

## Monosubstituierte [16]Annulene<sup>1,2)</sup>

Gerhard Schröder\*, Gerald Kirsch und Jean F. M. Oth

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe, D-7500 Karlsruhe,  
Richard-Willstätter-Allee 2\*, und der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Eingegangen am 13. September 1973

Die Synthesen von Methoxycarbonyl- (**4a**  $\rightleftharpoons$  **5a**), Phenyl- (**4b**  $\rightleftharpoons$  **5b**), Chlor- (**4c**  $\rightleftharpoons$  **5c**) und Fluor[16]annulenen (**4d**  $\rightleftharpoons$  **5d**) werden beschrieben. Ihre temperaturabhängigen NMR-Spektren werden mitgeteilt und im Lichte des für [16]Annulene entwickelten Austauschmechanismus diskutiert.

### Monosubstituted [16]Annulenes<sup>1,2)</sup>

The syntheses of methoxycarbonyl- (**4a**  $\rightleftharpoons$  **5a**), phenyl- (**4b**  $\rightleftharpoons$  **5b**), chloro- (**4c**  $\rightleftharpoons$  **5c**) and fluoro[16]annulenes (**4d**  $\rightleftharpoons$  **5d**) are described: The temperature dependent n. m. r. spectra of these compounds are reported and discussed using the exchange mechanism proposed for [16]annulene.

Annulene mit  $(4n)$ - und  $(4n + 2)$ - $\pi$ -Elektronen zeigen ab  $n \geq 2$  innere und äußere Protonen, die sich bis  $n \approx 6$  in ihren chemischen Verschiebungen deutlich unterscheiden. Hierfür werden paramagnetische ( $4n$ -Systeme) und diamagnetische ( $4n + 2$ -Systeme) Ringstromeffekte verantwortlich gemacht. Die beiden Protonenarten sind eine vorzügliche Sonde, um die Stereochemie und die ausgeprägte Dynamik höhergliedriger Annulene erkennen und studieren zu können<sup>3)</sup>.

Detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchungen beweisen z. B. im Fall des [16]Annulens in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der *4-trans*- (**4**, 80% bei  $-120^\circ\text{C}$ ) und *5-trans*-Konfiguration (**5**, 20% bei  $-120^\circ\text{C}$ )<sup>4)</sup>. **4** und **5** unterscheiden sich in der Zahl und der Sequenz von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen. Schon bei ca.  $-50^\circ\text{C}$  und 60 MHz sind alle 16 Protonen des [16]Annulens auf der NMR-Zeitskala ununterscheidbar (Singulett bei  $\tau$  3.20)<sup>4)</sup>. Der von uns diskutierte Austauschmechanismus fußt auf drei individuellen dynamischen Prozessen:

$\alpha$ ) Entartete Verschiebung von  $\pi$ -Bindungen (entartete Valenzisomerisierung V) in **4** und **5**.

$\beta$ ) Entartete konformative Beweglichkeit (K) von *trans*-Doppelbindungen um benachbarte Einfachbindung in **4** und **5** und

$\gamma$ ) Nicht entartete Umlagerung von **4** in **5** und vice versa<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Annulene, 21. Mitteil.; 20. Mitteil.: G. Schröder, G. Frank und J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **85**, 353 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 328 (1973).

<sup>2)</sup> Teile dieser Arbeit wurden als Kurzmitteilung publiziert: G. Schröder, G. Kirsch und J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4575.

<sup>3)</sup> Eine ausgezeichnete Zusammenfassung findet sich bei: R. C. Haddon, V. R. Haddon und L. M. Jackman, *Fortschr. Chem. Forsch.* **16**, 103 (1971).

<sup>4a)</sup> G. Schröder und J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4083. — <sup>4b)</sup> J. F. M. Oth und J.-M. Gilles, *ebenda* **1968**, 6259.

Das Zusammenspiel von  $\alpha$ ) und  $\beta$ ) führt schließlich während eines gewissen Zeitintervalls zur Gleichwertigkeit der 16 Protonen sowohl in **4** als auch in **5**. Das NMR-Spektrum bei ca.  $-70^{\circ}\text{C}$  enthüllt tatsächlich zwei „Singulets“ unterschiedlicher Intensität und Breite. Ihr Zusammenfließen zu einem scharfen Singulett bei weiterer Temperatursteigerung geht auf den Prozeß  $\gamma$ ) zurück, den wir wie folgt deuten: cyclische  $\pi$ -Bindungsverschiebungen in solchen Konformationen, die jeweils gegenüber **4** bzw. **5** einen verschiedenen Energieinhalt haben – sie können planar oder nicht planar sein –, führen zu [16]Annulenen, deren Zahl und Sequenz von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen gegenüber **4** und **5** verschieden sind. Das Molekül durchläuft wahrscheinlich mehrere relativ energiereiche Konfigurationen, ehe es ausgehend von **4** (oder **5**) nach **5** (oder **4**) gelangt.

Substituenten werden je nach ihrem Raumbedarf und ihrer elektronischen Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -System die Dynamik des Moleküls einengen. So ist ihnen bei großem Raumbedarf der Weg in und durch das Ringinnere erschwert, wenn nicht versperrt. Die verringerte Dynamik monosubstituierter [16]Annulene wird durch die temperaturabhängigen NMR-Spektren wiedergegeben. Ihre Interpretation war als Test für unseren Austauschmechanismus mit den beiden entarteten Prozessen  $\alpha$ ) und  $\beta$ ) und dem nicht entarteten Prozeß  $\gamma$ ) gedacht.

### Synthese monosubstituierter [16]Annulene

[16]Annulen ist am einfachsten durch Photolyse des tricyclischen Dimeren **3** des Cyclooctatetraens erhältlich. Dieser photolytische Weg wurde auch bei der Synthese monosubstituierter [16]Annulene beschrieben. Das Problem war die Einführung eines Substituenten in **3**. Da die Bromierung von **3** auch unter schonenden Bedingungen nur zu undefinierten und bei Raumtemperatur unbeständigen Folgeprodukten führt, wählten wir trotz der früher von *Martini*<sup>5)</sup> (s. Versuchsteil) gezeigten ausgeprägten Dimerisationsträgheit monosubstituierter Cyclooctatetraene die Codimerisation zwischen COT und monosubstituierten Cyclooctatetraenen für die Darstellung von monosubstituiertem **3**.

Durch Bestrahlung der dabei anfallenden Dimerisationsrückstände und nachfolgende chromatographische Trennung der Photolyseprodukte konnten in geringen Ausbeuten Methoxycarbonyl- (**4a**  $\rightleftharpoons$  **5a**), Phenyl- (**4b**  $\rightleftharpoons$  **5b**), Chlor- (**4c**  $\rightleftharpoons$  **5c**) und Fluor[16]annulen (**4d**  $\rightleftharpoons$  **5d**) isoliert werden.

