

Protonenresonanz-Spektroskopie ungesättigter Ringsysteme, XXX¹⁾**Benzo[c]-1,7-methano[12]annulen und sein Dianion**

*Maria-Eugenia Günther^a, Peter Schmitt^a, Detlef Moskau^a,
Harald Günther*^a, Lawrence T. Scott*^b und Mark A. Kirms^b*

Fachbereich 8, Organische Chemie II, Universität Siegen^a,
D-5900 Siegen, und

Department of Chemistry, University of Nevada^b,
Reno, Nevada 89557, U.S.A.

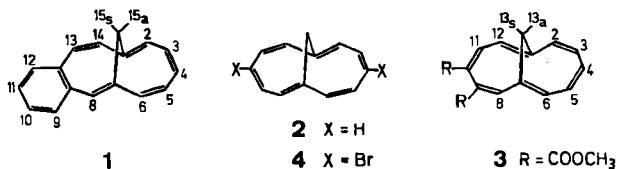
Eingegangen am 2. Mai 1986

Die 400-MHz-¹H-NMR-Spektren von Benzo[c]-1,7-methano[12]annulen (1) und seinem Dianion wurden hinsichtlich chemischer Verschiebungen und H,H-Spin-Spin-Kopplungskonstanten mit Hilfe zweidimensionaler Methoden und iterativer Berechnungen analysiert. Bindungsordnungen und CC-Bindungslängen wurden auf der Basis der ³J-Werte abgeschätzt. Der Effekt der Benzoanellierung für die paratropen bzw. diatropen Eigenschaften von 1 bzw. 1²⁻ ergibt sich durch einen Vergleich der chemischen Verschiebungen mit denen der Stammsysteme 1,7-Methano[12]annulen (2) und seinem Dianion (2²⁻). Im Kohlenwasserstoff ist der paratropen Charakter um ca. 40–50% reduziert, während die Reduktion des diamagnetischen Verhaltens im Dianion ca. 10% beträgt. Der Q-Wert für beide Systeme ist charakteristisch für schwachen [4n]- π -Charakter in 2 und starken [4n + 2]- π -Charakter in 2²⁻. Zusätzlich werden die Ergebnisse der Analyse des ¹H-NMR-Spektrums von 9,10-Dimethyl-1,7-methano[12]annulen-9,10-dicarboxylat (3) angegeben und im Hinblick auf die Struktur der Verbindung diskutiert. Die in 3 vorliegende Bindungsfixierung weicht von der in den benzoanellierten Systemen ab.

Proton Resonance Spectroscopy of Unsaturated Ringsystems, XXX¹⁾**Benzo[c]-1,7-methano[12]annulene and Its Dianion**

The 400-MHz ¹H NMR spectra of benzo[c]-1,7-methano[12]annulene (1) and its dianion have been analyzed in terms of chemical shifts and H,H spin-spin coupling constants using two-dimensional methods and iterative calculations. Bond orders and CC bond lengths have been estimated from the ³J values and the effect of benzoannulation on the paratropic and diatropic behaviour of 1 and 1²⁻, respectively, is derived from the chemical shifts in comparison with those obtained for the parent systems 1,7-methano[12]annulene (2) and its dianion (2²⁻). In the hydrocarbon, paratropism is reduced by approx. 40–50%, while in the dianion the reduction of diatropism amounts to approx. 10%. The Q value of both systems is characteristic of weak [4n]- π -character for 2 and strong [4n + 2]- π -character for 2²⁻. In addition, the results of the ¹H NMR analysis of 9,10-dimethyl 1,7-methano[12]annulene-9,10-dicarboxylate (3) are given and discussed with respect to the structure of this compound. The bond fixation present in 3 differs from that in the benzo-annulated systems.

Während früher bei Annulensynthesen die Einführung von Benzolringen oft synthetisch bedingt war, hat in den letzten Jahren unabhängig davon das Interesse an Benzoannulen als reizvollen Studienobjekten zur Problematik der gegenseitigen Beeinflussung kondensierter π -Systeme zugenommen²⁾. Die Frage, inwieweit Benzol als Aromat par excellence die cyclische π -Elektronen-Delokalisation eines ankondensierten $[n]$ Annulens zu stören vermag und in welchem Umfang das aromatische Sextett selbst durch Anellierung in seinen Eigenschaften verändert wird, steht dabei im Vordergrund. Derartige Untersuchungen werden am besten mit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie durchgeführt, da einerseits die chemischen Verschiebungen der Protonen empfindliche Sonden für die Veränderung dia- oder paratropischer Eigenschaften sind, und andererseits insbesondere die vicinalen ^1H , ^1H -Kopplungskonstanten eine mögliche Bindungsalternanz anzeigen. Wir berichten hier über die Untersuchung des Benzo[*c*]-1,7-methano[12]annulens (**1**) und seines Dianions (1^{2-}). **1** ist kürzlich durch Cycloaddition von Dehydrobenzol an 1,5-Methano[10]annulen³⁾ erhalten worden⁴⁾. Seine Reduktion zum Dianion ist, wie unten gezeigt wird, leicht möglich. Beide Systeme erlauben auch einen interessanten Vergleich mit den Stammsystemen 1,7-Methano[12]annulen⁵⁾ (**2**) und dem Dianion⁶⁾ **2**²⁻. Ferner stand der durch Cycloaddition von Acetylendicarbonsäureester an 1,5-Methano[10]annulen zugänglicher Diester **3**⁷⁾ zur Verfügung, der in die Untersuchung einbezogen wurde.

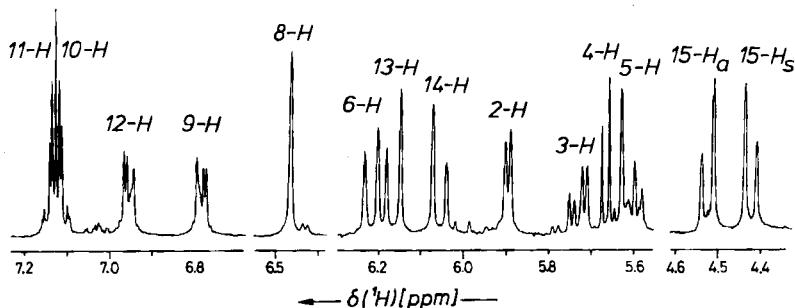


Ergebnisse

*Benzo[*c*]-1,7-methano[12]annulen (1):* Abb. 1 (a) zeigt das 400-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1**. Die in unserer vorläufigen Mitteilung⁴⁾ getroffene Zuordnung der ^1H -Resonanzen stützte sich auf die beobachteten Signalintensitäten und -multiplizitäten, die im wesentlichen durch die vicinalen Kopplungen geprägt sind, sowie auf selektive Doppelresonanzexperimente. Sie konnte nun durch zweidimensionale skalare und Kern-Overhauser-(NOE)-Korrelationen (COSY^{8,9)} bzw. NOESY-Spektren^{8,10)} überprüft werden.

