

entsprechenden ΔG^0 -Werte für die Komplexierung der gleichen Substrate mit dem analog gebauten, jedoch positive Ladungen im Ring tragenden Wirt C, so zeigen sich mit 12 (Vergleich 3/1) bzw. 6 kJ mol^{-1} (1/4) größere ΔG -Differenzen, wie dies bei der größeren Nähe zwischen den Wirt- und Gast-Ladungen zu erwarten ist.

Die bei der nichtlinearen Kurvenanpassung erhaltenen Komplexierungs-induzierten $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen (CIS, Auswahl siehe Schema 1) sprechen aufgrund der erwarteten^[5] Hochfeldverschiebungen für den pseudoäquatorialen Einschluß der Substrate 1–4 im Hohlraum von A und B, wobei der Ringstromeffekt sowohl des Wirt- als auch des Gastmoleküls dominiert. Die erheblich kleineren CIS-Werte mit den anionischen Wirtverbindungen A und B im Vergleich zu den Verschiebungen durch den Wirt C^[1c,5] untermauern unseren Schluß^[5], daß die von den Ladungen ausgehenden elektrischen Feldeffekte nicht wie teilweise geschehen^[1b] vernachlässigt werden dürfen. Für den Vergleich der Komplexierungen ist wesentlich, daß die Abwesenheit von NMR-Effekten bei den anionischen Phenylseitengruppen in A und B (CIS < 0.01 ppm) eine signifikante Beteiligung dieser Gruppen durch lipophile Wechselwirkung mit dem Substrat ausschließt.

Unerwartete Ergebnisse liefert der Vergleich der Bindungskonstante K von Naphthalin 1 mit A und C: sie ist bei A fünfmal *kleiner* als bei Verbindung C^[1c], welche direkt in der Hohlraum-Umhüllung vier positiv geladene N-Atome aufweist. Die Präsenz dieser vier Ammonium-Zentren in C – welche im übrigen den Makrocyclus wasserlöslich macht – sollte aufgrund der weit stärkeren Hydropholie^[6] im Vergleich zu den neutralen Stickstoffatomen in A und auch B zu einer *Erniedrigung* statt der beobachteten Erhöhung der Komplexkonstanten führen, da die Bindung mit Kohlenwasserstoffen wie 1 im wesentlichen durch hydrophobe Wechselwirkungen zustande kommt. Auch dispersive lipophile Wechselwirkungen sollten durch neutrale Stickstoffatome eher eine Verstärkung als eine Abschwächung erfahren. Untersuchungen mit anderen neutralen Substraten wie 2 bestätigen die unerwartete Stabilitätsabfolge (Schema 1), obwohl hier durch Wasserstoffbrückenbindungen und polare Gruppen kleinere Unterschiede möglich werden. Aza-Wirtverbindungen mit $-\text{NH}_2^{\oplus}$ - statt $-\text{NMe}_2^{\oplus}$ -Elementen zeigen ähnliche Komplexkonstanten. Offenbar muß im Gegensatz zu bisherigen Annahmen auch in der Umgebung von geladenen Gruppen unter Umständen mit verstärkt hydrophoben, eventuell auch mit speziellen Ion- π -System-Wechselwirkungen^[2b] statt mit hydrophilen Wechselwirkungen gerechnet werden.

Eingegangen am 21. April 1988 [Z 2716]

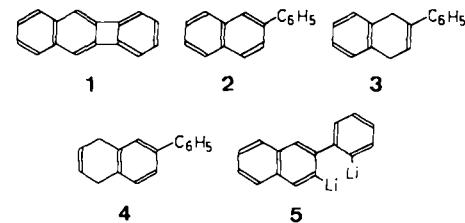
- [1] a) K. Odashima, K. Koga in P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclophanes Vol. 2*, Academic Press, New York 1983, S. 629; b) K. Odashima, A. Itai, Y. Iitaka, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4347; c) H.-J. Schneider, K. Philipp, J. Pöhlmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 908.
- [2] Kürzlich erschienene Publikationen (wir danken einem Gutachter für entsprechende Hinweise) enthalten ebenfalls systematische Untersuchungen über den großen Einfluß von Ladungen auf Wirt-Gast-Komplexe: a) F. Diederich, *Angew. Chem.* 100 (1988) 372 (besonders S. 382); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 362; b) T. J. Sheppard, M. A. Petti, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1983.
- [3] Alle neuen Verbindungen ergaben befriedigende analytische Daten (^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$, Elementaranalysen).
- [4] H.-J. Schneider, R. Kramer, J. Pöhlmann, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988), im Druck.
- [5] H.-J. Schneider, R. Pöhlmann, *Bioorg. Chem.* 15 (1987) 183.
- [6] Vgl. die um etwa fünf Größenordnungen höheren Hydrophobie-Inkrementen von $-\text{NHCH}_3^{\oplus}$ im Vergleich zu $-\text{NMe}_2^{\oplus}$ -Substituenten: C. Hansch, A. Leo: *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*, Wiley, New York 1979, S. 49 ff.