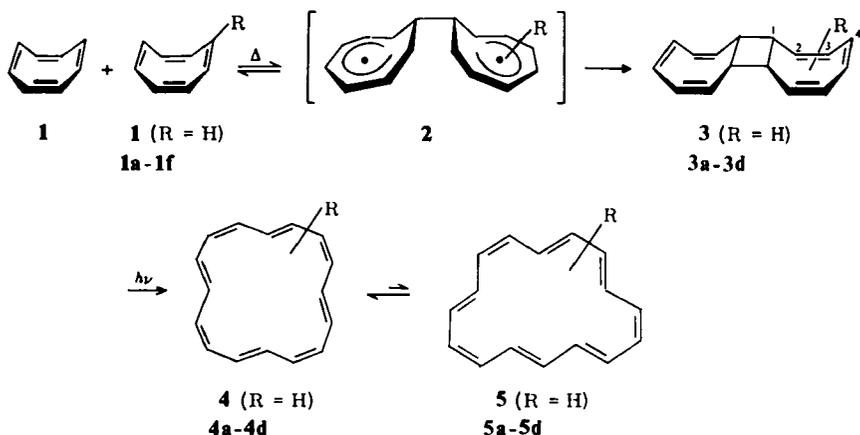
Weder Methyl- (**1e**) noch Methoxy-COT (**1f**) lassen sich mit **1** in nachweisbaren Mengen codimerisieren.

### Stellung des Substituenten im Codimeren

Trotz intensiver Bemühungen gelang es nicht, die Codimeren **3a**–**3d** rein zu erhalten. Über die Stellung der Substituenten R läßt sich somit keine exakte Aussage machen. Grundsätzlich kommen vier Positionsisomere in Betracht (R an C-1 bis C-4 des Codimeren). Spektroskopische Daten einer säulenchromatographisch angereicherten Probe der Codimeren **3a** (R =  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) und **3d** (R = F) schließen die C-1-Position aus. So deutet bei **3a** das IR-Spektrum auf eine konjugierte Estergruppe hin ( $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1720\text{ cm}^{-1}$ ). Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von **3d** erscheint je ein

<sup>5)</sup> *Th. Martini*, Dissertation Univ. Karlsruhe 1968.

Schema 1. Darstellung monosubstituierter [16]Annulene



R	Verb.	Ausb. <sup>6)</sup>
H	<b>4</b> $\rightleftharpoons$ <b>5</b>	ca. 2·5%
a	<b>4a</b> $\rightleftharpoons$ <b>5a</b>	ca. 0·2%
b	<b>4b</b> $\rightleftharpoons$ <b>5b</b>	ca. 0·03%
c	<b>4c</b> $\rightleftharpoons$ <b>5c</b>	ca. 0·07%
d	<b>4d</b> $\rightleftharpoons$ <b>5d</b>	ca. 0·3%
e	—	—
f	—	—

Dublett ( $J_{HF} = 20$  Hz) bei  $\delta$  94 ppm und  $\delta$  99 ppm (mit  $\text{CCl}_3\text{F}$  als äußerem Standard). Die chemischen Verschiebungen zeigen olefinisch gebundenes Fluor an. Die Kopplungskonstante widerspricht nicht einer *cis*-Anordnung von H und F an einer Doppelbindung<sup>7)</sup>.

### Bemerkungen zum Mechanismus der Di- und Codimerisation von Cyclooctatetraenen

Für die 2:2-Cyclodimerisation von **1** zu **3** ist ein Zweistufenprozeß vorgeschlagen worden<sup>8)</sup> (s. Schema 1). Im ersten Schritt bildet sich demnach das Biradikal **2**, das u. a. entweder in die Ausgangskomponenten zerfällt oder aber zum Dimeren (**3**) bzw. Codimeren (**3a-d**) weiterreagiert. Der Übergang von **2** in **1** bzw. **3** oder **3a-d** ist — wie wir meinen — energetisch außergewöhnlich empfindlich. Wir beobachten eine geringere Bildungstendenz der Codimeren **3a-d** im Vergleich zum Dimeren **3**, was sich indirekt in den Ausbeuten von **4**  $\rightleftharpoons$  **5**, **4a-d**  $\rightleftharpoons$  **5a-d** widerspiegelt (s. Schema 1). Ist R =  $\text{CH}_3$  oder  $\text{OCH}_3$ , wird die Codimerisation praktisch völlig unterdrückt. Wir machen den sterischen und/oder elektronischen Einfluß des Substituenten für die verringerte oder unterdrückte Neigung zur Codimerisation (und Dimeri-

<sup>6)</sup> Bezogen auf eingesetztes COT ([16]Annulen) bzw. monosubstituiertes COT (monosubstituierte [16]Annulene). Die Codimerisation erfolgte bei 100°C, bei F-COT (**1d**) bei 70°C.

<sup>7)</sup> H. Suhr in Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1965.

<sup>8)</sup> G. Schröder und J. F. M. Oth, Angew. Chem. **79**, 458 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 414 (1967).

sation) monosubstituierter Cyclooctatetraene verantwortlich. Vielleicht destabilisiert der Substituent in jeweils unterschiedlichem AusmaÙe die Zwischenstufe 2 sowie die Übergangszustände I und II (Abb. 1).

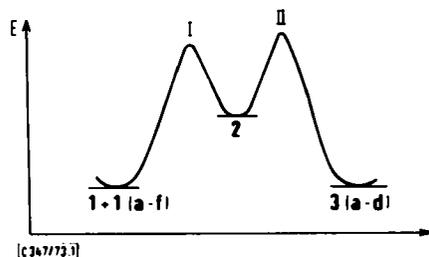
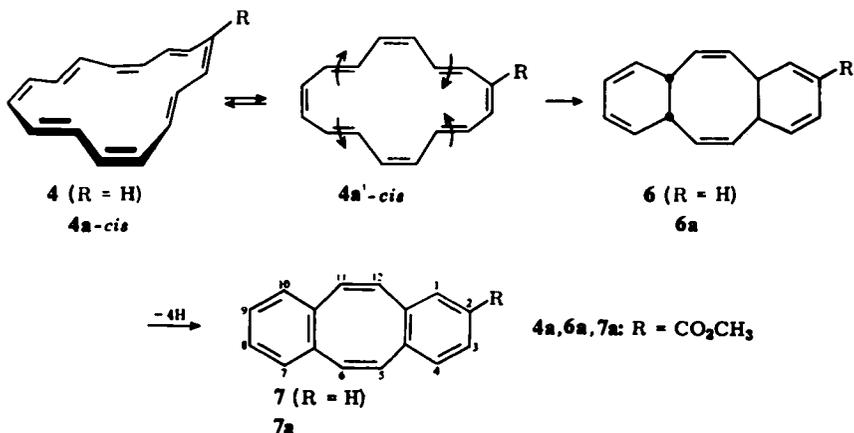


Abb. 1. Reaktionsprofil für die 2:2-Cyclo-di- und -codimerisation von Cyclooctatetraenen

### Thermisches Verhalten von monosubstituierten [16]Annulenen

[16]Annulen ( $4 \rightleftharpoons 5$ ) ist thermisch recht instabil. In Lösung lagert es sich schon bei 20°C ( $t_{1/2} = 44$  h) langsam um in *cis,trans,cis*-4a,6a,10a,12a-Tetrahydrodibenzo[*a,e*]cycloocten (**6**). Durch Dehydrierung entsteht Dibenzo[*a,e*]cycloocten (**7**) in einer Ausbeute von ca. 65%, bezogen auf [16]Annulen<sup>9)</sup>.

