⁻¹. K_a ist um den Faktor zehn größer als die bislang^[3] für Addukte zwischen α CD und anderen Übergangsmetallkomplexen gefundenen^[9]. Interessanterweise findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer 1:1-Mischung von 1 und α CD in D₂O keine Änderung der chemischen Verschiebung (bezogen auf die Reinsubstanzen), d.h. es wird kein Addukt gebildet.

Eine Röntgenstrukturanalyse^[10] von Einkristallen^[11] des Adduktes β CD·1 (Abb. 1) ergab, daß bei 57% der Addukte der PMe₃-Ligand von 1 in der kleineren Öffnung des β CD-Torus steckt, die von den primären Hydroxygruppen flankiert wird (Abb. 1 unten). In den restlichen 43% der Addukte scheint 1 eine stark fehlgeordnete Fläche zu bilden, die auf der größeren (die sekundären Hydroxygruppen tragenden) Öffnung des β CD-Torus wie ein Deckel aufliegt. Der Vergleich des Innendurchmessers von α CD (4.7–5.2 Å)^[12] und β CD (6.0–6.4 Å)^[12] mit dem van-der-Waals-Durchmesser des PMe₃-Liganden (6.0 Å) erklärt, warum α CD kein Addukt mit 1 bildet. Daß der PMe₃-Durchmesser nahe am Minimum des β CD-Innendurchmessers liegt, dürfte die Ursache dafür sein, daß man bei β CD·1 keine nennenswerten Rezeptor-Substrat-Kontakte findet.