3-Lithio-2-(*o*-lithiophenyl)naphthalindilithium – eine Li_4 -Verbindung mit σ - und π -gebundenen Lithiumatomen**

Von Rainer Benken, Werner Andres und Harald Günther*

Während bei organischen Monolithium-Verbindungen das Metallatom entweder σ - oder π -gebunden vorliegen kann^[1] – klassische Beispiele sind Phenyllithium^[2] bzw. Naphthalindilithium^[3] –, können organische Polylithium-Verbindungen beide Bindungstypen aufweisen^[4]. Wir fanden jetzt eine Li_4 -Verbindung, in der erstmals ein ringmetalliertes Dianion eines aromatischen π -Systems auftritt.

Biphenyl reagiert mit Lithium in THF in guter Ausbeute zu Biphenyldilithium, das seinen NMR-Spektren zufolge ein delokalisiertes $14\pi(4q+2)$ -System ist^[5]. Die analoge Reaktion führt bei Benzo[b]biphenyl 1 zu einer Spezies, die nach ihrem ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (400 bzw. 100 MHz, -40°C , $[\text{D}_8]\text{THF}$) die C_{2v} -Symmetrie des Kohlenwasserstoffs 1 verloren hat. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man zwei ABCD-Systeme ($\delta = 1.63, 3.52, 3.12, 1.69$ und $7.50, 5.97, 6.46, 5.56$) mit der für vier benachbarte Benzolprotonen typischen Multiplizität (d, t, t, d) und zwei Singulets ($\delta = 2.24, 2.53$). Im $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum werden neben 14 Resonanzen zwischen $\delta = 78.8$ und 161.0 zwei Signale quartärer Kohlenstoffatome bei tiefem Feld ($\delta = 166.6, 175.4$) gefunden. Durch Spektrenvergleich kann ausgeschlossen werden, daß es sich bei der neuen Verbindung um das Dianion $2^{2\ominus}$ des 2-Phenylnaphthalins 2^[6] handelt, jedoch liefern Absangversuche mit H_2O die gleichen Produkte, die man bei der Reaktion von $2^{2\ominus}$ mit H_2O erhält. Nach Chromatographie an AgNO_3 -dotiertem Kieselgel isolierte man 1,4-Dihydro-2-phenylnaphthalin^[7] 3 und das bisher unbekannte 1,4-Dihydro-6-phenylnaphthalin^[8] 4 im Verhältnis 5 : 1. Da Biphenyldilithium unter Vierringöffnung in 2,2'-Dilithiobiphenyl übergeht^[5], wäre im Fall von $1^{2\ominus}$ die Bildung von 3-Lithio-2-(*o*-lithiophenyl)naphthalin 5 zu erwarten, das jedoch bei der Reaktion mit H_2O nur 2 liefern sollte.

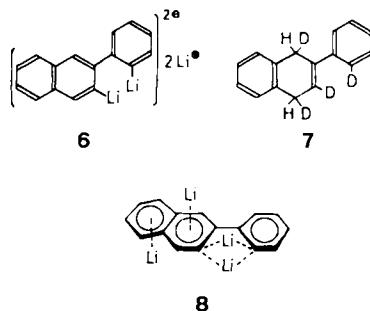


Die experimentellen Daten, insbesondere die hohe Abschirmung für sechs „aromatische“ Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (ein ABCD-System, zwei Singulets, vgl. oben), werden verständlich, wenn man für die neue Spezies die Struktur 6 annimmt, die aus 1 durch reduktive Vierring-spaltung zu 5 und anschließende Weiterreduktion entstehen kann^[9]. Weitere Befunde stützen diese Interpretation: 1) Die chemischen Verschiebungen der stark abgeschirmten ^1H - und ^{13}C -Resonanzen in 6, dessen Spektren mit Hilfe von 2D-NMR-Experimenten vom COSY-