Infolge intensiver Fernkopplungen sind die Liniens des 10-Spinsystems der Annulenprotonen verbreitert, während die schärfenen Absorptionen der Protonen am Benzorest bei tiefem Feld hervortreten. Entkopplung des Signals bei tiefstem Feld (2H) führt zu Singulettabsorptionen bei δ = 6.957 und 6.784, zwei Signalen, die untereinander nur schwach gekoppelt sind und daher den endständigen Protonen am Benzorest zugeordnet werden können. Auch im gekoppelten Spektrum sind diese Signalgruppen durch ihren annähernden AA'XX'-Habitus als die Absorptionen von 9-H und 12-H ausgewiesen. 8-H ist als Singulett sofort zu erkennen, während für 13-H und 14-H als AB-System und 2-H sowie 6-H als endständige

a)



b)

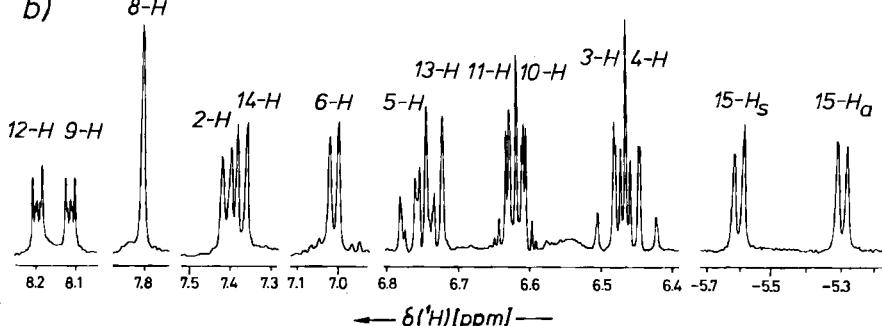


Abb. 1. 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren von Benzo[c]-1,7-methano[12]annulen (1) (a) und Benzo[c]-1,7-methano[12]annulen-Dianion (1 $^{2-}$) (b)

Protonen des Fünfspinsystems im Annulenring DublettabSORPTIONEN zu erwarten sind. Dubletts von Dubletts findet man für 3-H bis 5-H. In einem weiteren Dopplersonanz-Experiment liefert Einstrahlen bei 8-H ($\delta = 6.466$) Entkopplungseffekte beim Tieffeld-Dublett des Brücken-AB-Systems. Wegen der für überbrückte Annulene geltenden Regel $^4J_{\text{anti}} > ^4J_{\text{syn}}$ ¹¹⁾ muß die Resonanz bei $\delta = 4.521$ somit 15-H_a zugeordnet werden. Dies wird durch ein zusätzliches Entkopplungsexperiment mit dem Entkopplerfeld bei $\delta(6\text{-H})$ (6.220 ppm) bestätigt, bei dem im B-Teil bei $\delta = 4.425$ eine Fernkopplung verschwindet.

Die in Abb. 2 gezeigten ^1H , ^1H -Verschiebungskorrelationen sichern diese Befunde und liefern gleichzeitig die restlichen Nachbarschaftsbeziehungen innerhalb der Teilspektren. Insbesondere die Zuordnung der Benzoprotonen, die aufgrund der geringen Verschiebungsdifferenz zwischen 10-H und 11-H schwierig ist, läßt sich hier im vergrößerten Spektrenausschnitt [Abb. 3 (a)] gut erkennen. Die für die endgültige Zuordnung wichtige Verknüpfung der Teilsysteme gelingt schließlich über ein zweidimensionales NOE-Spektrum, das die räumliche Nachbarschaft der Protonen 8/9, 12/13, 14/2 und 6/8 aufdeckt (Abb. 4), womit sämtliche Resonanzen festgelegt sind. Danach muß die früher⁴⁾ getroffene Reihenfolge der Benzoressonanzen revidiert werden¹²⁾. Das neue Ergebnis wird unabhängig durch die im NOESY-Spektrum nachgewiesenen vicinalen NOE-Effekte im Aromatenbereich [Abb. 3 (b)] bestätigt.

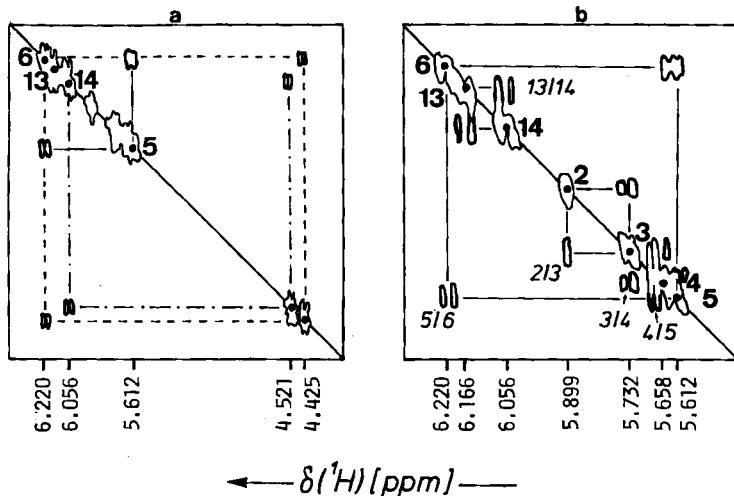


Abb. 2. (a) COSY-Spektrum von 1 mit Fernkopplungskorrelation zur Zuordnung der Brückenprotonen. Wegen $^4J_{anti} > ^4J_{syn}$ muß 14-H mit 15-H, und 6-H mit 15-H, korrelieren
 (b) COSY-Spektrum mit vicinalen Korrelationen im Annulenteil von 1. Das separate AB-System von 13-H und 14-H läßt sich klar erkennen (Korrelationssignale in Fettdruck)

