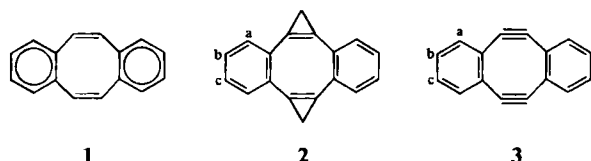


Ein neues planares, antiaromatisches Dibenzo[8]annulen**

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

Professor Georg Wittig gewidmet

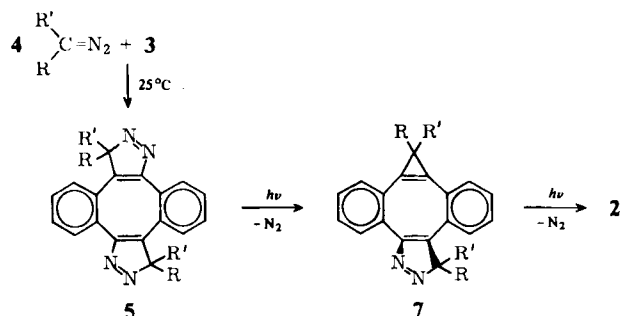
Cyclopropen-Doppelbindungen stehen zwischen der olefinischen CC-Doppel- und der CC-Dreifachbindung. Aus diesem Grund sollte Dibenzo[*a,e*]dicyclopropa[*c,g*]cycloocten **2**, ein Cyclooctatetraenderivat, in dem zwei $>C=C<$ -Einheiten jeweils durch einen Cyclopropenring



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-



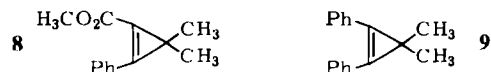
R	R'	5		7		2	
		Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]
a	CH ₃	24	230	8.7	153	1.8	135
b	C ₆ H ₅	65	135				
c	-o-C ₆ H ₄ -o-C ₆ H ₄ -	46	175			16	230
d	-o-C ₆ H ₄ -CO-o-C ₆ H ₄ -	64	120			20	120

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

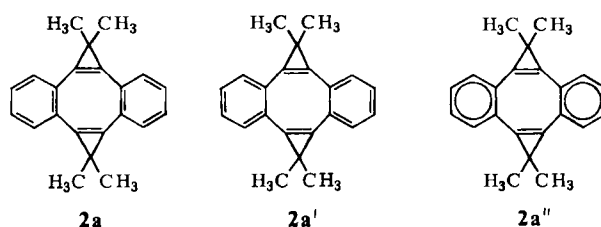
Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. K. Peters
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] 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 Zuschrift 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.

Tabelle 1. ^2H -Isotopeneffekte auf die chemischen Verschiebungen in den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen 1–5.

Verbindung		C-Atome; $\Delta\delta$ -Werte [ppb] [a]												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Me
1		276	110	11	7									-3
2		277	109	8	0	-10	0	0	6					0
3		278	110	7	0	-9	10	-2	0	0	3			0
4		275	109	4	0	-8	15	0	0	0	2			0
5		279	110	6	0	-9	10	0	7	0	0	0	2	0

[a] Positives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung des Signals der deuterierten Verbindung gegenüber dem der undeuterierten. Die Spektren wurden in [$^2\text{H}_6$]Aceton bei 100.6 MHz mit einem Bruker-WH-400-Spektrometer aufgenommen; es wurden jeweils ca. 2:1-Mischungen aus deuterierten mit undeuterierten Verbindungen verwendet. Die Spektrenbreite wurde auf ein Minimum beschränkt, um eine hohe Zahl von Datenpunkten und damit eine hohe Genauigkeit zu erreichen. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Standardmethoden und wurde in schwierigen Fällen mit der 2D-INADEQUATE-Technik überprüft. Der Fehler beträgt 0.5 ppb.

pieverschiebungen herangezogen werden^[4]. So sollte nach der Born-Oppenheimer-Näherung ein Deuterium-substituiertes Molekül die gleichen elektronischen Eigenschaften haben wie ein unsubstituiertes Molekül; alle Differenzen bei den NMR-Daten sollten sich deshalb auf die unterschiedliche Nullpunktschwingung zurückführen lassen. Dieses Modell sagt für die Isotopeneffekte überwiegend positives Vorzeichen, d. h. eine Verschiebung zu hohem Feld, voraus. Andere Autoren vermuten einen „Isotop-induzierten“ induktiven Effekt und wieder andere deuten die weitreichenden Isotopeneffekte mit der geringeren Fähigkeit des Deuteriums zur Hyperkonjugation, obwohl dies strenggenommen eine Verletzung der Born-Oppenheimer-Näherung ist^[5].

