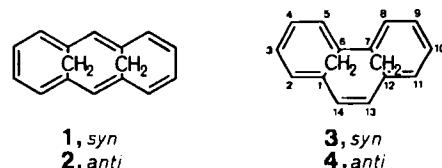


der Organolutetium-Phosphor-Bindungen (erstmals gemessen) betragen 2.782 und 2.813 Å.

Eingegangen am 13. März [Z 1700]

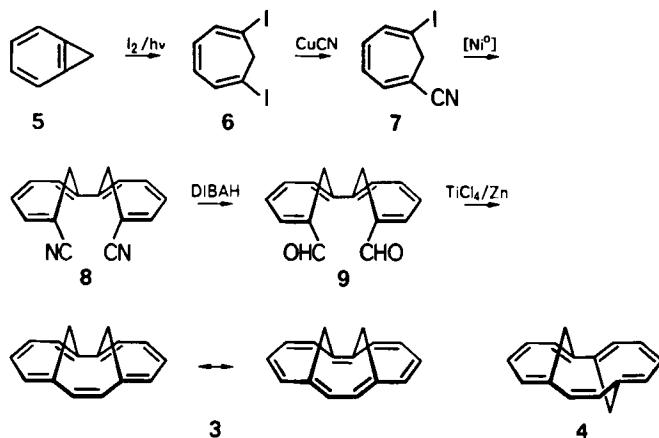
- [1] H. Schumann, H. Jarosch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 426 (1976) 127.
- [2] H. Schumann, G. M. Frisch, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1294.
- [3] G. Bielang, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) 335.
- [4] W. J. Evans, I. Bloom, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *Organometallics* 2 (1983) 709.
- [5] H. Schumann, F. W. Reier, E. Hahn, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1289.
- [6] 2 und 6 ergaben korrekte Elementaranalysen; die NMR-Spektren wurden bei 25°C in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit einem 80 MHz-Gerät gemessen ( $\delta$ (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C)) relativ zu TMS,  $\delta$ (<sup>31</sup>P) relativ zu 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). 2: Zersetzungspunkt = 163°C; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.67 (s; NCH<sub>3</sub>), 1.86 (s; NCH<sub>3</sub>), 6.12 (t,  $J$ (HP) = 0.8 Hz; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.0–7.9 (m; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 46.28 (s; NCH<sub>3</sub>), 56.96 (s; NCH<sub>2</sub>), 109.25 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 130 (m; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 9.46. 6: Zersetzungspunkt = 122°C; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.31 und 3.52 (m; THF), 6.14 (t,  $J$ (HP) = 0.8 Hz; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 7.0–7.9 (m; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 25.33 und 68.65 (THF), 109.54 (s; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 130 (m; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>31</sup>P-NMR:  $\delta$  = 5.68.
- [7] H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, M. J. Heeg, D. van der Helm, *Organometallics* 4 (1985) 321.
- [8] 2 ((C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Li)[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]Li[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1/2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>): C<sub>2</sub>/c,  $a$  = 36.211(13),  $b$  = 11.843(3),  $c$  = 24.008(8) Å,  $\alpha$  =  $\gamma$  = 90°,  $\beta$  = 128.92(2)°,  $V$  = 8011(4) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.40 g cm<sup>-3</sup>; Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator, 0.8°-ω-Scans im 2θ-Bereich bis 50° bei –150°C, 7003 unabhängige Reflexe, davon 5744 beobachtet ( $F_0 \geq 3.5\sigma(F)$ ), empirische Absorptionskorrektur (min/max-Transmission = 0.48/0.94). Lösung mit direkten Methoden und anschließenden Differenz-Fourier-Techniken, die Strukturverfeinerungen nach Block-Kaskaden-Methoden mit idealisierter Geometrie für C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ringe sowie CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-Gruppen mit 1.2-fachen isotropen Temperaturfaktoren der H-Atome, die dem  $U_{ij}$ -Tensor des zugehörigen C-Atoms entsprechen (391 Parameter). Alle Berechnungen erfolgten mit dem SHELXTL-Programmpaket;  $R$  = 0.0382,  $R_w$  = 0.0378 ( $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00037 F^2$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktureruntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51847, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] H. Schumann, I. Albrecht, E. Hahn, *Angew. Chem.* 97 (1985) 991; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 985.
- [10] H. Schumann, M. Gallagher, C. Kolax, noch unveröffentlicht.
- [11] P. L. Watson, J. F. Whitney, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3271.