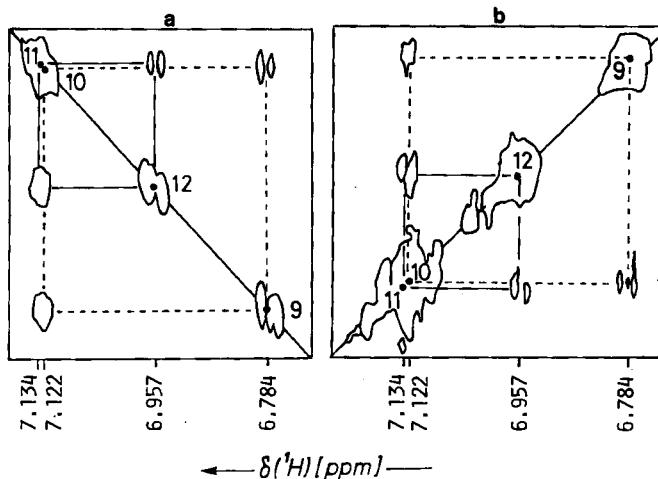


Abb. 3. (a) COSY-Spektrum von 1 mit vicinalen Wechselwirkungen zur Zuordnung der Benzoprotonen
 (b) NOESY-Spektrum von 1 mit vicinalen NOE-Effekten zur Zuordnung der Benzoprotonen; beide Experimente bestätigen, daß von den stark überlagerten Absorptionen bei $\delta = 7.12$ der Tieffeldteil mit dem Signal bei $\delta = 6.957$ korreliert

Die so getroffene Zuordnung der Resonanzfrequenzen bildete die Grundlage für die iterative Spektrenanalyse, für die einzelne Teile des Spinsystems ausgewählt wurden. So konnten die Benzoprotonen 9-H bis 12-H zusammen mit 8-H und 13-H als 6-Spin-Fall, die Annulenprotonen 2-H bis 6-H als 5-Spin-Fall und unter Hinzunahme von 8-H und 14-H als 7-Spin-Fall behandelt werden. Von den zahl-

reichen Fernkopplungen konnten viele wegen ihrer kleinen Beträge (< 0.5 Hz) nicht aufgelöst werden. Dies führt zu der bereits erwähnten Linienverbreiterung und verleiht dem Spektrum wegen der Dominanz der 3J -Werte den Charakter eines „scheinbar einfachen“ Spektrums 1. Ordnung.

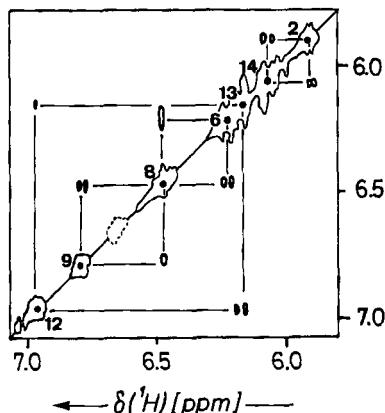


Abb. 4. NOESY-Spektrum zur Verknüpfung der Teilspektren im ^1H -NMR-Spektrum von 1 über NOE-Effekte (Korrelationssignale in Fettdruck)

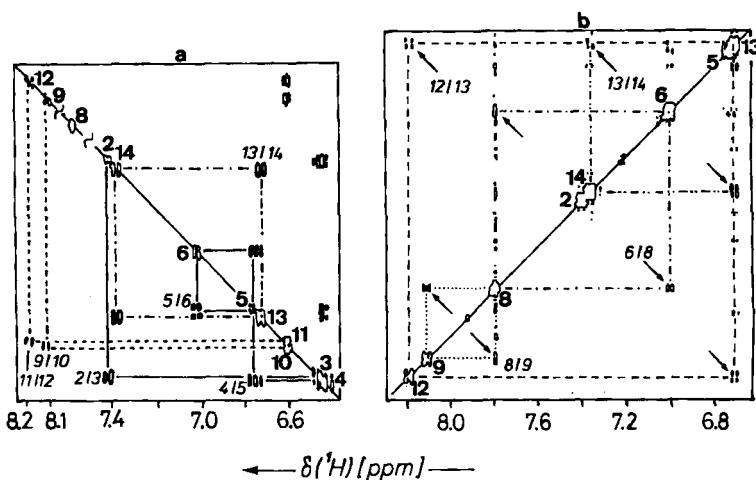


Abb. 5. (a) COSY-Spektrum von 1^{2-} mit Zuordnung der Benzoprotonen (— — —), des isolierten AB-Systems 13,14-H (— · —) und des Fünfspinsystems vom 2-H bis 6-H im Annulenteil (— — — — —)

Benzo[*c*]-1,7-methano[12]annulen-Dianion (1^{2-}): Behandelt man **1** unter Luftausschluß in THF mit metallischem Kalium, so zeigt die Lösung nach Grünfärbung

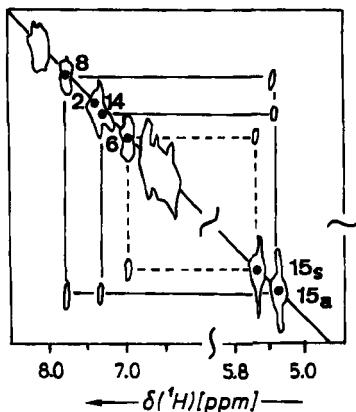


Abb. 6. COSY-Spektrum von 1^{2-} mit Fernkopplungskorrelation zur Zuordnung der Brückenzentrenprotonen (Ausschnitt)

Tab. 1. ^1H -NMR-Resonanzfrequenzen δ (ppm, bezogen auf TMS) und Kopplungskonstanten J [Hz] für Benzozaptozentrenannulen (1) und sein Dianion 1^{2-}

RESONANZFREQUENZEN, δ -WERTE																
	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	8-H	9-H	10-H	11-H	12-H	13-H	14-H	15-H _a	15-H _s		
1	5.899	5.732	5.658	5.612	6.220	6.466	6.784	7.122	7.134	6.957	6.166	6.056	4.521	4.425		
1^{2-}	7.418	6.473	6.449	6.758	7.023	7.805	8.114	6.614	6.624	8.192	6.734	7.380	-5.608	-5.297		
KOPPLUNGSKONSTANTEN, ANNULENTEIL																
1,j	2,3	2,4	2,5	2,6	3,4	3,5	3,6	4,5	4,6	5,6	6,8	13,14	2,14	15 _b ,15 _a		
1	4.87	-0.35	1.26	0.08	12.34	0.11	0.43	7.23	-0.23	13.09	0.28	12.93	1.14	(-)-11.12		
1^{2-}	8.86	0.40	0.43	-0.08	10.06	0.03	0.04	11.13	-0.02	8.53	—	9.10	—	(-)-9.19		
KOPPLUNGSKONSTANTEN, BENZOTEIL																
1,j	9,10	9,11	9,12	10,11	10,12	11,12	8,9	8,10	12,13	11,13	8,12	9,13	8,11	10,13		
1	7.57	1.54	0.58	7.43	1.40	7.73	(-)-0.72	0.24	(-)-0.71	0	0.66	0.72	(-)-0.37	0		
1^{2-}	8.41	1.38	0.37	6.20	1.55	8.43	0.6	—	0.67	—	0.4	0.66	—	—		