Schema 2



Monosubstituierte [16]Annulene sind ebenfalls thermolabil. Da die Verbindungen  $4a-d \rightleftharpoons 5a-d$  nur in sehr geringen Mengen zur Verfügung standen, beschränkte sich die thermische Behandlung auf  $4a \rightleftharpoons 5a$ . Dieser schloß sich eine Dehydrierung mit Chloranil an, die zu 55% 2-Methoxycarbonyldibenzo[*a,e*]cycloocten (**7a**) ergab. Unter Beachtung dieses Resultats und der für [16]Annulen gefundenen Stereospezifität der electrocyclischen Reaktion ( $4 \rightarrow 6$ ) kommt dem Thermoisomeren die Struktur **6a** zu. Die Umlagerungsreaktion hat somit ihren Ursprung in der Konfiguration **4a**. In **4a** wiederum steht der Substituent an einer *cis*-Doppelbindung und zwar am Ende eines planaren Butadiensystems (**4a-cis**, s. dazu auch nachfolgenden Abschnitt).

<sup>9)</sup> G. Schröder, W. Martin und J. F. M. Oth, Angew. Chem. **79**, 861 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 870 (1967).

Bemerkenswert ist, daß nur 2-Methoxycarbonyl- (7a) und nicht auch 5-Methoxycarbonyldibenzo[*a,e*]cycloocten entsteht. Diesen Befund kann man durch relativ geringe sterische Wechselwirkungen der CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Gruppe mit β-ständigen H-Atomen in 4a'-*cis* erklären.

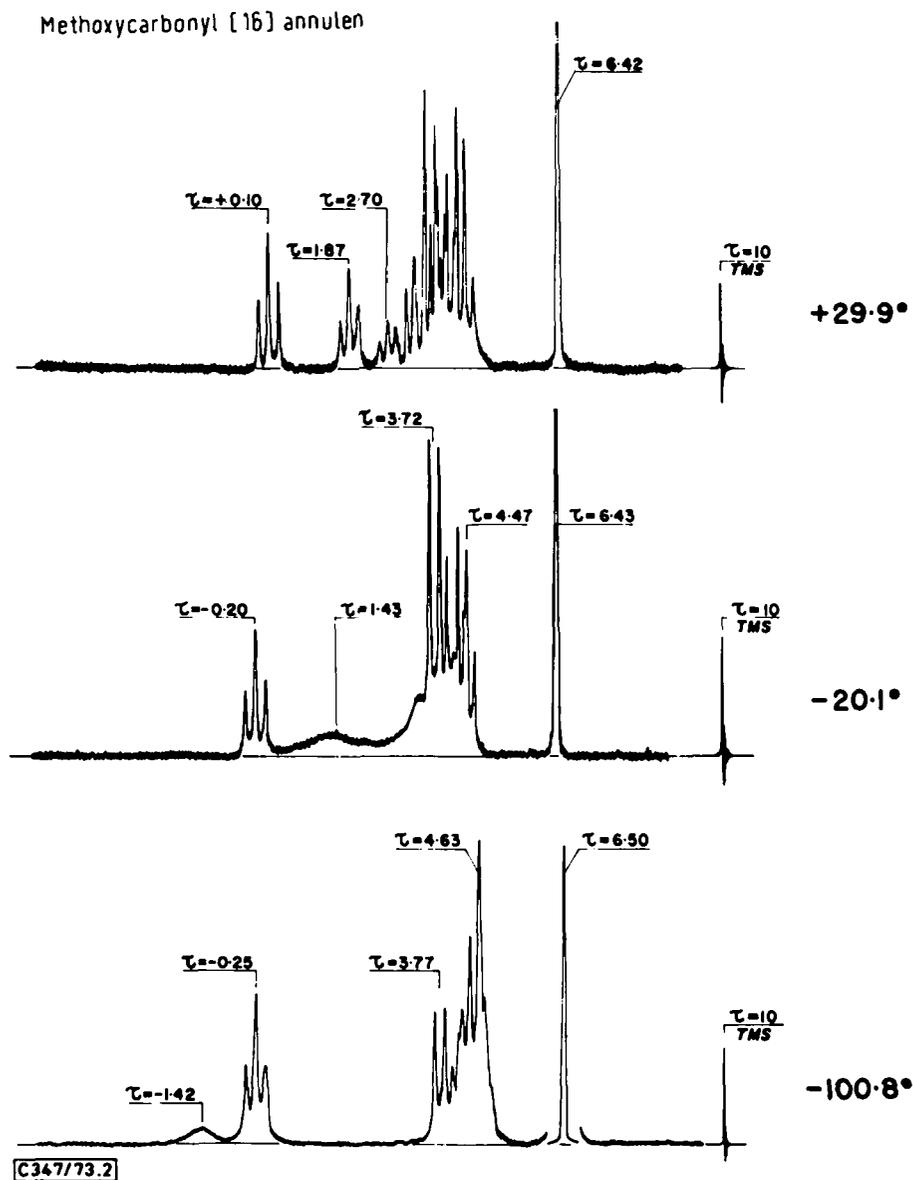


Abb. 2. 60 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 4a  $\rightleftharpoons$  5a bei -100.8, -20.1 und 29.9°C (37 mg in 0.35 ml [D<sub>8</sub>]THF/CS<sub>2</sub> (80/20 v/v)). Die dem THF zukommenden Signale sind der besseren Übersichtlichkeit wegen fortgelassen)