Ein ähnlicher geometrieebedingter Aromatizitätsverlust wie bei 1/2 sollte nach Modellbetrachtungen bei den von Phenanthren abgeleiteten *syn/anti*-isomeren 1,6:7,12-Bismethano[14]annulen 3 bzw. 4 auftreten. Der Annulering von 3 erscheint zwar stärker deformiert als der seines Gegenstückes 1, doch ist bei 3 aromatischer Charakter noch wahrscheinlich, da die Torsionswinkel der CC-Bindungen Werte von 40–50° nicht übersteigen dürfen<sup>[5]</sup>. Bei 4 weist der Annulering eine ähnliche Wellung wie bei 2 auf, was die sichere Aussage zuläßt, daß 4 olefinischer Natur ist<sup>[6]</sup>. Die experimentelle Verifizierung dieser Vorstellungen ist Gegenstand dieser und der folgenden<sup>[7]</sup> Zuschrift.

Einen relativ einfachen Zugang zu 3 und/oder 4 versprach die schrittweise Kupplung terminal geeignet substituierter Cycloheptatriene, vorzugsweise von – bisher unbekannten – 6-Halogen-1,3,5-cycloheptatrien-1-carbonsäure-Derivaten (vgl. 7). Durch dieses Konzept gelang es zunächst, das wegen nichtbindender Wechselwirkungen der inneren Brückenwasserstoffatome sterisch sehr anspruchsvolle *syn*-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen 3 zu synthetisieren.

Cycloheptatrien-Synthesebaustein der Wahl war 6-Iod-cycloheptatrien-1-carbonitril 7. Als Quelle für 7 diente das Cyclopropabenzol 5<sup>[8]</sup>, das mit Iod unter normalen Bedingungen in maximal 5% Ausbeute 1,6-Diodocycloheptatrien 6 liefert<sup>[8a]</sup>. Es bedurfte jedoch der ergiebigen Cyclopropabenzol-Synthese von Billups<sup>[8b]</sup> sowie der Erkenntnis, daß die Iodierung von 5 zu 6 eine radikalische, durch UV-Bestrahlung optimierbare Reaktion ist<sup>[9]</sup>, um 6 in präparativem Maßstab verfügbar zu machen.



lung unter Bildung des Dinitrils **8** [ $F_p = 188\text{--}189^\circ\text{C}$ ; gelbe Nadeln (aus Methanol); Ausb. 69%]. Aus **8** wird mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) in Toluol problemlos der Dialdehyd **9** erhalten [ $F_p = 132^\circ\text{C}$ ; orangefarbene Nadeln (aus Ether); Ausb. 82%]. **9** cyclisierte sowohl mit Titanetrachlorid/Zink/Pyridin<sup>[11]</sup> in Tetrahydrofuran (THF) unter Verdünnungsbedingungen (vorteilhaftere Methode) als auch mit Wolframhexachlorid/Butyllithium<sup>[12]</sup> zum Annulen, wobei überraschenderweise bei beiden Reaktionen jeweils stereoselektiv das *syn*-Isomer **3** entstand (Ausb. 35–40 bzw. 10%). Das durch Chromatographie an Aluminiumoxid (nach Brockmann Akt. IV; Pentan) aufgearbeitete **3**, eine an der Luft stabile Verbindung, fällt aus Pentan in orangefarbenen, quaderförmigen Kristallen vom  $F_p = 93\text{--}94^\circ\text{C}$  an.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** (siehe Abb. 1 und Tabelle 1) zeigt – der Erwartung für eine aromatische Verbindung entsprechend – einen diamagnetischen Ringstrom an (Signale für Annulen- und Brücken-Protonen bei relativ niedrigem bzw. relativ hohem Feld), doch ist dessen Stärke gegenüber dem in **1** deutlich reduziert. Vergleicht man die Signalschwerpunkte der Annulen-Protonen von **3** ( $\delta = 7.19$ ), **1** (7.59) und **4**<sup>[7]</sup> (6.45), so nimmt **3** eine Mittelstellung ein zwischen **1** und **4**, das nach allen seinen Eigenschaften als eine rein olefinische Verbindung anzusehen ist. Auch hinsichtlich der Relation der vicinalen Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{H,H}}$ , einem Gradmesser für die Bindungsalternanz<sup>[13]</sup>, steht **3** zwischen **1** und **4**. Von den beiden nichtäquivalenten Resonanzstrukturen des Annulens **3** kommt, den  $^3J_{\text{H,H}}$ -Werten nach zu schließen, derjenigen mit Cycloheptatrien-Einheiten besonderes Gewicht zu. Diesem Befund entspricht, daß beim olefinischen **4** die  $\pi$ -Bindungen gemäß Formelbild lokalisiert sind<sup>[7]</sup>. Die Tieffeldlage der Signale der inneren Brücken-Protonen ( $\text{H-15i}, \text{H-16i}$ ) von **3** dürfte zu einem guten Teil auf einen Proximitätseffekt zurückzuführen sein, der nach den Erfahrungen beim Analogfall **1** eine Entschirmung in der Größenordnung von 1–2 ppm vorhersehen läßt<sup>[11]</sup>.

