

entsprechenden  $\Delta G^0$ -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<sup>-1</sup> (1/4) größere  $\Delta G$ -Differenzen, wie dies bei der größeren Nähe zwischen den Wirt- und Gast-Ladungen zu erwarten ist.

Die bei der nichtlinearen Kurvenanpassung erhaltenen komplexierungs-induzierten <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen (CIS, Auswahl siehe Schema 1) sprechen aufgrund der erwarteten<sup>[5]</sup> 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**<sup>[1c,5]</sup> untermauern unseren Schluß<sup>[5]</sup>, daß die von den Ladungen ausgehenden elektrischen Feldeffekte nicht wie teilweise geschehen<sup>[1b]</sup> 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**<sup>[1c]</sup>, welche direkt in der Hohlraum-Umhüllung vier positiv geladene N-Atome aufweist. Die Präsenz dieser vier Ammonium-Zentren in **C** – welche im übrigen den Makrocyclen wasserlöslich macht – sollte aufgrund der weit stärkeren Hydrophilie<sup>[6]</sup> 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 –NH<sub>2</sub><sup>+</sup> statt –NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>-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- $\pi$ -System-Wechselwirkungen<sup>[2b]</sup> statt mit hydrophilen Wechselwirkungen gerechnet werden.

Eingegangen am 21. April 1988 [Z 2716]

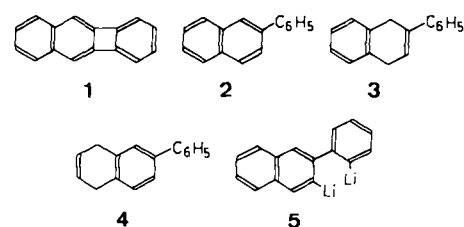
- [1] a) K. Odashima, K. Koga in P. M. Kechn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *Cyclophanes Vol. 2*, Academic Press, New York 1983, S. 629; b) K. Odashima, A. Itai, Y. Iitaka, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4347; c) H.-J. Schneider, K. Philippi, J. Pöhlmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 907; *Angew. Chem. 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. Shepodd, M. A. Petti, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1983.
- [3] Alle neuen Verbindungen ergaben befriedigende analytische Daten (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>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 –NHCH<sub>3</sub><sup>+</sup> im Vergleich zu –NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>-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<sub>4</sub>-Verbindung mit $\sigma$ - und $\pi$ -gebundenen Lithiumatomen\*\*

Von Rainer Benken, Werner Andres und Harald Günther\*

Während bei organischen Monolithium-Verbindungen das Metallatom entweder  $\sigma$ - oder  $\pi$ -gebunden vorliegen kann<sup>[1]</sup> – klassische Beispiele sind Phenyllithium<sup>[2]</sup> bzw. Naphthalindilithium<sup>[3]</sup> –, können organische Polyolithium-Verbindungen beide Bindungstypen aufweisen<sup>[4]</sup>. Wir fanden jetzt eine Li<sub>4</sub>-Verbindung, in der erstmals ein ringmetalliertes Dianion eines aromatischen  $\pi$ -Systems auftritt.

Biphenylen reagiert mit Lithium in THF in guter Ausbeute zu Biphenyldilithium, das seinen NMR-Spektren zufolge ein delokalisiertes 14 $\pi$ (4q+2)-System ist<sup>[5]</sup>. Die analoge Reaktion führt bei Benzo[*b*]biphenylen **1** zu einer Spezies, die nach ihrem <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (400 bzw. 100 MHz, –40°C, [D<sub>8</sub>]THF) die C<sub>2v</sub>-Symmetrie des Kohlenwasserstoffs **1** verloren hat. Im <sup>1</sup>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 Singuletts ( $\delta$  = 2.24, 2.53). Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>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<sup>2-</sup> des 2-Phenyl-naphthalins **2**<sup>[6]</sup> handelt, jedoch liefern Abfangversuche mit H<sub>2</sub>O die gleichen Produkte, die man bei der Reaktion von 2<sup>2-</sup> mit H<sub>2</sub>O erhält. Nach Chromatographie an AgNO<sub>3</sub>-dotiertem Kieselgel isolierte man 1,4-Dihydro-2-phenylnaphthalin<sup>[7]</sup> **3** und das bisher unbekannte 1,4-Dihydro-6-phenylnaphthalin<sup>[8]</sup> **4** im Verhältnis 5:1. Da Biphenyldilithium unter Vierringöffnung in 2,2'-Dilithiobiphenyl übergeht<sup>[5]</sup>, wäre im Fall von 1<sup>2-</sup> die Bildung von 3-Lithio-2-(*o*-lithiophenyl)naphthalin **5** zu erwarten, das jedoch bei der Reaktion mit H<sub>2</sub>O nur **2** liefern sollte.