## phenyl [16]annulen

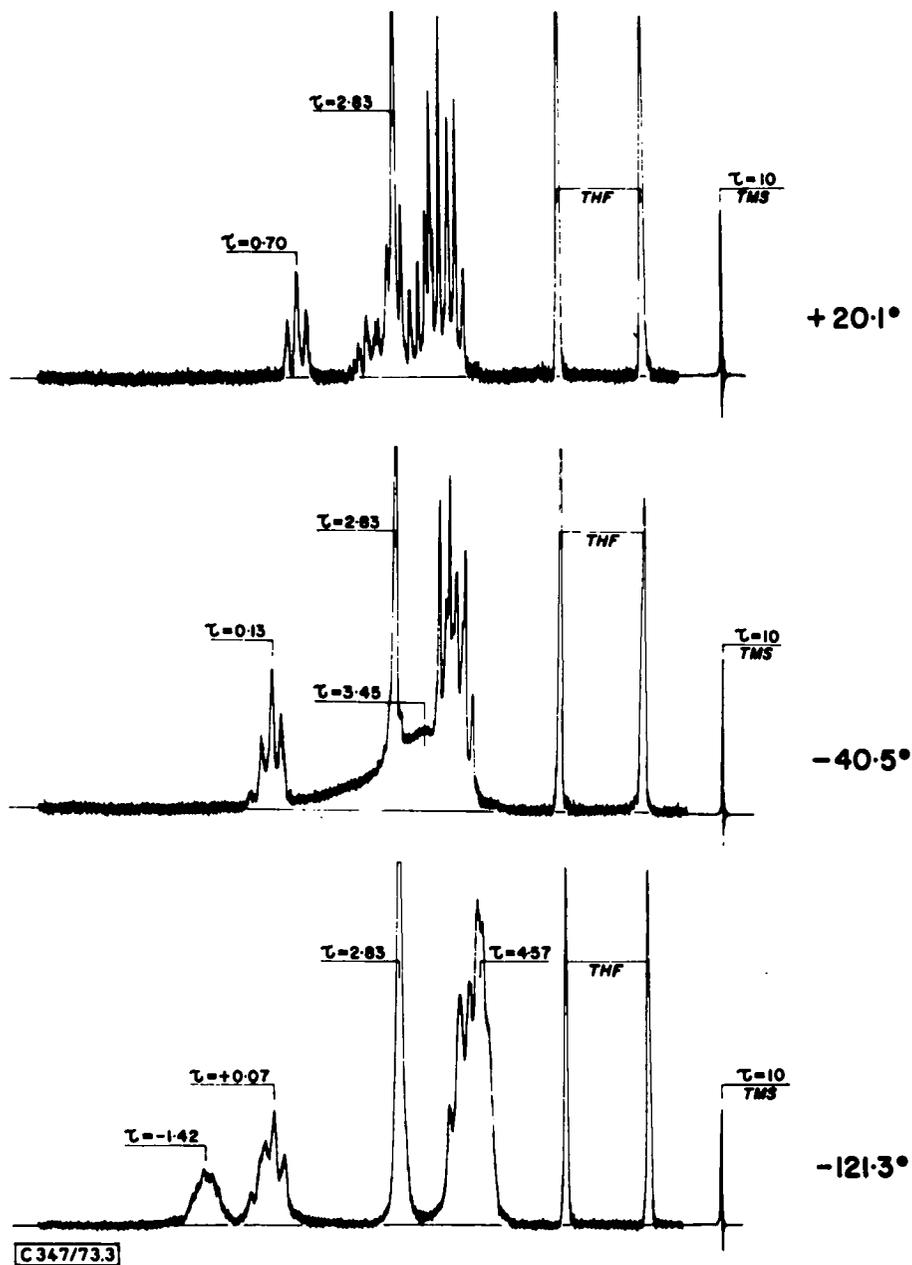


Abb. 3. 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **4b**  $\rightleftharpoons$  **5b** bei  $-121.3$ ,  $-40.5$  und  $20.1^\circ\text{C}$   
(25 mg in 0.4 ml  $[\text{D}_8]\text{THF}/\text{CS}_2$  (80/20 v/v))

## Chlor [16] annulen

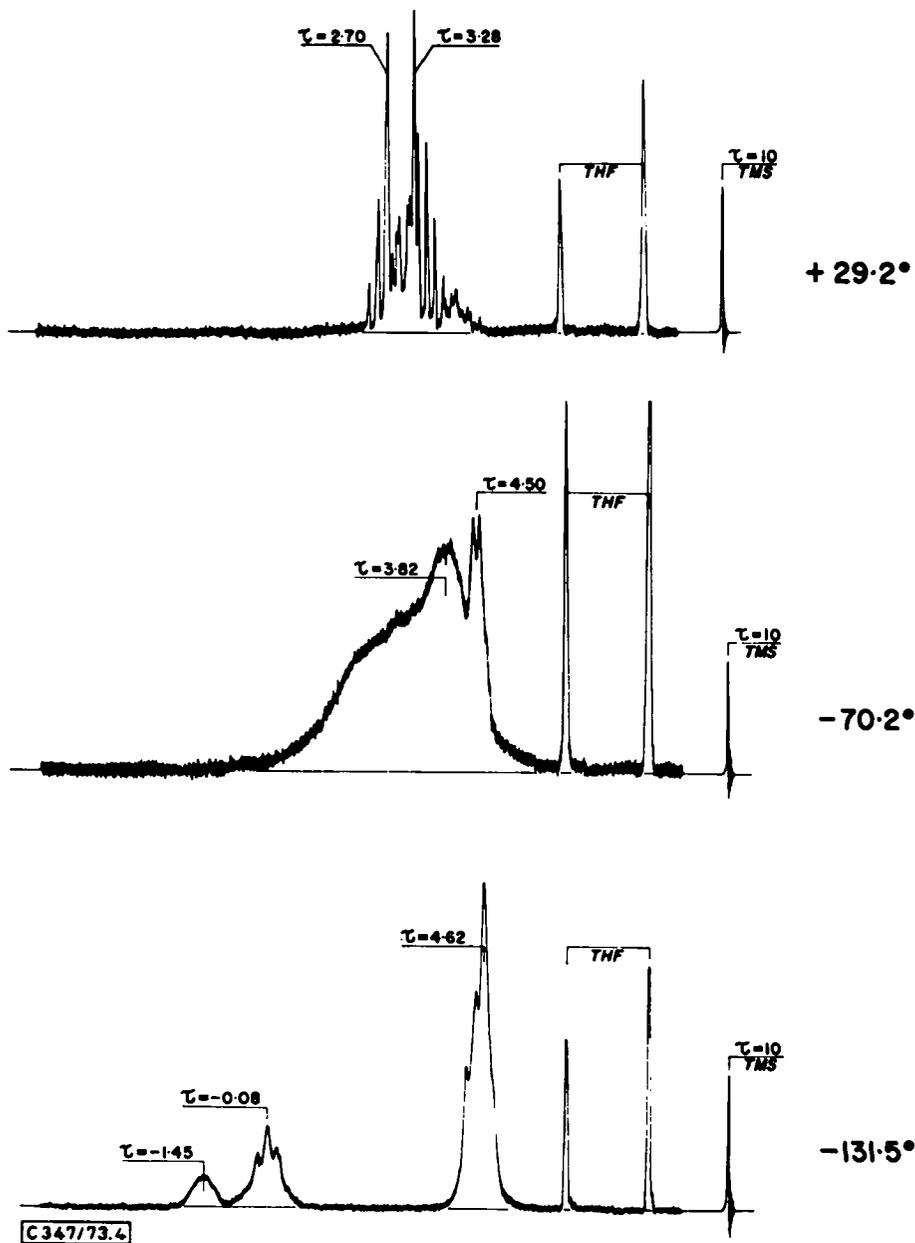


Abb. 4. 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $4c \rightleftharpoons 5c$  bei  $-131.5$ ,  $-70.2$  und  $29.2^\circ\text{C}$  (25 mg in 0.4 ml  $[\text{D}_8]\text{THF}/\text{CS}_2$  (80/20 v/v))