Das Elektronenspektrum von **3** (in Cyclohexan, siehe Tabelle 2) ist typmäßig dem Benzolspektrum und den Spektren anderer delokalizierter [4n+2]Annulene analog<sup>[14]</sup>. Es stimmt – mit der Einschränkung, daß die inten-

Tabelle 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten ( $\delta$ -Werte und vicinale H,H-Kopplungskonstanten [Hz]) der [14]Annulerederivate **3** und **4** sowie von Phenanthren [a] bei 300 MHz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

	H-2	H-3	H-4	H-5	H-13	H-15a	H-15i
<b>3</b>	6.91	7.06	7.27	7.52	7.18	–0.37	2.35
<b>4</b>	6.23	6.67	6.69	6.26	6.40	1.70	2.64
Phenanthren	7.99	7.71	7.75	8.76	7.84	—	—
	$J(2,3)$	$J(3,4)$	$J(4,5)$	$J(13,14)$ [b]			
<b>3</b>	6.96	10.26	7.11	11.8			
<b>4</b>	5.94	11.03	5.27	11.2			
Phenanthren	8.00	7.04	8.44	8.8			

[a] Aus Vergleichsgründen wurde für Phenanthren die Annulen-Nomenklatur verwendet. Die NMR-Analyse wurde im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt; zu früher veröffentlichten Daten siehe R. C. Fahey, G. C. Graham, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 4417. [b] Die Kopplung  $J(13,14)$  ließ sich aus den  $^{13}\text{C}$ -Satelliten der  $^1\text{H}$ -Resonanz bestimmen.

sivste Bande in ihrer Extinktion verringert und die längstwellige Bande relativ schwach ist –, gut mit dem von **1** überein, wohingegen es sich von dem seines *anti*-Isomers **4**<sup>[7]</sup> markant unterscheidet<sup>[15]</sup>.

Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[16]</sup> von **3** (Abb. 2) erbrachte nicht nur den endgültigen Beweis für die *syn*-Anordnung der Brücken, sondern bestätigte auch den aus Modellen gezogenen Schluß, daß bei **3** die  $\pi$ -Orbital-Überlappung im Annulenring weniger günstig ist als bei **1**. Für die CC-Bindungen des Ringes beobachtet man Torsionswinkel bis zu  $45^\circ$  – gegenüber  $34^\circ$  bei **1** und  $84^\circ$  bei **4**<sup>[7]</sup>. Die bereits aus den Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{H,H}}$  gefolgerte Bindungsalternanz ist lokal sehr unterschiedlich ausgeprägt. Während in den Cycloheptatrien-Einheiten die Alternanz innerhalb des Längenbereichs aromatischer CC-Bindungen liegt, kommen die Bindungslängen-Verhältnisse in den Ringsegmenten C6-C7 und C12-C13-C14-C11 denen in Polyenen – wie dem *anti*-Isomer **4** – bemerkenswert nahe. Diese Dichotomie hat ihre Ursache offensichtlich in den sterischen Zwängen, die die Abstoßung der inneren Brückenwasserstoffatome (H,H-Abstand ca. 1.87 Å) dem Annulenring auferlegt.

Aus den Untersuchungen über die  $\pi$ -Elektronenstruktur von **3** ist offensichtlich das Resümee zu ziehen, daß die physikalischen Methoden – insbesondere  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, Elektronenspektroskopie und Röntgen-Strukturanalyse – auf die sterische Resonanzbehinderung in **3** und anderen nichtplanaren [4n+2] $\pi$ -Elektronensystemen mit unterschiedlicher Empfindlichkeit ansprechen.

