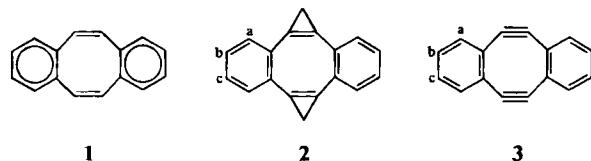


# Ein neues planares, antiaromaticsches Dibenzo[8]annulen\*\*

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

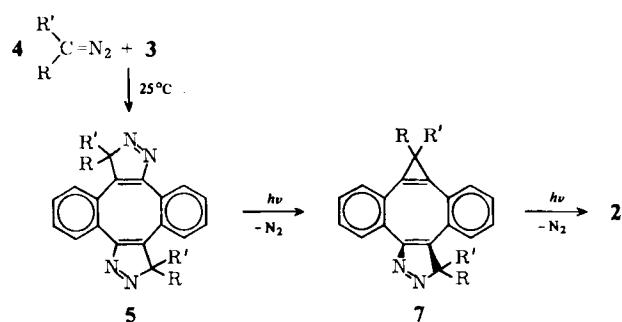
Cyclopropen-Doppelbindungen stehen zwischen der olefinischen CC-Doppel- und der CC-Dreifachbindung. Aus diesem Grund sollte Dibenzo[a,e]dicyclopropa[c,g]cycloocten 2, ein Cyclooctatetraenderivat, in dem zwei  $\text{>C=C<} \text{-Einheiten jeweils durch einen Cyclopropenring}$



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

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-



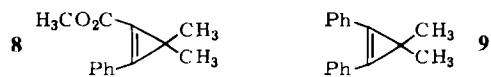
R	R'	5		7		2	
		Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%]	Fp [°C]
a	CH <sub>3</sub>	24	230	8.7	153	1.8	135
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	65	135				
c	-o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	46	175			16	230
d	-o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CO-o-C <sub>6</sub> H <sub>4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

weise photochemische N<sub>2</sub>-Eliminierung aus 5 ( $\lambda > 310$  nm, Pyrexfilter) führt über die Cyclopropapyrazole 7 zu den Biscyclopropen 2. Nach der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[7]</sup> 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

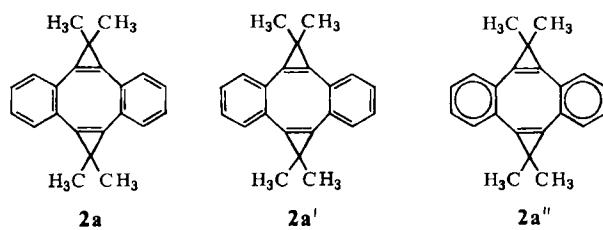
Prof. Dr. H. G. von Schnerring, Dr. K. Peters  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] 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 <sup>1</sup>H-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<sup>[7]</sup>. Die Bindungslängen von 2a und 3 (C<sub>a</sub>–C<sub>b</sub> bzw. C<sub>b</sub>–C<sub>c</sub> 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 <sup>2</sup>H-Isotopeneffekte auf die chemischen Verschiebungen in <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen\*\*

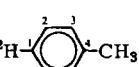
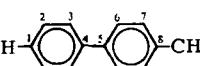
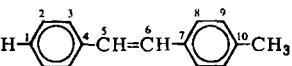
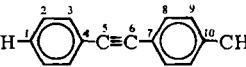
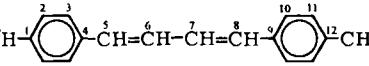
Von Stefan Berger\* und Hermann Künzer

In jüngster Zeit wurden die <sup>2</sup>H-Isotopeneffekte auf die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen bei organischen Verbindungen intensiv untersucht<sup>[1]</sup>. Von Interesse ist neben der Isotopiestörung von Gleichgewichten<sup>[2]</sup> der Einfluß von Deuterium auf  $\pi$ -Systeme<sup>[3]</sup>. 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.  $^2\text{H}$ -Isotopeneffekte auf die chemischen Verschiebungen in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen 1-5.

Verbindung	1	2	3	4	5	C-Atome; $\Delta\delta$ -Werte [ppb] [a]												Me
						6	7	8	9	10	11	12						
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  $[^2\text{H}_0]\text{Aceton}$  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<sup>[4]</sup>. 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 Nullpunktsschwingung 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<sup>[5]</sup>.

Wir haben die Verbindungen 1-5 (Tabelle 1) hergestellt, an denen sich der  $^2\text{H}$ -Isotopeneffekt auf die  $^{13}\text{C}$ -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  $^2\text{H}$  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- $\sigma$ -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 Methyleisen-Komplexen im Verhältnis 68 : 32<sup>[1]</sup>. 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  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  mit  $(S)_{\text{Ru},(R)_C}[\text{CpRuCl}(\text{prophos})]$  1 (dessen absolute Konfiguration durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt wurde<sup>[2]</sup>) bzw. mit dessen Diastereomer  $(R)_{\text{Ru},(R)_C}[\text{CpRuCl}(\text{prophos})]$  2 (prophos = Propylenbis(diphenylphosphan)<sup>[3]</sup>, Cp =  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl) stereospezifisch unter Retention an Ru zu  $(S)_{\text{Ru},(R)_C}[\text{CpRu}(\text{CH}_3)(\text{prophos})]$  3 bzw.  $(R)_{\text{Ru},(R)_C}[\text{CpRu}(\text{CH}_3)(\text{prophos})]$  4 reagiert. 1 [ $^{31}\text{P}$ -NMR (36.43 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , 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)