[*] Prof. Dr. H. Günther, Dipl.-Chem. R. Benken, Dipl.-Chem. W. Andres
Fachbereich 8, Organische Chemie II, Universität-Gesamthochschule
Postfach 101240, D-5900 Siegen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. R. Luckenbach, Beilstein-Institut, Frankfurt, für die freundliche Hilfe bei einer Literaturrecherche, Herrn Prof. Dr. A. Maercker, Siegen, für wertvolle Hinweise und Herrn Dr. J. Opitz, Siegen, für die massenspektrometrischen Untersuchungen.

und NOESY-Typ^[10] komplett zugeordnet wurden, sind denen im Naphthalindilithium^[11] sehr ähnlich. 2) Bei den Tieffeld-¹³C-Resonanzen ($\delta = 166.6, 175.4$) muß es sich um diejenigen lithiierten sp^2 -C-Atome^[12] handeln. 3) Im ⁷Li-NMR-Spektrum von **6** findet man bei -100°C drei Resonanzen im Verhältnis 2:1:1 bei $\delta = 7.26, 0.15$ und -0.73 ^[13], die den σ - bzw. π -gebundenen Lithiumatomen^[14] zugeordnet werden können. 4) Abfangversuche mit D_2O



liefern schließlich ein $[\text{D}_4]$ -1,4-Dihydro-2-phenylnaphthalin, das aufgrund seiner Molekülmasse (210.1359) und seines ²H-NMR-Spektrums mit Signalen für zwei Methylen-²H-Atomen und je ein olefinisch und aromatisch gebundenes ²H-Atom (Abb. 1) die Struktur **7** haben muß^[15].

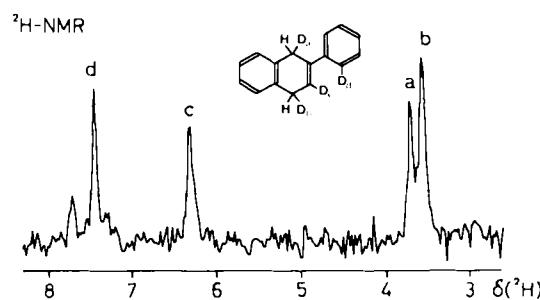


Abb. 1. 60.4 MHz-¹H-NMR-Spektrum von 1,3,4,2-[D₄]-1,4-Dihydro-2-phenylnaphthalin **7** unter ¹H-Entkopplung (interner Standard: Tetramethylsilan). Die Zuordnung der Methylenpositionen **a** und **b** folgt aus NOE-Messungen für die ¹H-Verbindung.

Die für 2,2'-Dilithiobiphenyl einerseits^[16] und Naphthalindilithium andererseits^[3] gefundenen Festkörperstrukturen machen für die neue Li_4 -Verbindung die Struktur **8** wahrscheinlich. Neben den ¹H- und ¹³C-NMR-Befunden ist damit auch die Beobachtung in Einklang, daß die Rotation des *ortho*-metallierten Phenylringes um die C-2,C-1'-Bindung in **8** unterhalb Raumtemperatur nicht nachgewiesen werden kann, während im Dianion **2**²⁰ der analoge Prozeß auf der NMR-Zeitskala erst bei -40°C „einfriert“^[6].

Eingegangen am 22. April 1988 [Z 2718]

- [1] a) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **56** (1984) 151; b) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 353.
- [2] D. Thoenes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3157.
- [3] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7346.
- [4] A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* **138** (1987) 1.
- [5] R. Benken, K. Finneiser, H. von Puttkamer, H. Günther, B. Eliasson, U. Edlund, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 955, 2133.
- [6] R. Benken, H. Günther, unveröffentlicht.
- [7] E. J. Eisenbraun, R. G. Melton, P. W. Flanagan, M. C. Hamming, G. W. Keen, *Prep. Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc.* **16** (1971) B43; vgl. auch J. J. Lamberts, W. H. Laarhoven, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 2202.
- [8] Die Struktur **4** folgt zweifelsfrei aus der Massenfeinbestimmung (M^+ 206.1087; ber. 206.1095) und dem ¹H-NMR-Spektrum mit zwei sehr