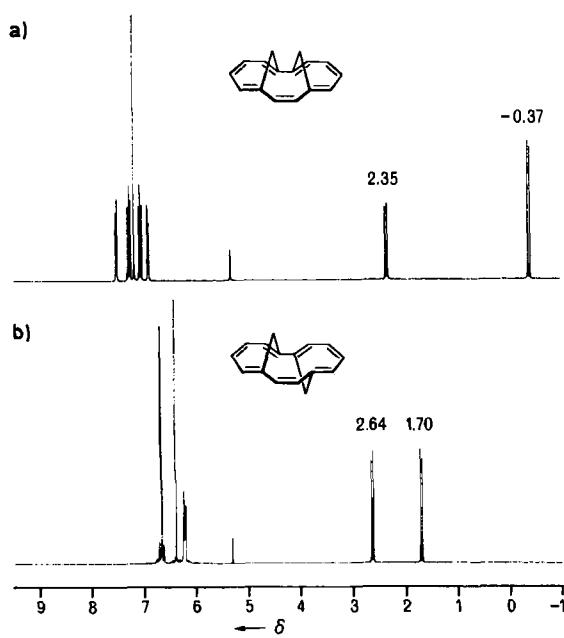
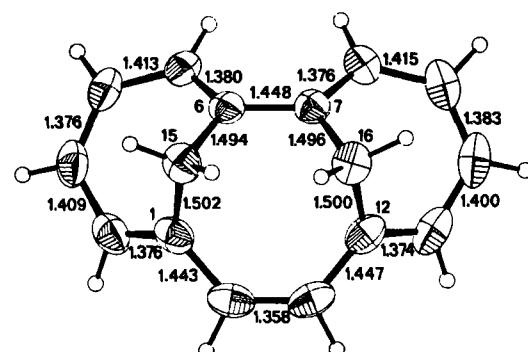
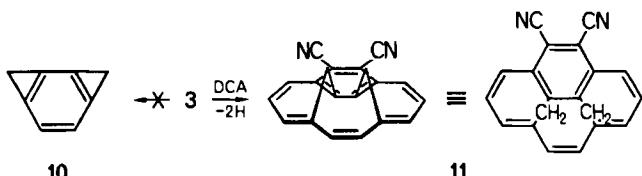


Abb. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von a) *syn*-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen **3** und b) *anti*-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen **4** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ).





10

11

Die Verfügbarkeit von 3 reizte dazu, diesen Kohlenwasserstoff in Analogie zur 1,6-Methano[10]annulen-Cyclopropabenzol-Umwandlung<sup>[8a]</sup> zu einer Synthese des extrem gespannten Di(cyclopropano)benzols 10 zu nutzen. Es blieb bei dem Versuch, da 3 mit Acetylenedicarbonitril (DCA) (in siedendem Aceton) unter Bildung von 11 [Zers. oberhalb 235°C, gelbe Rhomben (aus Chloroform); Ausb. 85%] reagiert.

Tabelle 2. Einige spektrale Daten der neuen Verbindungen. <sup>1</sup>H-NMR: 300 MHz; <sup>13</sup>C-NMR: 75.5 MHz, beides in CDCl<sub>3</sub> (Ausnahme: 3 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); MS: 70 eV; UV/VIS: in Dioxan (Ausnahme: 3 in Cyclohexan).

