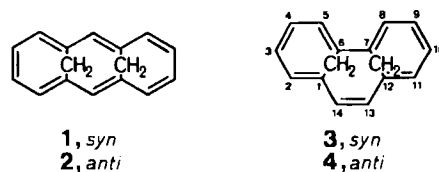


der Organoluthetium-Phosphor-Bindungen (erstmalig gemessen) betragen 2.782 und 2.813 Å.

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 C₆D₆ mit einem 80 MHz-Gerät gemessen ($\delta(^1\text{H}, ^{13}\text{C})$ relativ zu TMS, $\delta(^{31}\text{P})$ relativ zu 85proz. H₃PO₄). 2: Zersetzungspunkt = 163°C; $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.67 (s; NCH₂), 1.86 (s; NCH₃), 6.12 (t, $J(\text{HP})$ = 0.8 Hz; C₅H₃), 7.0–7.9 (m; C₆H₅); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 46.28 (s; NCH₃), 56.96 (s; NCH₂), 109.25 (s; C₅H₃), 130 (m; C₆H₅); $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 9.46. 6: Zersetzungspunkt = 122°C; $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.31 und 3.52 (m; THF), 6.14 (t, $J(\text{HP})$ = 0.8 Hz; C₅H₃), 7.0–7.9 (m; C₆H₅); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 25.33 und 68.65 (THF), 109.54 (s; C₅H₃), 130 (m; C₆H₅); $^{31}\text{P-NMR}$: δ = 5.68.
 [7] H. Schumann, H. Lauke, E. Hahn, M. J. Heeg, D. van der Helm, *Organometallics* 4 (1985) 321.
 [8] 2 ($[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Lu}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{Li}[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$): C₂/c, a = 36.211(13), b = 11.843(3), c = 24.008(8) Å, α = γ = 90, β = 128.92(2)°, V = 8011(4) Å³, Z = 8, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.40 g cm⁻³; MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, 0.8°- ω -Scans im 2 θ -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 C₅H₅- und C₆H₅-Ringe sowie CH₃- und CH₂-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 ($w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00037F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51847, der Autoren und des Zeitschriftentitels 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 geometriebedingter Aromatizitätsverlust wie bei 1/2 sollte nach Modellbetrachtungen bei den von Phenanthren abgeleiteten *syn/anti*-isomeren 1,6:7,12-Bis-methano[14]annulenen 3 bzw. 4 auftreten. Der Annulenring 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 dürften^[5]. Bei 4 weist der Annulenring eine ähnliche Wellung wie bei 2 auf, was die sichere Aussage zuläßt, daß 4 olefinischer Natur ist^[6]. Die experimentelle Verifizierung dieser Vorstellungen ist Gegenstand dieser und der folgenden^[7] Zusage.

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

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

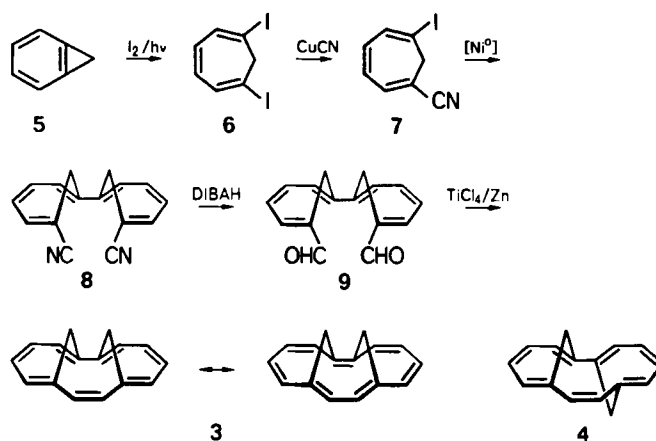
Von Emanuel Vogel*, Wilhelm Püttmann, Walter Duchatsch, Thomas Schieb, Hans Schmickler und Johann Lex

Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

Die *syn/anti*-isomeren 1,6:8,13-Bismethano[14]annulene 1^[1] bzw. 2^[2] mit Anthracen-Perimeter sind Musterbeispiele für die Geometrieabhängigkeit der Aromatizität^[3]. Das *syn*-Isomer 1 qualifiziert sich aufgrund spektraler^[4] und strukturchemischer Kriterien eindeutig als aromatische Verbindung, obwohl der Annulenring – hauptsächlich infolge sterischer Abstoßung der inneren Brückenwasserstoffatome – merklich abgebeugt ist. Im *anti*-Isomer 2 ist der Annulenring hingegen stark gewellt, so daß die cyclische π -Elektronendelokalisation „zusammenbricht“ und es sich bei 2 um ein hochreaktives olefinisches Molekül handelt.

* Prof. Dr. E. Vogel, Dr. W. Püttmann, Dr. W. Duchatsch, Dr. T. Schieb, Dr. H. Schmickler, Dr. J. Lex
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.