bung ein ^1H -NMR-Spektrum [Abb. 1 (b)], dessen Analyse die erwartete Bildung des Dianions 1^{2-} bestätigt. Die terminalen Benzoprotonen beobachtet man wiederum bei tiefem Feld, während die „inneren“ Protonen 10,11-H durch Doppelresonanz nun bei relativ hohem Feld ($\delta = 6.5$) nachgewiesen werden; 8-H ist erneut als Singulett zu erkennen. Die gesamte Zuordnung innerhalb der Teilspektren erhält man über eine zweidimensionale $^1\text{H},^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation [COSY-Spektrum, Abb. 5 (a), 6] und die für die Verknüpfung der Teilsysteme wichtigen Overhauser-Effekte durch ein zweidimensionales NOE-Experiment [NOESY-Spektrum, Abb. 5 (b)]. Die anschließende Spektrenanalyse folgte dem oben für 1 beschriebenen Weg, wobei man für die Annulenprotonen auf die Be-

rechnung eines 7-Spin-Falls verzichten konnte. Die Daten der Analysen für **1** und **1²⁻** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

9,10-Dimethyl-1,7-methano[12]annulen-9,10-dicarboxylat (3): Im Spektrum des Diesters (Abb. 7) lassen sich zwei AX-Systeme und ein Singulett als Resonanzen der Protonen 11,12-H, 13-H_s, H_a und 8-H erkennen. Die restlichen Resonanzfrequenzen konnten durch die Spektrenanalyse (vgl. exp. Teil) des stark gekoppelten Spinsystems der Protonen 2-H bis 6-H, das in zwei Signalgruppen um $\delta = 6.1$ und 5.6 zerfällt, zugeordnet werden. Die Zuordnung der Brückenprotonen gelang über die Korrelation von 13-H_a mit dem Singulett von 8-H (${}^4J_{\text{anti}} > {}^4J_{\text{syn}}$, vgl. oben) in einem 2D-COSY-Spektrum. Die hier erhaltenen Korrelationssignale zwischen 13-H_a, H_s einerseits und 2-H, 6-H sowie 12-H andererseits sichern auch die Zuordnung der einzelnen Teilspektren. Die Ergebnisse zeigt Tab. 2.

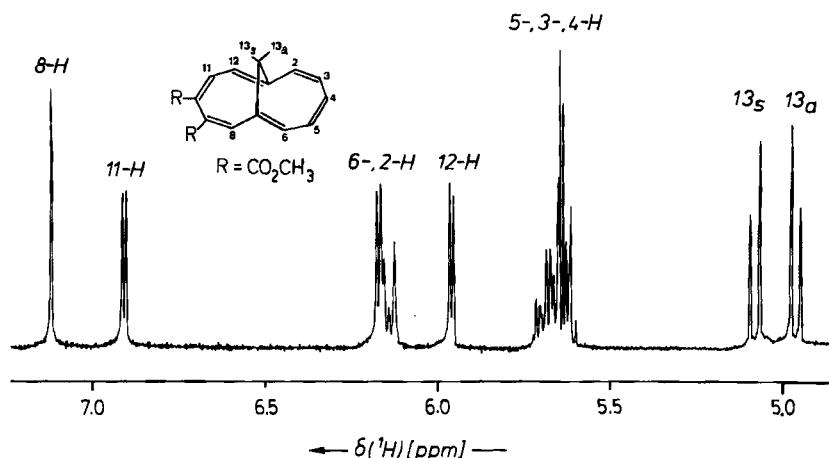


Abb. 7. 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum des Diesters **3**

Tab. 2. ¹H-NMR-Resonanzfrequenzen δ (ppm, bez. auf TMS) und Kopplungskonstanten J [Hz] für 9,10-Dimethyl-1,7-methano[12]annulen-9,10-dicarboxylat (**3**)

RESONANZFREQUENZEN, δ -WERTE												
2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	8-H	11-H	12-H	13-H _s	13-H _a	CH ₃		
6.140	5.641	5.630	5.691	6.164	7.118	6.909	5.961	5.072	4.954	3.61; 3.64		
KOPPLUNGSKONSTANTEN												
δ, j	2,3	2,4	2,5	2,6	3,4	3,5	3,6	4,5	4,6	5,6	6,8	2,12
	12,24	-0,93	0,81	0,14	6,96	-1,25	0,69	12,74	-0,13	5,11	0,22	0,40
δ, j	5,8	3,12	11,12	13 _s , 13 _a								
	0,30	1,21	4,43	(-)11,30								

Diskussion

Für die Betrachtung der elektronischen Eigenschaften des Annulenringes in 1 ist zunächst die Tatsache wichtig, daß die für das Stammsystem 2 nachgewiesene dynamische Doppelbindungsverschiebung⁵⁾ durch Benzoanellierung blockiert ist. Wir erwarten deshalb hier die in der Formel 1 festgelegte Bindungsalternanz, die durch die Abfolge der vicinalen $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten eindeutig bestätigt wird.

Verwenden wir die früher für planare Siebenringe abgeleitete Gleichung¹³⁾

$$^3J(\text{H},\text{H}) = 20.91 P_{\mu\nu} - 3.95$$

zur Abschätzung der Hückel- π -Bindungsordnungen $P_{\mu,v}$, so erhalten wir Daten, die sich mit Hilfe der Beziehung¹⁴⁾

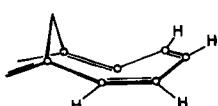
$$R_{\mu\nu} = 1.495 - 0.108 P_{\mu\nu} - 0.054 P_{\mu\nu} v^2 \quad [2]$$

in CC-Bindungslängen umrechnen lassen. Für Siebenringe wurde ferner von *Braun* und *Kinkeldei*¹⁵⁾ die Gleichung

$$^3J(\text{H},\text{H}) = -36.74 R_{\text{CC}} + 60.68 \text{ bzw. } R_{\text{CC}} = 1.652 - 0.027^3J(\text{H},\text{H}) \quad [3]$$

aufgestellt, nach der sich ebenfalls die Bindungslängen im Annulenteil von **1** abschätzen lassen. Die Ergebnisse (Tab. 3) geben in etwa die Bindungslängen wieder, die durch Röntgenstrukturanalyse für 4,10-Dibrom-1,7-methano[12]annulen¹⁶⁾ (**4**) gefunden wurden. In Anbetracht der nur bedingt vergleichbaren Ringgröße von **1** und den planaren Siebenringen, für die Gl. [1] und [3] abgeleitet wurden, sowie der vermutlichen Nichtplanarität von **1** sind die Abweichungen nicht erstaunlich. Es besteht ferner eine gute Übereinstimmung zwischen den 3J -Werten in **1** und den bei -130°C , also im Gebiet des langsamen Austauschs für **2** ermittelten vicinalen Kopplungskonstanten⁹⁾. Für die in Tab. 3 aufgeführten HMO- $P_{\mu,\nu}$ - und R_{CC} -Daten des Benzoteils von **1** verwendeten wir die entsprechenden Gleichungen für Sechsringe¹⁷⁾.