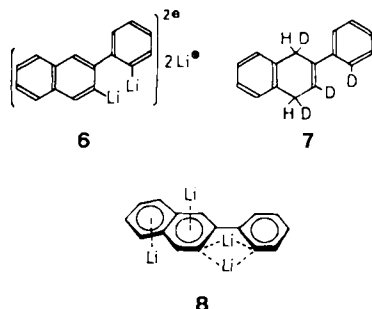


Die experimentellen Daten, insbesondere die hohe Abschirmung für sechs „aromatische“ Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (ein ABCD-System, zwei Singuletts, vgl. oben), werden verständlich, wenn man für die neue Spezies die Struktur **6** annimmt, die aus **1** durch reduktive Vierring-spaltung zu **5** und anschließende Weiterreduktion entstehen kann<sup>[9]</sup>. Weitere Befunde stützen diese Interpretation: 1) Die chemischen Verschiebungen der stark abgeschirmten <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>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<sup>[10]</sup> komplett zugeordnet wurden, sind denen im Naphthalindilithium<sup>[11]</sup> sehr ähnlich. 2) Bei den Tieffeld-<sup>13</sup>C-Resonanzen ( $\delta = 166.6, 175.4$ ) muß es sich um diejenigen lithiierten  $sp^2$ -C-Atome<sup>[12]</sup> handeln. 3) Im <sup>7</sup>Li-NMR-Spektrum von **6** findet man bei  $-100^\circ\text{C}$  drei Resonanzen im Verhältnis 2:1:1 bei  $\delta = 7.26, 0.15$  und  $-0.73$ <sup>[13]</sup>, die den  $\sigma$ - bzw.  $\pi$ -gebundenen Lithiumatomen<sup>[14]</sup> zugeordnet werden können. 4) Abfangversuche mit D<sub>2</sub>O



liefern schließlich ein [D<sub>4</sub>]-1,4-Dihydro-2-phenylnaphthalin, das aufgrund seiner Molekülmasse (210.1359) und seines <sup>2</sup>H-NMR-Spektrums mit Signalen für zwei Methylen-<sup>2</sup>H-Atomen und je ein olefinisch und aromatisch gebundenes <sup>2</sup>H-Atom (Abb. 1) die Struktur **7** haben muß<sup>[15]</sup>.

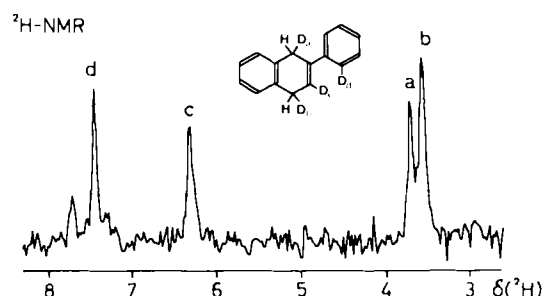


Abb. 1. 60.4 MHz-<sup>2</sup>H-NMR-Spektrum von 1,3,4,2-[D<sub>4</sub>]-1,4-Dihydro-2-phenylnaphthalin **7** unter <sup>1</sup>H-Entkopplung (interner Standard: Tetramethylsilan). Die Zuordnung der Methylenpositionen a und b folgt aus NOE-Messungen für die <sup>1</sup>H-Verbindung.

Die für 2,2'-Dilithiobiphenyl einerseits<sup>[16]</sup> und Naphthalindilithium andererseits<sup>[3]</sup> gefundenen Festkörperstrukturen machen für die neue Li<sub>4</sub>-Verbindung die Struktur **8** wahrscheinlich. Neben den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-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<sup>2-</sup> der analoge Prozeß auf der NMR-Zeitskala erst bei  $-40^\circ\text{C}$  „einfriert“<sup>[16]</sup>.

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. M. Lamberts, W. H. Laarhoven, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 2202.  
 [8] Die Struktur **4** folgt zweifelsfrei aus der Massenfnebestimmung ( $M^+$  206.1087; ber. 206.1095) und dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit zwei sehr

ähnlichen CH<sub>2</sub>-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 Biphenylendilithium [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: *<sup>13</sup>C-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  $\sigma$ -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 [D<sub>4</sub>]-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  $\pi$ -Elektronensysteme mit zwei ungeradzahigen Ringen, wie Pentalen, Azulene oder Heptalen<sup>[1]</sup>, lassen sich als durch eine Einfachbindung überbrückte Annulene auffassen. Auch wenn zwischen die beiden ungeradzahigen Ringe ein geradzahiger 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<sup>[2]</sup>. Dem  $12\pi$ -Elektronensystem des *s*-Indacens **1** läßt sich der  $14\pi$ -Perimeter des Dicyclopenta[a,e]cyclooctens **2** gegenüberstellen, für den  $\pi$ -SCF-Rechnungen erwarten ließen, daß die Bindungslokalisierung ähnlich ausgeprägt ist wie bei *s*-Indacen<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier über Synthese und Molekülstruktur seines 2,7-Di-*tert*-butylderivats **10**.



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<sup>[4]</sup>. Das entsprechende 1,2-Bis(*tert*-butylcyclopentadienyl)-ethan **4**<sup>[5]</sup> 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**<sup>[6]</sup>, dessen Cyclopropanring erst beim Erhitzen in Gegenwart eines Kronenethers durch ein zweites Äquivalent **3** nucleophil zu **6** geöffnet wird<sup>[7,8]</sup>.

[\*] 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.