Das Diiodid 6 ergibt beim Erhitzen mit wasserfreiem Kupfer(I)-cyanid (Molverhältnis 1:1) in Dimethylformamid (DMF) auf 120°C (6 h) ein Gemisch von 7 und 1,6-Cycloheptatriendicarbonitril^[9], aus dem sich 7 durch Chromatographie an Silicagel (Pentan/Ether 3:1) bequemer abtrennen läßt [F_p = 73°C; farblose Rhomben (aus Pentan/Ether 1:1); Ausb. 28%]. Trägt man 7 langsam in vorgelegtes Ni⁰-Agens ein [bereitet aus Bis(triphenylphosphan)nickel(II)-dichlorid, Triphenylphosphan und aktiviertem Zink in DMF^[10]], so erfolgt glatte reduktive CC-Kupp-

lung unter Bildung des Dinitrils **8** [Fp = 188–189°C; gelbe Nadeln (aus Methanol); Ausb. 69%]. Aus **8** wird mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) in Toluol problemlos der Dialdehyd **9** erhalten [Fp = 132°C; orangefarbene Nadeln (aus Ether); Ausb. 82%]. **9** cyclisierte sowohl mit Titanetrachlorid/Zink/Pyridin^[11] in Tetrahydrofuran (THF) unter Verdünnungsbedingungen (vorteilhaftere Methode) als auch mit Wolframhexachlorid/Butyllithium^[12] 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 Fp = 93–94°C an.

Das ¹H-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** (δ = 7.19), **1** (7.59) und **4**^[7] (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_{H,H}, einem Gradmesser für die Bindungsalternanz^[13], steht **3** zwischen **1** und **4**. Von den beiden nichtäquivalenten Resonanzstrukturen des Annulens **3** kommt, den ³J_{H,H}-Werten nach zu schließen, derjenigen mit Cycloheptatrien-Einheiten besonderes Gewicht zu. Diesem Befund entspricht, daß beim olefinischen **4** die π -Bindungen gemäß Formelbild lokalisiert sind^[7]. Die Tieffeldlage der Signale der inneren Brücken-Protonen (H-15i, 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^[11].

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

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten (δ -Werte und vicinale H,H-Kopplungskonstanten [Hz]) der [14]Annulenderivate **3** und **4** sowie von Phenanthren [a] bei 300 MHz in CD₂Cl₂.

	H-2	H-3	H-4	H-5	H-13	H-15a	H-15i
3	6.91	7.06	7.27	7.52	7.18	–0.37	2.35
4	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	—	—
	<i>J</i> (2,3)		<i>J</i> (3,4)	<i>J</i> (4,5)	<i>J</i> (13,14) [b]		
3	6.96		10.26	7.11	11.8		
4	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 ¹³C-Satelliten der ¹H-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**^[7] markant unterscheidet^[15].

Die Röntgen-Strukturanalyse^[16] 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 π -Orbital-Überlappung im Annulenring weniger günstig ist als bei **1**. Für die CC-Bindungen des Ringes beobachtet man Torsionswinkel bis zu 45° – gegenüber 34° bei **1** und 84° bei **4**^[7]. Die bereits aus den Kopplungskonstanten ³J_{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 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 π -Elektronenstruktur von **3** ist offensichtlich das Resümee zu ziehen, daß die physikalischen Methoden – insbesondere ¹H-NMR-Spektroskopie, Elektronenspektroskopie und Röntgen-Strukturanalyse – auf die sterische Resonanzbehinderung in **3** und anderen nichtplanaren [4n+2] π -Elektronensystemen mit unterschiedlicher Empfindlichkeit ansprechen.

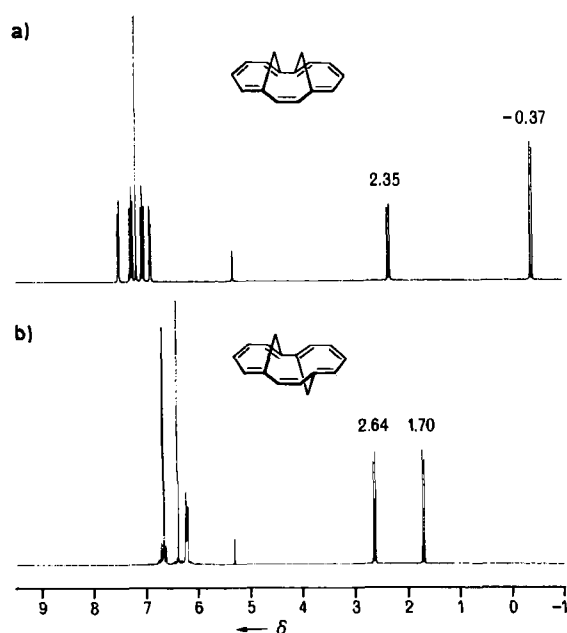


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren von a) *syn*-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen **3** und b) *anti*-1,6:7,12-Bismethano[14]annulen **4** (300 MHz, CD₂Cl₂).