- 3: <sup>1</sup>H-NMR siehe Tabelle 1; <sup>13</sup>C-NMR: δ = 33.51, 113.97, 115.98, 127.78, 128.27, 129.04, 130.53, 131.53; MS: m/z 206 (M<sup>+</sup>, 72%), 191 (100); IR (CsI): 3030, 1563, 1488 cm<sup>-1</sup>; UV/VIS: λ<sub>max</sub> = 245 nm (ε = 8300), 300 (47100), 367 (7400), 450 (340) sh  
 7: <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.14 (s, 2 H), 6.49 (dd, 1 H), 6.57 (dd, 1 H), 6.82 (d, 1 H), 6.90 (d, 1 H); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 44.33, 83.89, 100.56, 118.80, 128.53, 136.07, 137.59, 138.59; MS: m/z 243 (M<sup>+</sup>, 7%), 116 (100); IR (KBr): 2198 (C≡N) cm<sup>-1</sup>; UV/VIS: λ<sub>max</sub> = 320 nm (ε = 4500)  
 8: <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.82 (s, 4 H), 6.62 (dd, 2 H), 6.71 (d, 2 H), 6.87 (d, 2 H), 6.95 (dd, 2 H); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 31.97, 102.20, 119.08, 125.14, 128.98, 132.87, 136.07, 138.53; MS: m/z 232 (M<sup>+</sup>, 100%); IR (KBr): 2204 (C≡N) cm<sup>-1</sup>; UV/VIS: λ<sub>max</sub> = 237 nm (ε = 54400), 294 (3600), 377 (11400)  
 9: <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.79 (s, 4 H), 6.74 (dd, 2 H), 6.95 (d, 2 H), 7.01 (dd, 2 H), 7.10 (d, 2 H), 9.42 (s, 2 H); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 25.70, 124.43, 128.86, 132.58, 135.23, 137.14, 142.02, 191.19; MS: m/z 238 (M<sup>+</sup>, 97%), 165 (100); IR (CsI): 1662 (C=O) cm<sup>-1</sup>; UV/VIS: λ<sub>max</sub> = 245 nm (ε = 49500), 305 (3400), 410 (9300)  
 11: <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.33 und 3.54 (AX, 4 H, <sup>2</sup>J = -11.71 Hz), 6.06 (d, 2 H), 6.72 (s, 2 H), 7.07 (dd, 2 H), 7.88 (d, 2 H); <sup>13</sup>C-NMR: δ = 34.52, 110.09, 115.05, 124.20, 126.59, 128.53, 130.44, 132.29, 134.23, 138.15; MS: m/z 280 (M<sup>+</sup>, 88%), 265 (100); IR (KBr): 2220 (C≡N) cm<sup>-1</sup>; UV/VIS: λ<sub>max</sub> = 223 nm (ε = 41100), 280 (29600), 325 (10300) sh

Eingegangen am 17. März 1986 [Z 1703]

#### CAS-Registry-Nummern:

3: 85385-68-8 / 5: 4646-69-9 / 6: 4642-24-4 / 7: 103148-65-8 / 8: 103148-66-9 / 9: 103148-67-0 / 11: 103148-68-1 / 1,6-Cycloheptatrien-dicarbonitril: 73172-88-0 / Acetylenedicarbonitril (DCA): 1071-98-3.

- [1] a) E. Vogel, J. Sombroek, W. Wagemann, *Angew. Chem.* 87 (1975) 591; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 564; b) zur Röntgen-Strukturanalyse siehe: R. Destro, T. Pilati, M. Simonetta, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 940; c) der Übergang von 1 zu syn-1,6-Ethano-8,13-methano[14]annulen ist – ähnlich dem von 1 zu 2 – mit Aromatizitätsverlust verbunden: E. Vogel, H. M. Deger, P. Hebel, J. Lex, *Angew. Chem.* 92 (1980) 943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 913; H. Günther, H. von Puttkamer, H. M. Deger, P. Hebel, E. Vogel, *ibid.* 92 (1980) 944 bzw. 19 (1980) 921; d) die Frage, wie die π-Orbital-Wechselwirkung in einem überbrückten Annulen durch Umhybridisierung beeinflusst wird, untersuchten jüngst R. C. Haddon, L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 137.  
 [2] a) E. Vogel, U. Haberland, H. Günther, *Angew. Chem.* 82 (1970) 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 513; b) Röntgen-Strukturanalyse des 7-Carbonsäuremethylesters von 2: C. M. Gramaccioli, A. S. Mimun, A. Mugnoli, M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3149; M. Simonetta, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1597.  
 [3] 1 und 2 sind selbst bei 400°C in der Gasphase (Strömungsapparatur) konformationsstabil.  
 [4] H. J. Dewey, H. Deger, W. Fröhlich, B. Dick, K. A. Klingensmith, G. Hohlneicher, E. Vogel, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6412.  
 [5] Als ein Extremfall für ein deformiertes, nach spektroskopischen Kriterien dennoch aromatisches [4n+2]Annulen ist 1,5-Methano[10]annulen anzusehen: a) S. Masamune, D. W. Brooks, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3239; b) L. T. Scott, W. R. Brunsvoeld, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978)

4320; c) zur Resonanzenergie überbrückter [10]Annulene siehe: W. R. Roth, M. Böhm, H.-W. Lennartz, E. Vogel, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1011; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1007; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1379.