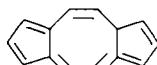
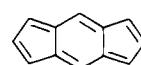
ähnlichen CH_2 -Signalen ($\delta = 3.45, 3.47$), einem Signal für zwei olefinische H-Atome ($\delta = 5.97$) und einem AB-System ($J = 7.9$ Hz) im Arenbereich ($\delta = 7.594, 7.425$).

- [9] Diese Vermutung stützt sich auf die Bildung von 2,2'-Dilithiobiphenyl aus Biphenyldilithium **5** und die rasche Reduktion von **2** [6]. Da **5** jedoch noch nicht gefaßt werden konnte, bleiben andere Bildungsweisen für **6** möglich.
- [10] Übersicht: R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* **95** (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 351.
- [11] R. Benken, H. Günther, *Helv. Chim. Acta* **71** (1988) 694.
- [12] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984.
- [13] Externer Standard 0.1 M LiBr in THF; das Signal bei $\delta = 7.26$ ist deutlich breiter als die Hochfeldsignale, so daß die chemische Verschiebung der σ -gebundenen Lithiumatome nicht gleich sein muß.
- [14] R. H. Cox, H. W. Terry, Jr., L. W. Harrison, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4815.
- [15] Dieser Versuch lieferte auch das der Formel **4** entsprechende $[\text{D}_4]$ -Derivat der Molekülmasse 210.1359.
- [16] U. Schubert, W. Neugebauer, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1184.

Synthese und Struktur von 2,7-Di-*tert*-butyldicyclopenta[*a,e*]cycloocten**

Von Klaus Hafner*, Georg F. Thiele und Carsten Mink

Bicyclisch konjugierte π -Elektronensysteme mit zwei ungeradzahligen Ringen, wie Pentalen, Azulen oder Heptalen^[1], lassen sich als durch eine Einfachbindung überbrückte Annulene auffassen. Auch wenn zwischen die beiden ungeradzahligen Ringe ein geradzahliger Ring eingefügt wird, bleiben die überbrückenden Bindungen in allen Kekulé-Strukturen Einfachbindungen. Von derartigen tricyclischen Systemen sind bislang nur *s*-Indacen **1** und einige seiner Derivate bekannt, die einen erstaunlichen Substituenteneinfluß auf die Bindungsverhältnisse zeigen^[2]. Dem 12 π -Elektronensystem des *s*-Indacens **1** läßt sich der 14 π -Perimeter des Dicyclopenta[*a,e*]cyclooctens **2** gegenüberstellen, für den π -SCF-Rechnungen erwarten ließen, daß die Bindungskovalenzierung ähnlich ausgeprägt ist wie bei *s*-Indacen^[3]. Wir berichten hier über Synthese und Molekülstruktur seines 2,7-Di-*tert*-butylderivats **10**.



1

2

Für den Aufbau des tricyclischen Ringgerüsts von **10** wählten wir die cyclisierende Kondensation eines 1,2-Dicyclopentadienylethans mit einem Glyoxaläquivalent. Der für die Cyclisierung erforderliche selektive Angriff des Glyoxaläquivalents auf die Nachbarstellung zur Ethano-Brücke läßt sich durch Substitution der Cyclopentadienylreste mit einer sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppe erreichen^[4]. Das entsprechende 1,2-Bis(*tert*-butylcyclopentadienyl)-ethan **4**^[5] kann leicht aus Natrium-*tert*-butylcyclopentadienid **3** und 1,2-Dibromethan erhalten werden (farbloses Öl, Ausb. 61%) (Schema 1). Die Alkylierung von **3** mit 1,2-Dibromethan liefert zunächst bei niedrigen Temperaturen das Spiro[4.2]heptadien **5**^[6], dessen Cyclopropanring erst beim Erhitzen in Gegenwart eines Kronenethers durch ein zweites Äquivalent **3** nucleophil zu **6** geöffnet wird^[7,8].

[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dr. G. F. Thiele, C. Mink
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG, Frankfurt am Main, gefördert.