## Fluor [16] annulen

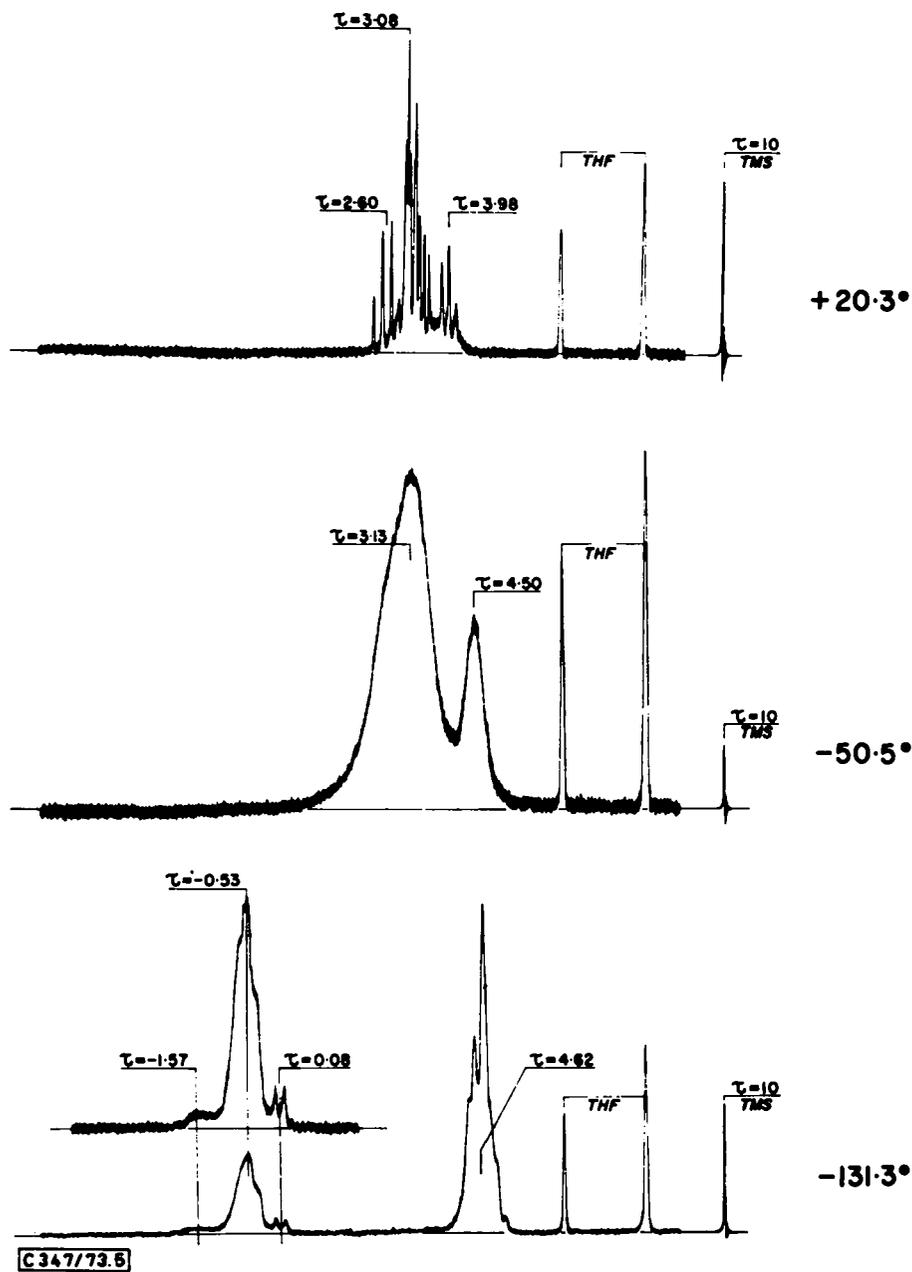


Abb. 5. 60 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von  $4d \rightleftharpoons 5d$  bei  $-131.3$ ,  $-50.5$  und  $20.3^\circ\text{C}$  (25 mg in 0.4 ml  $[\text{D}_8]\text{THF}/\text{CS}_2$  (80/20 v/v))

Das NMR-Spektrum von **7a** zeigt zwei scharfe Singulett bei  $\tau$  3.2 (4-H; 5-H, 6-H, 11-H, 12-H) und 6.2 (3-H; CH<sub>3</sub>), ein schmales Multipllett um 3.0 (5-H; 4-H, 7-H bis 10-H) sowie – teilweise überlappend – ein Quartett bei 2.3 (3-H,  $J_{3,4} = 7$  Hz;  $J_{1,3} = 2$  Hz) und ein Dublett bei 2.5 (1-H,  $J_{1,3} = 2$  Hz).

### NMR-Spektroskopisches Verhalten der Verbindungen **4a–d** $\rightleftharpoons$ **5a–d**

Die Abb. 2–5 geben die NMR-Spektren der vier monosubstituierten [16]Annulene bei jeweils drei verschiedenen Temperaturen wieder. Die Hochtemperaturspektren spiegeln die dynamischen, die Tieftemperaturspektren die statischen Verhältnisse wider. Weitere Temperaturenniedrigung läßt die Spektren unverändert. Eine Temperaturerhöhung ( $> 50^\circ\text{C}$ ) führt schließlich zu neuen Absorptionssignalen, die thermischen Umlagerungsprodukten entsprechen (z. B. **6a**, vide supra). Die chemischen Verschiebungen der monosubstituierten [16]Annulene können den Abb. 2–5 entnommen werden.

Die statischen Verhältnisse der monosubstituierten [16]Annulene entsprechen denen des [16]Annulens<sup>4)</sup>, d. h. es liegt ein Gleichgewicht zwischen der 4-*trans*- (**4a–d**) und 5-*trans*-Konfiguration (**5a–d**) vor, das relativ zum [16]Annulen durch den Substituenten geringfügig verschoben wird (s. Tab. 1).

Tab. 1. Gleichgewichtszusammensetzung monosubstituierter [16]Annulene

Temp. °C	Gleichgewichtszusammensetzung in [D <sub>8</sub> ]THF/CS <sub>2</sub> (80/20 v/v)	
-130	<b>4</b> ca. 80%	<b>5</b> ca. 20%
-100	<b>4a</b> ca. 76%	<b>5a</b> ca. 24%
-120	<b>4b</b> ca. 60%	<b>5b</b> ca. 40%
-130	<b>4c</b> ca. 60%	<b>5c</b> ca. 40%
-130	<b>4d</b> ca. 75%	<b>5d</b> ca. 25%

In allen Fällen gibt sich die Konfiguration **4a–d** durch das den vier nach innen weisenden Protonen zukommende Signal bei  $\tau$  -0.25 (**4a**), 0.07 (**4b**), -0.08 (**4c**) und -0.53 (**4d**), die Konfiguration **5a–d** durch das den nach innen weisenden Protonen zukommende Signal bei -1.42 (**5a** und **5b**) und -1.45 (**5c**) und -1.57 (**5d**) zu erkennen. Die Zuordnung der Signale bei tiefem Feld basiert auf der Zuordnung der Absorptionen beim [16]Annulen **4**  $\rightleftharpoons$  **5**<sup>4b)</sup>. Bei höheren Temperaturen erscheinen die 16 Protonen des [16]Annulens (**4**  $\rightleftharpoons$  **5**) als Singulett bei  $\tau$  3.2<sup>4)</sup>.

Die Spektren von **4a–d**  $\rightleftharpoons$  **5a–d** um 20–30°C, die – wie vermutet worden war – eine verringerte Dynamik dieser Moleküle relativ zum [16]Annulen reflektieren, sind sehr komplex und in den Einzelheiten wohl kaum zu deuten.