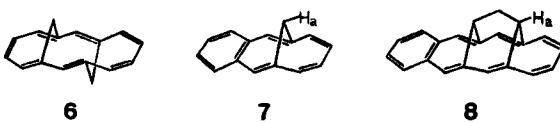
Die durch die Strukturanalyse des Dibromderivats **4**¹⁶⁾ nachgewiesene Twist-Konformation wird auch für **1** im Molekülfragment C-1 bis C-7 durch die gemessenen Fernkopplungen gestützt. So ist die relativ große ⁵J(1,4)-Kopplung mit der in **5** gezeigten Anordnung der C,H-Bindungen und dem dadurch bedingten hohen Homoallylanteil in Einklang. Dementsprechend besitzen die allylischen Kopplungen ⁴J(2,4) und ⁴J(3,5) einen starken π -Anteil, dessen negatives Vorzeichen zu negativen bzw. kleinen Beträgen führt. Auch die Relation ³J(2,3) < ³J(4,5) spiegelt auf der Grundlage der Karpluskurve¹⁸⁾ die für **4** gefundenen Torsionswinkel (47.6°, 41.3°¹⁶⁾) wider.



5

Die Frage, ob **1** trotz der deutlichen Bindungsalternanz paratrop ist, kann aufgrund der beobachteten Resonanzfrequenzen bejaht werden. Insbesondere sind die tiefe Lage des Brücken-AB-Systems sowie die im Benzorest gefundene Relation $\delta(9),\delta(12) < \delta(10),\delta(11)$ sichere Indikatoren für den paratropen Charakter der [12]Annulen-Partialstruktur, deren „Ringstromeffekt“ die Brückenprotonen entschirmt und die α -Protonen am Benzoring abschirmt^{14,19)}. Die Lage der restlichen ^1H -Resonanzen ist dafür weniger charakteristisch und zeigt mit einem Schwerpunkt von ca. $\delta = 6.0$ gegenüber cyclischen Polyolefinen wie Cycloheptatrien¹⁸⁾ keine signifikante Hochfeldverschiebung.

Im Hinblick auf das Stammsystem **2** interessiert, inwieweit der Benzorest in **1** den Paramagnetismus des 12π -Systems weiter vermindert. Zur Abschätzung dieses Effektes können wir die Absorption der Brückenprotonen im olefinischen *anti*-Bismethano[14]annulen (**6**) ($\delta = 2.2$ ²⁰⁾) als Modellwert für eine diallylische Methylengruppe in einer Struktur mit verwandter Geometrie heranziehen. Wir erhalten dann Tieffeldverschiebungen von 3.9 ppm für **2** und 2.3 ppm für **1**, das demnach noch ca. 50–60% des Paramagnetismus von **2** besitzt. Der nach der Theorie²¹⁾ sehr hohe paramagnetische Ringstromeffekt in ungestörten $[4n]$ Annulenen, der den Betrag des diamagnetischen Ringstromeffektes in $[4n+2]$ Annulenen verwandter Ringgröße weit übertrifft, führt dazu, daß selbst bei Bindungsalternanz und Benzoanellierung noch ein erheblicher Abschirmungseffekt erhalten bleibt. Für **1** gilt, daß die Bindungsalternanz in **2** den paramagnetischen Ringstromeffekt des ungestörten (hypothetischen) [12]Annulens bereits so stark reduziert, daß die zusätzliche Anellierung durch einen Benzorest nur noch einen relativ geringen Effekt hat. Die Verhältnisse entsprechen daher vollkommen denen, die wir früher für 7,9-Didehydro-6,11-dimethylbenzo[16]annulen beschrieben haben¹⁹⁾. Auch die Perimeterresonanzen von **2** sind gegenüber denen von **1** im Mittel nur um 0.5 ppm abgeschirmt (vgl. Abb. 8).



Eine zusätzliche Stütze erhält diese Deutung, wenn man die Daten der benzoanellierten überbrückten Annulene **7**²²⁾ und **8**²³⁾ sowie ihrer Stammverbindungen 1,6-Methano[10]annulen²⁴⁾ und 1,6,8,13-Bismethano[14]annulen^{11b)} heranzieht. Einführung des Benzorestes liefert dabei für das *anti*-ständige Brückenproton H_a , das im wesentlichen nur der Abschirmwirkung des Annulenrestes ausgesetzt ist, eine Tieffeldverschiebung von 1.68 ppm für **7** (von $\delta = -0.5$ auf $\delta = 1.18$ ²²⁾) und 2.71 ppm für **8** (von $\delta = -1.18$ auf $\delta = 1.53$ ²³⁾). Dagegen wird 15- H_a beim Übergang von **2** zu **1** nur um 1.58 ppm nach hohem Feld verschoben. Wiederum bezogen auf einen Standard von $\delta = 2.2$ bedeutet dies, daß die Abschirmeffekte der Annulenstrukturen in **7** und **8** im Vergleich zu den Stammsystemen um ca. 60% bzw. 80% reduziert sind, während bei **1** die Abnahme der Entschirmung nur 40% beträgt.

Für eine Abschätzung des absoluten Betrags für den Ringstromeffekt in **1**, **7** und **8** eignen sich die Brückenprotonen wegen der unterschiedlichen Ringgeometrie nicht. Besser eignen sich hierfür die α -Protonen im Benzorest, deren Stellung relativ zum Annulenteil vergleichbar ist. Bezogen auf die Benzol- ^1H -Resonanz von $\delta = 7.27$ stehen hier Entschirmungen von 0.85 ppm²²⁾ und 0.96 ppm²³⁾ in den $[4n + 2]$ -Systemen einer mittleren Abschirmung von 0.40 ppm im $[4n]$ -System **1** gegenüber. Erwartungsgemäß besitzen also **7** und **8** die höhere Ringstromintensität, denn hier entfällt die den Ringstromeffekt beeinträchtigende Bindungsalternanz im Stammsystem. Damit stimmt überein, daß die Resonanzen der Perimeterprotonen in **1** recht gut im olefinischen Bereich liegen, während für **7** und **8** δ -Werte von über 6.7, also immer noch im Aromatenbereich, gefunden werden.