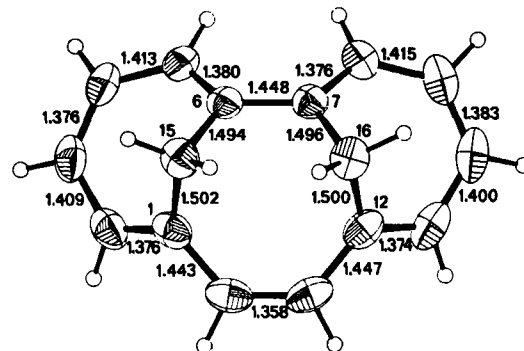
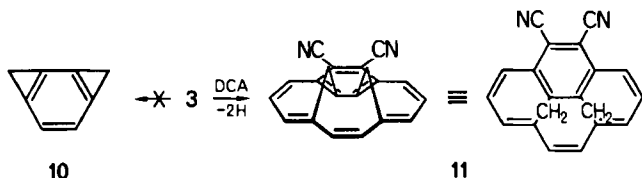


Abb. 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen (Å). Transannuläre CC-Abstände: C1...C6 Δ C7...C12 2.336 Å; Brückenbindungswinkel: C1–C15–C6 Δ C7–C16–C12 102.6° (Mittelwerte der vier unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle).



Die Verfügbarkeit von **3** reizte dazu, diesen Kohlenwasserstoff in Analogie zur 1,6-Methano[10]annulen-Cyclopropabenzol-Umwandlung^[8a] zu einer Synthese des extrem gespannten Di(cyclopropa)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. ¹H-NMR: 300 MHz, ¹³C-NMR: 75.5 MHz, beides in CDCl₃ (Ausnahme: **3** in CD₂Cl₂); MS: 70 eV; UV/VIS: in Dioxan (Ausnahme: **3** in Cyclohexan).

3 : ¹ H-NMR siehe Tabelle 1; ¹³ C-NMR: δ = 33.51, 113.97, 115.98, 127.78, 128.27, 129.04, 130.53, 131.53; MS: <i>m/z</i> 206 (<i>M</i> ⁺ , 72%), 191 (100); IR (CsI): 3030, 1563, 1488 cm ⁻¹ ; UV/VIS: λ _{max} = 245 nm (ε = 8300), 300 (47 100), 367 (7400), 450 (340) sh
7 : ¹ H-NMR: δ = 3.14 (s, 2H), 6.49 (dd, 1H), 6.57 (dd, 1H), 6.82 (d, 1H), 6.90 (d, 1H); ¹³ C-NMR: δ = 44.33, 83.89, 100.56, 118.80, 128.53, 136.07, 137.59, 138.59; MS: <i>m/z</i> 243 (<i>M</i> ⁺ , 7%), 116 (100); IR (KBr): 2198 (C≡N) cm ⁻¹ ; UV/VIS: λ _{max} = 320 nm (ε = 4500)
8 : ¹ H-NMR: δ = 2.82 (s, 4H), 6.62 (dd, 2H), 6.71 (d, 2H), 6.87 (d, 2H), 6.95 (dd, 2H); ¹³ C-NMR: δ = 31.97, 102.20, 119.08, 125.14, 128.98, 132.87, 136.07, 138.53; MS: <i>m/z</i> 232 (<i>M</i> ⁺ , 100%); IR (KBr): 2204 (C≡N) cm ⁻¹ ; UV/VIS: λ _{max} = 237 nm (ε = 54400), 294 (3600), 377 (11400)
9 : ¹ H-NMR: δ = 2.79 (s, 4H), 6.74 (dd, 2H), 6.95 (d, 2H), 7.01 (dd, 2H), 7.10 (d, 2H), 9.42 (s, 2H); ¹³ C-NMR: δ = 25.70, 124.43, 128.86, 132.58, 135.23, 137.14, 142.02, 191.19; MS: <i>m/z</i> 238 (<i>M</i> ⁺ , 97%), 165 (100); IR (CsI): 1662 (C=O) cm ⁻¹ ; UV/VIS: λ _{max} = 245 nm (ε = 49500), 305 (3400), 410 (9300)
11 : ¹ H-NMR: δ = 1.33 und 3.54 (AX, 4H, ² J = -11.71 Hz), 6.06 (d, 2H), 6.72 (s, 2H), 7.07 (dd, 2H), 7.88 (d, 2H); ¹³ C-NMR: δ = 34.52, 110.09, 115.05, 124.20, 126.59, 128.53, 130.44, 132.29, 134.23, 138.15; MS: <i>m/z</i> 280 (<i>M</i> ⁺ , 88%), 265 (100); IR (KBr): 2220 (C≡N) cm ⁻¹ ; UV/VIS: λ _{max} = 223 nm (ε = 41 100), 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 **2** 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. Frölich, 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. Brunsvoild, *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. Boekelheide, J. B. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 1545; **89** (1967) 1695; R. H. Mitchell, V. Boekelheide, *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 „Azopyren-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. Irmen, J. Lex, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3889.
- [7] E. Vogel, T. Schieb, W. H. Schulz, K. Schmidt, H. Schmickler, 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. O-oka, 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 Kupplung von **9** mit Titanetetrachlorid/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 ³J_{H,H} 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 $\bar{1}$, *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 Schmickler 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^[1]. 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**^[1b] können wir nunmehr auch über die von **2** berichten.

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

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