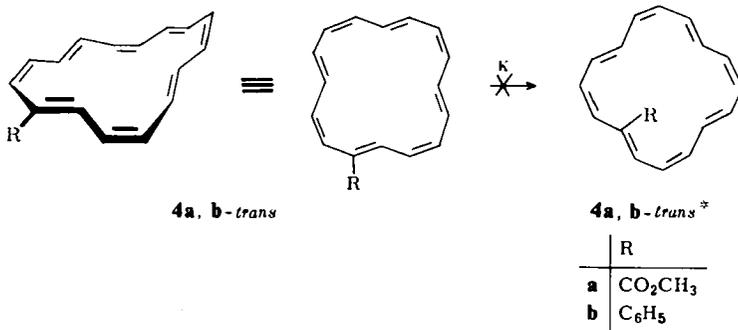
Die vier monosubstituierten [16]Annulene unterteilt man zweckmäßigerweise in zwei Gruppen: nämlich in Methoxycarbonyl- und Phenyl[16]annulen (**4a, b**  $\rightleftharpoons$  **5a, b**) einerseits sowie Chlor- und Fluor[16]annulen (**4c, d**  $\rightleftharpoons$  **5c, d**) andererseits. Die Unterteilung wird durch die Unterschiede im dynamischen Verhalten der 4-*trans*-Konfigurationen bedingt. Diese werden daher zuerst betrachtet.

Den temperaturabhängigen NMR-Spektren entnehmen wir dazu die folgenden Informationen:

1. Die der Konfiguration **4a** bzw. **4b** zukommenden Signale im Tieftemperatur-spektrum bei  $\tau = -0.25$  und  $0.07$  bleiben im angegebenen Temperaturintervall in etwa erhalten. Also gilt für **4a** und **4b**: Innere Protonen tauschen ihre Plätze nicht mit äußeren. Hierfür kommen zwei Erklärungen in Betracht:

$\alpha$ ) Der Substituent sitzt bevorzugt an einer *trans*-Doppelbindung, **4a,b-trans**. Dadurch werden automatisch die anderen drei *trans*-Doppelbindungen in ihrer konformativen Beweglichkeit (K) blockiert. Der Übergang **4a,b-trans**  $\xrightarrow{K}$  **4a,b-trans\*** wird durch sterische Hinderung verboten (Schema 3).

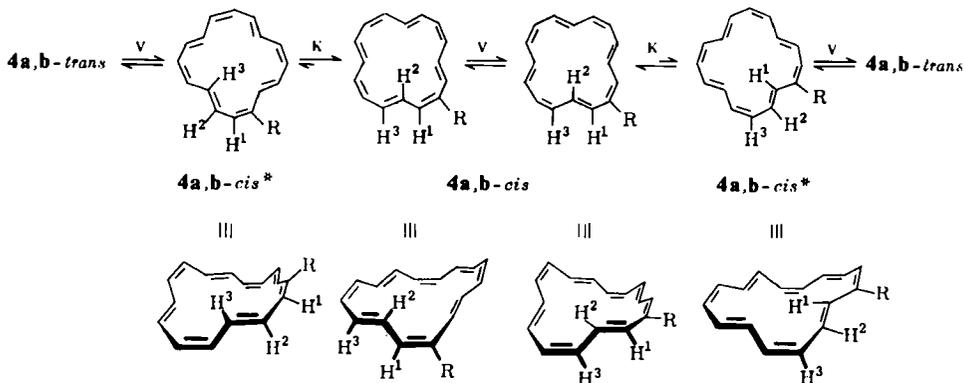
Schema 3



$\beta$ ) Der Substituent hält bevorzugt eine Position an einer *cis*-Doppelbindung besetzt. Hier müssen wir zwischen zwei Konformeren unterscheiden, **4a,b-cis** und **4a,b-cis\***.

Torsion der vier *trans*-Doppelbindungen führt von **4a,b-cis** zu **4a,b-cis\***. Durch verringerte Konjugation des Substituenten mit dem planaren Butadiensystem und eine zusätzliche nicht-bindende 1,3-Wechselwirkung von R mit H werden **4a,b-cis\*** relativ zu **4a,b-cis** thermodynamisch instabiler. Das Gleichgewicht zwischen den beiden Konformeren wird von **4a,b-cis** beherrscht oder anders gesagt, ein Austausch von inneren gegen äußere Protonen wird nicht sichtbar (Schema 4).

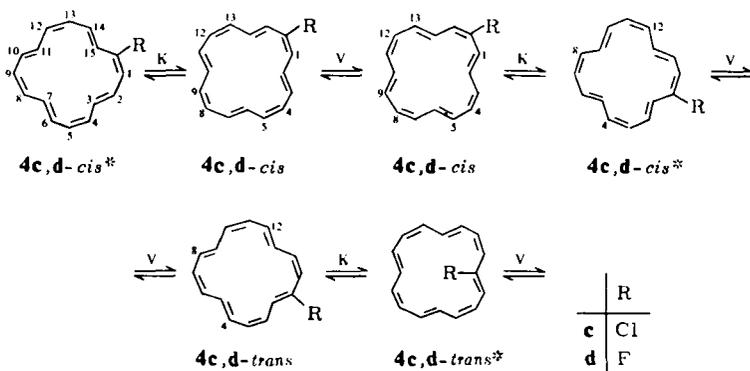
Schema 4



Unter der Annahme, daß die entartete Valenzisomerisierung (V),  $4a, b\text{-cis} \rightleftharpoons 4a, b\text{-cis}$  selbst bei  $-130^\circ\text{C}$  noch nicht eingefroren ist, läßt sich — im Gegensatz zur Möglichkeit  $\alpha$ ) — das Triplett bei tiefem Feld (Abb. 2 und 3) gut verstehen. Es geht auf eine Kopplung von jeweils einem der vier inneren Protonen mit jeweils zwei benachbarten äußeren Protonen zurück. So werden durch V die mittleren Kopplungskonstanten  $J_{1,2}$  und  $J_{2,3}$  praktisch gleich. Wir bezogen daher die Möglichkeit  $\beta$ ), d. h.  $4a, b\text{-cis}$  beherrscht das Gleichgewichtsgemisch. Erwähnenswert ist hier noch, daß die Existenz von  $4a\text{-cis}$  durch die Entstehung von  $6a$  (indirekter Nachweis vide supra) bewiesen wird.

2. Die  $4c$  und  $4d$  zugehörigen Absorptionen der inneren Protonen im Tieftemperaturspektrum (Abb. 4 und 5) bei  $\tau -0.08$  und  $\tau -0.53$  sowie  $0.08^*)$  bleiben bei Temperaturerhöhung *nicht* erhalten. Im Gegensatz zu  $4a$  und  $4b$  zeigen somit  $4c$  und  $4d$  einen Platzwechsel aller inneren und äußeren Protonen. Dieses Ergebnis kann nur verstanden werden mit einer Sequenz von K- und V-Prozessen, die die Isomeren  $4c, d\text{-cis}$ ,  $4c, d\text{-cis}^*$ ,  $4c, d\text{-trans}$  und  $4c, d\text{-trans}^*$  miteinbezieht (s. Schema 5).