Beim Dianion **1**²⁻ ist die starke Hochfeldverschiebung des Brücken-AB-Systems um ca. 10 ppm von $\delta = 4.45$ auf $\delta = -5.45$, die den diatropen Charakter von **1**²⁻ deutlich belegt, am auffallendsten [Abb. 1 (b)]. Im Einklang damit gilt nun für die Benzoprotonen $\delta(9),\delta(12) > \delta(10),\delta(11)$. Der Annulenteil von **1**²⁻ ist somit als $[4n + 2]$ Annulen ausgewiesen.

Die vicinalen Kopplungskonstanten des Dianions deuten im Vergleich mit den Daten von **1** auf einen starken Bindungsausgleich im Annulenteil hin. Die vorher kleinen Kopplungen über die Einfachbindungen haben stark zugenommen, während die großen Kopplungen über die Bindungen mit hohem Doppelbindungscharakter reduziert sind. Insbesondere fällt im Fragment C-2–C-6 die für **1** beobachtete Alternanz der 3J -Werte weg. Die nach Gl. [1]–[3] errechneten π -Bindungsordnungen und CC-Bindungslängen zeigt Tab. 3. Die Abnahme der Homoallyl-Kopplung $^5J(2,5)$ sowie der Vorzeichenwechsel von $^4J(2,4)$ und die Abnahme von $^4J(4,6)$ lassen eine stärkere Einebnung des Perimeters erwarten. Dafür spricht auch die Verringerung der geminalen Kopplung an der Brücke, denn mit der Einebnung des Annulenteils sollte der Abstand C-1,C-7 verkürzt und der Winkel C-1,C-15,C-7 kleiner werden. Dies muß zu einer Reduktion von $^2J(15_a,15_s)$ führen¹⁸⁾.

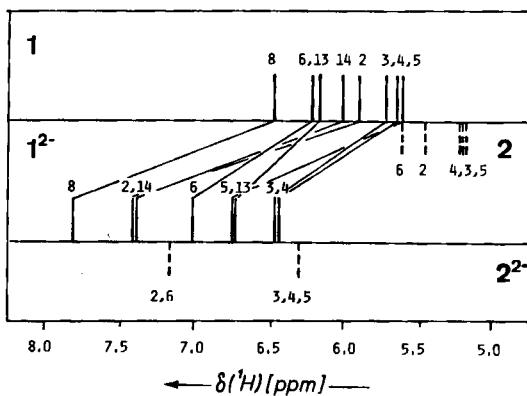


Abb. 8. Vergleich der Resonanzfrequenzen in den Annulenen **1** und **2** und ihren Dianionen **1**²⁻ und **2**²⁻

Tab. 3. Vicinale ^1H , ^1H -Kopplungskonstanten, HMO- π -Bindungsordnungen $P_{\mu,\nu}$ und CC-Bindungslängen R_{CC} in 1 und 1^{2-}

		3J (Hz)	$P_{\mu,\nu}$ ^a	R_{CC} ^b	R_{CC} ^c	R_{CC} ^d
1	2, 3	4.87	0.4170	1.441	1.519	1.463
	3, 4	12.34	0.7743	1.379	1.316	1.328
	4, 5	7.23	0.5299	1.423	1.455	1.473
	5, 6	13.09	0.8101	1.372	1.295	1.341
	13, 14	12.93	0.8025	1.374	1.300	---
	9, 10	7.57	0.6673	1.398	---	---
	10, 11	7.43	0.6527	1.402	---	---
	11, 12	7.73	0.6839	1.394	---	---
1^{2-}	2, 3	8.86	0.6078	1.409	1.410	
	3, 4	10.06	0.6652	1.399	1.378	
	4, 5	11.13	0.7164	1.390	1.349	
	5, 6	8.53	0.5921	1.412	1.419	
	13, 14	9.10	0.6193	1.407	1.404	
	9, 10	8.41	0.7546	1.374		
	10, 11	6.20	0.5248	1.437		
	11, 12	8.43	0.7567	1.374		

^a) Nach Gl. [1]. — ^b) Nach Gl. [1] und [2]. — ^c) Nach Gl. [3]. — ^d) Nach Ref.^[16] für 4.

Für die Brückenprotonen in 1^{2-} findet man im Vergleich zu 2^{2-} nur eine geringe Tieffeldverschiebung von ca. 1 ppm, während die Annulenprotonen von 1^{2-} im Mittel sogar bei tieferem Feld absorbieren als die von 2^{2-} ($\Delta\delta = 0.5$ ppm, vgl. Diagramm in Abb. 8).

Der diamagnetische Ringstromeffekt in 1^{2-} ist also gegenüber dem in 2^{2-} nur wenig reduziert, nach Abschätzung auf der Basis der Brückenresonanz um ca. 10%. Einen ähnlichen geringen Effekt der Benzoanellierung auf die Brückenprotonen-Resonanz findet man beim Übergang vom 1,6-Methanoindenid zum 1,6-Methanofluorenid^[25]. In den geladenen $[4n+2]$ - π -Systemen vermindert Benzoanellierung den diamagnetischen Ringstromeffekt also offenbar weniger stark als in den Kohlenwasserstoffen (vgl. oben).

Daß die Ringprotonen in 2^{2-} stärker abgeschirmt sind als in 1^{2-} kann dem Ladungsdichte-Effekt zugeschrieben werden, da die mittlere negative Partialladung hier naturgemäß größer sein muß als in 1^{2-} . In dieser Hinsicht verdient die Tatsache Beachtung, daß 10-H und 11-H in 1^{2-} stärker abgeschirmt sind als in 1. Auch hierfür muß die erhöhte Ladungsdichte im Dianion verantwortlich sein, denn aufgrund des Ringstromeffekts allein sollte die umgekehrte Reihenfolge gelten. Da auch im Annulenteil von 1^{2-} 3-H, 4-H und 5-H am stärksten abgeschirmt sind, darf man annehmen, daß die negative Ladung wegen der Coulomb-Abstoßung überwiegend auf die C-Atome 3–5 und 11,12 verteilt ist. Eine experimentelle Ermittlung der Ladungsdichte aufgrund der bekannten Beziehung $\Delta\varrho = 10.0/\Delta\delta$ ^[26] ist jedoch nur mit Verschiebungsdaten möglich, die für den Ringstromeffekt korrigiert sind. Dieser Aspekt kann daher erst nach Ermittlung der hierfür besser geeigneten $\delta(^{13}\text{C})$ -Daten untersucht werden.