Wir haben die Verbindungen 1–5 (Tabelle 1) hergestellt, an denen sich der ^2H -Isotopeneffekt auf die ^{13}C -chemische Verschiebung bei langen Ketten konjugierter C=C-Bindungen überprüfen lassen sollte. Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, finden wir extrem weitreichende Deuteriumeffekte (in 5 über 12 Bindungen wirksam) und einen Vorzeichenwechsel der Isotopeneffekte an ausgezeichneten Positionen der Moleküle. Die Ethenbrücke in 3, die Ethinbrücke in 4 und die Butadienbrücke in 5 werden so polarisiert, als ob Deuterium ein „realer“ Substituent mit anderen elektronischen Eigenschaften als die von Wasserstoff wäre. Hyperkonjugation kann hier nicht die Ursache sein, da ^2H an einen Arylrest gebunden ist. Die Befunde stellen die allgemeine Gültigkeit der bisher diskutierten Mechanismen der NMR-Isotopeneffekte in Frage.

Eingegangen am 3. November 1982 [Z 194]

[1] P. E. Hansen, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, im Druck.

[2] G. Maier, H. O. Kalinowski, K. Euler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 693.

[3] S. Berger, H. Künzer, *Tetrahedron*, im Druck.

[4] a) E. A. Halevi, M. Nussim, A. Ron, *J. Chem. Soc.* 1963, 866; b) E. A. Halevi, *Prog. Phys. Org. Chem.* 1 (1963) 109; c) C. J. Jameson, *Bull. Magn. Res.* 3 (1981) 3.

[5] a) J. R. Wesener, H. Günther, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2845; b) L. Ernst, S. Eltamany, H. Hopf, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 299.

Stereospezifische Reaktionen chiraler Chlororuthenium(II)-Komplexe mit Grignard-Reagentien

Von Giambattista Consiglio*, Franco Morandini, Gianfranco Ciani und Angelo Sironi

Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindungen werden meistens durch Umsetzung von Halogenometall-Komplexen mit Organometall-Derivaten der Hauptgruppenelemente hergestellt. Die stereochemischen Aspekte solcher „Metathese“-Reaktionen sind weitgehend unbekannt. $(-)-_{365}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{R}^*)\text{I}]$ reagiert mit Methylolithium zu den beiden diastereomeren Methylleisen-Komplexen im Verhältnis 68:32^[1]. Anhand von CD-Spektren wurde auf einen Reaktionsablauf mit überwiegender Retention der Konfiguration am Eisen geschlossen. Wegen der Epimerisierung des Edukts während der Umsetzung mußte offen bleiben, ob die Reaktion stereoselektiv oder stereospezifisch abläuft.

Wir berichten hier, daß CH_3MgBr mit $(S)_{\text{Ru}}, (R)_{\text{C}}\text{[CpRuCl(propheos)]}$ 1 (dessen absolute Konfiguration durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt wurde^[2]) bzw. mit dessen Diastereomer $(R)_{\text{Ru}}, (R)_{\text{C}}\text{[CpRuCl(propheos)]}$ 2 (propheos = Propylenbis(diphenylphosphan))^[3], $\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$) stereospezifisch unter Retention an Ru zu $(S)_{\text{Ru}}, (R)_{\text{C}}\text{[CpRu(CH}_3\text{)(propheos)]}$ 3 bzw. $(R)_{\text{Ru}}, (R)_{\text{C}}\text{[CpRu(CH}_3\text{)(propheos)]}$ 4 reagiert. 1 [^{31}P -NMR (36.43 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, Raumtemp.): $\delta(\text{P}_a) = 86.4$, $\delta(\text{P}_b) = 61.3$,

[*] Dr. G. Consiglio

Technisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Universitätstraße 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Dr. F. Morandini
CNR, Centro di Studio sulla Stabilità e Reattività dei Composti di Coordinazione Istituto di Chimica Analitica Via Marzolo 1, I-35100 Padova (Italien)

Dr. G. Ciani, Dr. A. Sironi
Centro di Studio per la Sintesi e la Struttura dei Composti dei Metalli di Transizione nei Bassi Stati di Ossidazione Via Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)