Schema 5 <sup>10)</sup> Mechanistische Deutung für den NMR-spektroskopisch nachweisbaren Platzwechsel aller inneren und äußeren Protonen von  $4c$  und  $4d$ . Zur räumlichen Wiedergabe von  $4\text{-cis}^*$ ,  $4\text{-cis}$ ,  $4\text{-trans}$  und  $4\text{-trans}^*$  s. Schema 3 und 4



Die Protonen 4, 8, 12 können nur durch den Übergang  $4c, d\text{-trans} \rightarrow 4c, d\text{-trans}^*$  innere Positionen einnehmen. Dabei ist ein Hineinschwingen des Substituenten R in den Ring ausreichend.

Relativ zu  $4a$  und  $4b$  sollte bei  $4c$  und  $4d$  der Energieunterschied zwischen den Konformeren  $4c, d\text{-cis}/4c, d\text{-cis}^*/4c, d\text{-trans}/4c, d\text{-trans}^*$  deutlich verringert sein, da konjugative und sterische Wechselwirkungen jetzt eine geringere Rolle spielen müssen.

3. Die *5-trans*-Konfiguration ( $5a-d$ ) zeigt in jedem Fall einen Austausch aller inneren Protonen gegen äußere. Das wird primär durch die nicht existierende Absorp-

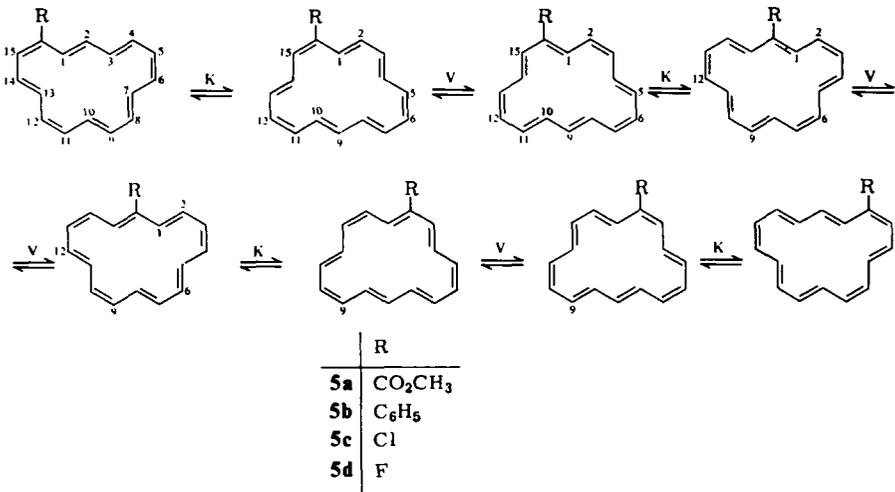
<sup>\*)</sup> Symmetrisch zu dem Dublett bei  $\tau 0.08$  muß bei tieferem Feld ein weiteres Dublett liegen<sup>1)</sup> das durch die Bande um  $-0.53$  verdeckt wird. Dieses Dublett von Dubletts wird dem dem Fluoratom benachbarten inneren Proton in  $4d\text{-cis}^*$  oder  $4d\text{-trans}$  zugeordnet.

<sup>10)</sup> Die Ringprotonen sind durch Zahlen identifiziert. Sobald ein oder mehrere Protonenpaare einen Austausch zwischen innerer und äußerer Position erfahren, fallen die sie identifizierenden Zahlen fort.

tionsbande für die relevanten inneren Protonen in den Hochtemperaturspektren belegt (**5a**:  $\tau -1.42$  ( $-100^\circ\text{C}$ ); **5b**:  $-1.42$  ( $-120^\circ\text{C}$ ); **5c**:  $-1.45$  ( $-130^\circ\text{C}$ ); **5d**:  $-1.57$  ( $-130^\circ\text{C}$ )).

Der Austauschvorgang wird durch eine bestimmte Folge (Schema 6) von konformativer Beweglichkeit (K) und Valenzisomerisierung (V) verständlich.

Schema 6<sup>10)</sup> Mechanistische Deutung für den NMR-spektroskopisch nachweisbaren Platzwechsel aller inneren und äußeren Protonen von **5a-d**. Aus Gründen der Vereinfachung und besseren Übersichtlichkeit ist hier auf eine räumliche Wiedergabe der 5-*trans*-Konfiguration verzichtet worden



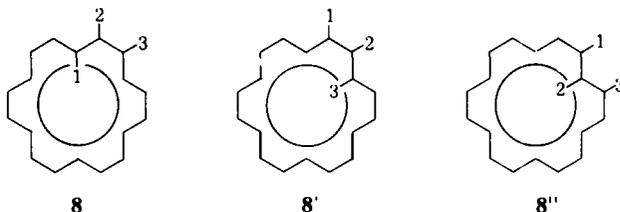
4. Allgemein gilt für die 4-*trans*- und 5-*trans*-Konfigurationen der [16]Annulene, daß der Protonenaustausch um so effektiver ist, je mehr Isomere mit vergleichbarem Energieinhalt vorliegen. Da sich die Schwerpunkte der Hochtemperatursignale relativ zu denen der Tieftemperatursignale bei **4a**  $\rightleftharpoons$  **5a** und **4b**  $\rightleftharpoons$  **5b** nur um geringe Beträge (ca. 0.45–0.5 ppm), bei **4c**  $\rightleftharpoons$  **5c** und **4d**  $\rightleftharpoons$  **5d** jedoch um recht bemerkenswerte Anteile, (ca. 1.4–1.5 ppm) nach tieferem Feld verschieben, schließen wir für die Methoxycarbonyl- und Phenylgruppe auf eine stärkere, für den Chlor- und Fluorsubstituenten auf eine deutlich schwächere Wechselwirkung mit dem [16]Annulenenrest. Die beiden zuerst genannten Substituenten begünstigen sowohl in der 4-*trans*- als auch 5-*trans*-Konfiguration einzelne Isomere, die beiden Halogene dagegen führen sowohl bei der 4-*trans*- als auch 5-*trans*-Konfiguration zu einer energetischen Nivellierung zwischen den einzelnen Isomeren.

5. Da die 4-*trans*-Konfiguration von **4a**  $\rightleftharpoons$  **5a** und **4b**  $\rightleftharpoons$  **5b** im Hochtemperaturspektrum durch das Signal der inneren Protonen bei tiefem Feld noch nachweisbar bleibt (s. Abb. 2 und 3) nicht aber die 5-*trans*-Konfiguration, muß geschlossen werden, daß ein schnelles NMR-spektroskopisch erfaßbares Gleichgewicht zwischen beiden Konfigurationen, so wie es für [16]Annulene selbst nachgewiesen werden konnte<sup>4)</sup>,

nicht vorliegt. Den temperaturabhängigen NMR-Spektren von Chlor- und Fluor[16]-annulen (s. Abb. 4 und 5) können dagegen keine eindeutigen Hinweise für oder gegen ein schnelles Gleichgewicht zwischen den beiden Konfigurationen entnommen werden.