Der Q-Wert von 1 und 1²⁻: Über die vicinalen H,H-Kopplungskonstanten im Benzorest der untersuchten Systeme lässt sich nach der Gleichung

$$P_{\mu,v}(\text{PPP}) = 0.104^3 J(\text{H,H}) + 0.120 \quad [4]$$

der von uns definierte *Q*-Wert¹⁴⁾ als Quotient aus den PPP- π -Bindungsordnungen $P(\alpha, \beta)$ und $P(\beta, \beta')$ bestimmen.

Definitionsgemäß ist der *Q*-Wert des benzoanellierten Systems für das nichtanellierte Stammsystem charakteristisch, mit $Q < 1.00$ für delokalisierte $[4n]$ Annulene, $Q > 1.10$ für delokalisierte $[4n + 2]$ Annulene und $Q = 1.00 - 1.10$ für lokalisierte, olefinische Systeme.

Mit den Mittelwerten $Q = 1.03$ und $Q = 1.30$ für 1 bzw. 1²⁻ sind die Stammverbindungen 2 und 2²⁻ als Systeme mit schwachem $[4n]$ - π -Charakter bzw. starkem $[4n + 2]$ - π -Charakter zu klassifizieren, die erwartungsgemäß die Bindungsalternanz im Benzoteil von 1 bzw. 1²⁻ unterschiedlich stark beeinflussen (vgl. Tab. 3). Dies steht im Einklang mit der bereits oben erwähnten Bindungslokalisierung im System 2, die den paratropen Charakter des Systems drastisch reduziert.

9,10-Dimethyl-1,7-methano[12]annulen-9,10-dicarboxylat (3): Die ¹H-Resonanzen im Perimeter des Diesters 3 sind, mit Ausnahme von 8-H und 11-H, von denen im benzoanellierten System 1 nicht wesentlich verschieden. Für 8-H und 11-H beobachtet man die für die β -Stellung zur Estergruppe in olefinischen Systemen typische Tieffeldverschiebung¹⁸⁾. Die AB-Resonanzen der Methylenbrücke absorbieren um ca. 0.5 ppm bei tieferem Feld als in 1. Dieser Befund kann im Sinne eines im Vergleich zu 1 in geringem Umfang verstärkten paramagnetischen Ringstromeffektes interpretiert werden. Der wichtigste Befund ist aber zweifellos aus den vicinalen Kopplungskonstanten abzuleiten, nach denen die Bindungsfixierung in 3 von derjenigen in 1 abweicht (vgl. Formeln). Auf diese Weise erhält jede der Estergruppen eine konjugierende Doppelbindung. Analoge Beobachtungen sind von Heptalendiestern bekannt²⁷⁾. Die negativen Allylkopplungen ⁴J(2,4) und ⁴J(3,5) sowie die relativ großen Homoallylkopplungen ⁵J(2,5) und ⁵J(3,6) sprechen wiederum für eine nichtplanare Struktur vom Typ 5, jetzt allerdings mit anderer Doppelbindungs-Anordnung und einer Abwinklung der C-4,C-5-Bindung. Auch die geminale Kopplung der Brücke geht wieder auf einen Wert wie in 1 zurück. Ob 3 mit dem anderen „Bond-shift“-Isomeren, das dann in wesentlich geringerer Konzentration vorhanden sein müßte, im schnellen reversiblen Gleichgewicht steht, wurde bisher nicht untersucht. Wir haben deshalb auch auf eine Abschätzung der Bindungslängen nach Gl. [2] und [3] verzichtet.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Untersuchung, Herrn C. Sumpter für die Herstellung einer Probe von 3; L. T. S. dankt der *US National Science Foundation* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Die Synthesen von 1 und 3 wurden beschrieben^{4,7)}. Die Reduktion von 1 zu 1²⁻ wurde in der NMR-Meßzelle unter Argon in $[\text{D}_5]\text{THF}$ bei -30°C an einem Kaliumspiegel durchgeführt; 1²⁻ erwies sich dann auch bei Raumtemp. als stabil.

Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren diente ein 400-MHz-FT-NMR-Spektrometer vom Typ Bruker WH 400. Proben von **1** und **3** (ca. 0.1 M in CD_3CN) wurden in 5-mm-NMR-Meßzellen entgast, **1²⁻** wurde unter Argon aufgenommen (vgl. oben). Als innerer Standard für die $\delta(^1\text{H})_{\text{TMS}}$ -Skala dienten die Rest- ^1H -Signale der Lösungsmittel (CD_2HCN $\delta = 1.93$, $\alpha\text{-H-}[\text{D}_7]\text{THF}$ $\delta = 3.58$ ²⁰). Zur Spektrenanalyse diente das Programm „Panic“ der Standard-Software der Fa. Bruker. Ausgangsparameter für die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten konnten den Spektren entnommen werden. Für die Interringkoppungen orientierte man sich an den Ergebnissen für Naphthalin²⁰. Die Iterationen wurden jeweils mit der größtmöglichen Zahl von Spins, die noch eine praktikable Linienzuordnung erlaubte, durchgeführt. Als Beispiel für die erzielte Übereinstimmung zeigt Abb. 9 das Teilspektrum der Annulenprotonen von **3**.

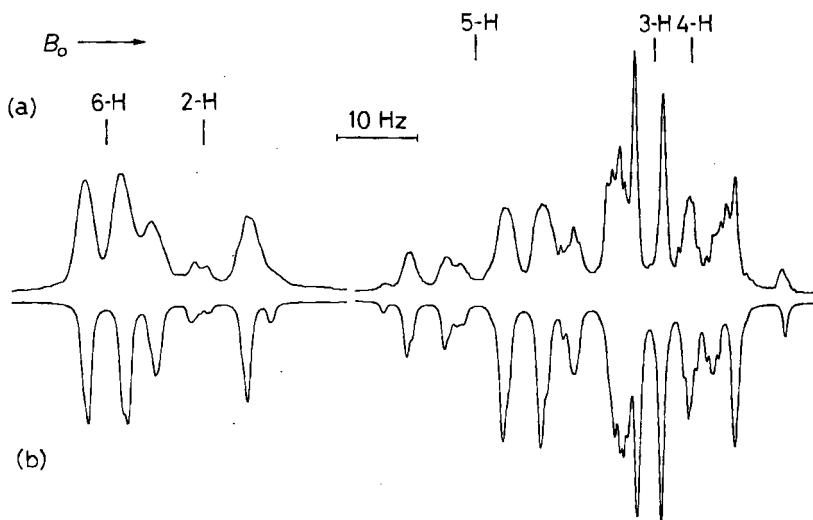


Abb. 9. Experimentelles (a) und berechnetes (b) ^1H -NMR-Spektrum der Annulenprotonen von **3**; 7-Spin-Fall, Ergebnis vgl. Tab. 2