- [6] a) Die überbrückten [14]Annulene mit „Pyren-Perimeter“ sind unabhängig von ihrer Konfiguration (*cis* oder *trans*) aromatisch: V. Bockelheide, J. B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1545; 89 (1967) 1695; R. H. Mitchell, V. Bockelheide, *ibid.* 96 (1974) 1547; R. H. Mitchell, T. K. Vinod, G. J. Bodwell, K. S. Weerawarna, W. Anker, R. V. Williams, G. W. Bushnell, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 15; b) gleiches gilt für die überbrückten [14]Annulene mit „Azupyrin-Perimeter“ (anellierte Systeme aus zwei Azuleneinheiten): W. Huber, J. Lex, T. Meul, K. Müllen, *Angew. Chem.* 93 (1981) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 391; W. Huber, W. Irmel, J. Lex, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3889.  
 [7] E. Vogel, T. Schieb, W. H. Schulz, K. Schmidt, H. Schmidkler, J. Lex, *Angew. Chem.* 98 (1986) 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 8.  
 [8] Cyclopropabenzol-Synthesen: a) E. Vogel, W. Grimme, S. Korte, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3625; b) W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. Y. Chow, *Chem. Commun.* 1971, 1461; *Org. Synth.* 55 (1976) 12.  
 [9] R. Okazaki, M. Ooka, N. Tokitoh, Y. Shishido, N. Inamoto, *Angew. Chem.* 93 (1981) 833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 799.  
 [10] a) A. S. Kende, L. S. Liebeskind, D. M. Braitsch, *Tetrahedron Lett.* 1975, 3375; b) M. Zembayashi, K. Tamao, J. Yoshida, M. Kumada, *ibid.* 1977, 4089; c) R. H. Mitchell, M. Chaudhary, T. W. Dingle, R. V. Williams, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 7776, zit. Lit.  
 [11] a) T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* 1973, 1041; b) J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4708; J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 405; c) D. Lenoir, *Synthesis* 1977, 533. Die Optimierung der reduktiven Kopplung von 9 mit Titan-tetrachlorid/Zink/Pyridin verdanken wir W. H. Schulz.  
 [12] a) K. B. Sharpless, M. A. Umbreit, M. T. Nieh, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6538; b) E. Vogel in H. Nozaki (Hrsg.): *Current Trends in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford 1983, S. 379.  
 [13] H. Günther, *Tetrahedron Lett.* 1967, 2967. Die Aussagen zur Bindungsalternanz in 3 behalten auch bei Berücksichtigung der Diederwinkelabhängigkeit der Kopplungskonstante <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> ihre Gültigkeit; siehe hierzu: M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 2458.  
 [14] H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel, J.-P. Weber, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 2017.  
 [15] Elektronenspektren von 3 und 4: B. Boersch-Pulm, M. Demmer, P. S. Murthy, J. Lex, T. Schieb, G. Hohlneicher, J. Michl, E. Vogel, noch unveröffentlicht.  
 [16] 3 kristallisiert triklin, Raumgruppe *P*ī, a = 9.503(1), b = 11.210(1), c = 21.919(1) Å, α = 84.31(1), β = 83.27(1), γ = 76.53(1)°, Z = 8; 6716 Reflexe, R = 0.052. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51939, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

#### Überbrückte [14]Annulene mit Phenanthren-Perimeter: *anti*-1,6 : 7,12-Bismethano[14]annulen\*\*

Von Emanuel Vogel\*, Thomas Schieb,  
 Wolfgang H. Schulz, Klaus Schmidt, Hans Schmidkler  
 und Johann Lex

Das von Phenanthren abgeleitete *syn*-1,6 : 7,12-Bismethano[14]annulen 1, ein überbrücktes [14]Annulen mit deutlich abgebeugtem Annulenring, ist hinsichtlich seiner π-Elektronenstruktur eine Art Grenzfall eines aromatischen Moleküls<sup>[1]</sup>. Für *anti*-1,6 : 7,12-Bismethano[14]annulen 2 lässt sich mit Sicherheit olefinische Natur voraussagen, denn es hat laut Molekülmodellen einen gewellten Annulenring mit teilweise stark verdrillten CC-Bindungen (maximaler Torsionswinkel 80–85°). Nach der Synthese von 1<sup>[1b]</sup> können wir nunmehr auch über die von 2 berichten.

[\*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. T. Schieb, W. H. Schulz, K. Schmidt, Dr. H. Schmidkler, Dr. J. Lex  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.