Für die 2D-NMR-Messungen diente Bruker-Standard-Software. Im einzelnen wählte man folgende Parameter (Spektrenbereich, t_1 -Inkrement, Zahl der t_1 -Inkremente, Anzahl der Akkumulationen in t_2 , Relaxationsintervall, Datenmatrix $F_1 \times F_2$ nach Nullenaddition in F_1 , digitale Auflösung): COSY-Experimente in Abb. 2 und 3 (1193 Hz, 0.84 ms, 128, 32, 8 s, $256 \times 1\text{K}$, 2.33 Hz); Abb. 5 (a) (865 Hz, 1.16 ms, 128, 32, 9 s, $256 \times 2\text{K}$, 0.85 Hz); Abb. 6 (6172 Hz, 0.16 ms, 128, 32, 10 s, $256 \times 2\text{K}$, 6.03 Hz); COSY-Experiment für **3** (1661 Hz, 0.6 ms, 128, 32, 10 s, $256 \times 2\text{K}$, 1.6 Hz); NOESY-Experiment in Abb. 4 wie bei Abb. 2, 3, ausgenommen 10 s Relaxationsintervall und $1\text{K} \times 1\text{K}$ Datenmatrix sowie zusätzlicher Mischzeit von 2 s; NOESY-Experiment in Abb. 5(b) wie bei Abb. 5(a), ausgenommen 64 Akkumulationen, 15 s Relaxationsintervall, Datenmatrix $256 \times 1\text{K}$, digitale Auflösung 1.69 Hz und Mischzeitintervall 0.4 s.

CAS-Registry-Nummern

1: 84537-62-2 / **1²⁻**: 103200-99-3 / **1**, Dikaliumsalz: 103149-73-1 / **3**: 103149-71-9

- 1) XXIX. Mitteilung: *M.-E. Günther, R. Aydin, W. Buchmeier, B. Engelen und H. Günther*, *Chem. Ber.* **117**, 1069 (1984).
- 2) ^{2a)} Übersicht vgl. *R. H. Mitchell*, *Isr. J. Chem.* **20**, 294 (1980). — ^{2b)} *R. H. Mitchell* et al., *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2544, 2551, 2560, 2571 (1982) und dort zitierte Literatur. — ^{2c)} *H. Vogler* und *R. H. Mitchell*, *Tetrahedron* **41**, 3771 (1985).
- 3) *L. T. Scott, W. R. Brunsbold, M. A. Kirms und I. Erden*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5216 (1981) und dort zitierte frühere Arbeiten.
- 4) *L. T. Scott, M. A. Kirms, H. Günther und H. von Puttkamer*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1372 (1983).
- 5) *E. Vogel, H. Königshofen, K. Müllen und J. F. M. Oth*, *Angew. Chem.* **86**, 229 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 281 (1974).
- 6) *J. F. M. Oth, K. Müllen, H. Königshofen, M. Mann, Y. Sakata und E. Vogel*, *Angew. Chem.* **86**, 232 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 284 (1974).
- 7) *L. T. Scott und M. A. Kirms*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3530 (1982).
- 8) Übersicht vgl. *R. Benn und H. Günther*, *Angew. Chem.* **95**, 381 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 350 (1983).
- 9) *A. Bax und R. Freeman*, *J. Magn. Reson.* **42**, 164 (1981); *ibid.* **44**, 542 (1981).
- 10) *A. Kumar, R. R. Ernst und K. Wüthrich*, *Biophys. Res. Commun.* **1980**, 95.
- 11) ^{11a)} *H. Günther, R. Wenzl und W. Grimm*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3808 (1969). — ^{11b)} *A. Alschner, W. Bremser, D. Cremer, H. Günther, H. Schnickler, W. Sturm und E. Vogel*, *Chem. Ber.* **108**, 640 (1975).
- 12) In Ref.⁴⁾ wurde auch die Zuordnung von 15-H₂ und 15-H₃ irrtümlich vertauscht.
- 13) *H. Günther, H. Schnickler, M.-E. Günther und D. Cremer*, *Org. Magn. Reson.* **9**, 420 (1977).
- 14) *D. Cremer und H. Günther*, *Liebigs Ann. Chem.* **763**, 87 (1972).
- 15) *S. Braun und J. Kinkeldei*, *Tetrahedron* **33**, 3127 (1977).
- 16) *A. Mugnoli und M. Simonetta*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1976**, 822.
- 17) *J. B. Pawliczek und H. Günther*, *Tetrahedron* **26**, 1755 (1970).
- 18) *H. Günther*, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1983.
- 19) *H. Günther, M.-E. Günther, D. Mondeshka, H. Schnickler, F. Sondheimer, N. Darby und T. M. Cresp*, *Chem. Ber.* **112**, 71 (1979).
- 20) *E. Vogel, U. Haberland und H. Günther*, *Angew. Chem.* **82**, 510 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 513 (1970).
- 21) *J. A. Pople und K. G. Untch*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 4811 (1966).
- 22) *H. Günther und D. Mondeshka*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 23) *H. Günther und H. Schnickler*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 24) *H. Günther*, *Z. Naturforsch.*, Teil B, **20**, 948 (1965).
- 25) *R. J. Hunadi und G. K. Helmkamp*, *J. Org. Chem.* **43**, 1586 (1978).
- 26) *H. Spiesecke und W. G. Schneider*, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 468.
- 27) ^{27a)} *K. Hafner, G. L. Knaup, H. J. Lindner und H.-C. Flöter*, *Angew. Chem.* **97**, 209 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 212 (1985). — ^{27b)} *W. Bernhard, W. Brügger, P. Schönholzer, R. H. Weber und H.-J. Hansen*, *Helv. Chim. Acta* **68**, 429 (1985).
- 28) *H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun*, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 74, Thieme, Stuttgart 1984.
- 29) ^{29a)} *R. W. Crecely und J. H. Goldstein*, *Org. Magn. Reson.* **2**, 613 (1970). — ^{29b)} *M. Attimonelli und O. Sciacovelli*, *Org. Magn. Reson.* **13**, 277 (1980).

[91/86]