Warum der Substituent die Umlagerung von **4a**  $\rightleftharpoons$  **5a** bzw. **4b**  $\rightleftharpoons$  **5b** verlangsamt, ist im Detail unklar. Gemäß unseren Vorstellungen von der Umlagerung **4**  $\rightleftharpoons$  **5** (vide supra) muß durch die Wechselwirkung des Substituenten mit dem Ringsystem im Methoxycarbonyl- und Phenyl[16]annulen die Population gewisser für die Umlagerung wichtiger Isomere deutlich reduziert werden.

Neben der Dynamik monosubstituierter [16]Annulene ist unter den höhergliedrigen Annulenen die Dynamik substituierter [18]Annulene bekannt<sup>11)</sup>. Zur Erklärung des charakteristischen NMR-spektroskopischen Verhaltens von [18]Annulenen werden von *Longuet-Higgins, Sondheimer* und Mitarbb.<sup>11a)</sup> drei Konformationsisomere **8**, **8'**, **8''** angenommen, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Dabei wird die Gleichgewichtslage durch den Substitutionsgrad beeinflußt<sup>11)</sup>.



Der Vollständigkeit halber sei noch hier angeführt, daß zur Erklärung der dynamischen Phänomene aller höhergliedriger Annulene<sup>3)</sup> im Prinzip die gleichen Argumente<sup>12)</sup> brauchbar sind wie im Fall der [16]Annulene. Dies wurde am Beispiel des [18]Annulens (**8**) bereits erläutert<sup>13)</sup>.

Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für großzügige Unterstützung. Die *Badische Anilin- & Soda-Fabrik* stellte dankenswerterweise das Cyclooctatetraen zur Verfügung.

## Experimenteller Teil

### [16]Annulene (**4** $\rightleftharpoons$ **5**)

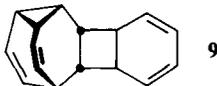
a) *Verbesserte Darstellung der dimeren Cyclooctatetraene 3 und 9*: 2275 g Cyclooctatetraen (COT) werden in einem Kolben mit aufgesetztem Kapillarrohr 68 h auf 100°C erhitzt. Nicht umgesetztes COT wird i. Vak. bei 60°C Badtemp. abdestilliert (Vakuum zuerst so einstellen, daß COT bei  $\approx$  35°C übergeht). Dann wechselt man die Vorlage und entfernt die COT-Reste

<sup>11)</sup> Monosubstituierte [18]Annulene. — <sup>11a)</sup> *I. C. Calder, P. J. Garratt, H. C. Longuet-Higgins, F. Sondheimer* und *R. Wolovsky*, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1041. — <sup>11b)</sup> *E. P. Woo* und *F. Sondheimer*, *Tetrahedron* **26**, 3933 (1970). — <sup>11c)</sup> *R. Wolovsky, E. P. Woo* und *F. Sondheimer*, ebenda **26**, 2133 (1970); disubstituierte [18]Annulene. — <sup>11d)</sup> *G. Schröder, R. Neuberg* und *J. F. M. Oth*, *Angew. Chem.* **84**, 36 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 51 (1972).

<sup>12)</sup> Diese Vorstellungen basieren auf den fundamentalen Untersuchungen von *F. A. L. Anet* an Cyclooctatetraenen ([8]Annulenen), *F. A. L. Anet*, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 671 (1962); *F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn* und *Y. S. Lin*, ebenda **86**, 3576 (1964).

<sup>13)</sup> S. auch: *G. Schröder* in 20 Jahre Fonds der Chemischen Industrie, herausgegeben vom Verband der Chemischen Industrie e. V. Fonds der Chemischen Industrie, S. 75, Frankfurt 1970; *J. F. M. Oth*, *Pure Appl. Chem.* **25**, 573 (1971).

bei 0.1 Torr und 60°C Badtemp. Es bleiben 611 g eines rotbraunen Öles (Umsatz 27%) zurück. Diesem werden 310 ml Äther zugesetzt. Man läßt bei ca. -10°C 12 h stehen; dabei kristallisiert **9** aus. Die Kristalle werden abgenutscht und mehrmals mit kaltem Äthanol gewaschen. Durch 2maliges Umkristallisieren aus Äthanol/Äther (4:1) wird **9** rein erhalten. Ausb.  $\approx$  20% (bez. auf umgesetztes COT),  $\approx$  5% (bez. auf eingesetztes COT), Schmp. 76°C<sup>14)</sup>.



Die Mutterlauge der ersten Kristallisation wird im Rotationsverdampfer vom Äther befreit. Darauf gibt man soviel an Äther (in ml) zu, wie es einem Drittel des zurückbleibenden Öles (in g) entspricht ( $\approx$  130 ml). Man kühlt auf 0°C ab und impft mit **3** an oder erzeugt durch Reiben mit einem Glasstab die ersten Kristallkeime. Nach 12stdg. Stehenlassen bei  $\approx$  -10°C wird die zweite Kristallfraktion abgenutscht und mehrmals mit kaltem Äthanol gewaschen. Durch 2maliges Umkristallisieren aus Äthanol/Äther ( $\approx$  3:1) wird **3** rein erhalten, Ausb. 15% (bez. auf umgesetztes COT),  $\approx$  4% (bez. auf eingesetztes COT), Schmp. 53°C<sup>14)</sup>.

b) *Verbesserte Darstellung von 4*  $\rightleftharpoons$  **5**: 10 g **3** werden in 350 ml Äther gelöst, filtriert und mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Philips HPK 125 W in einem Quarztauchstab mit angeschmolzenem Kühlmantel) bei 0°C bestrahlt. 10 min nach Beginn der Bestrahlung ist die Lösung tiefrot gefärbt. Nach 24 h wird der Tauchstab von Polymeren befreit. Nach 44 h wird im Rotationsverdampfer bis 30°C Badtemp. das Lösungsmittel abgezogen. Die trockene Kristallmasse wird in 60 ml Äthanol und 30 ml Äther bei maximal 60°C Badtemp. gelöst. Die heiße Lösung wird durch eine G 3-Fritte gesaugt und zur Kristallisation 20 min bei Raumtemp. und dann über Nacht im Kühlschrank belassen. Ausb. 5.9 g (59%) [16]Annulen, permanganatfarbene Würfel und Platten, Schmp. 83–87°C; nach nochmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Äther Schmp. 90–91°C<sup>4, 15, 16)</sup>. [16]Annulen ist sehr sauerstoffempfindlich.

Die monosubstituierten Cyclooctatetraene **1a**–**1f** werden im 30-g-Maßstab benötigt. Die in der Lit. beschriebenen Darstellungen wurden bisweilen leicht modifiziert.

*Methoxycarbonylcyclooctatetraen (1a)*<sup>17)</sup>: *Carboxycyclooctatetraen*<sup>17)</sup>: 29.4 g Bromcyclooctatetraen<sup>18)</sup> in 100 ml absol. Äther werden mit 9.1 g Magnesiumpulver versetzt. Dann gibt man tropfenweise unter Rühren 30 g 1,2-Dibromäthan in 100 ml absol. Äther zunächst bei Raumtemp. solange hinzu, bis die Reaktion angesprungen ist. Man kühlt nun vorsichtig auf 5°C ab, wobei darauf zu achten ist, daß die Reaktion in Gang bleibt (ununterbrochene Äthylen-Entwicklung). Nach Reaktionsende wird auf -50°C abgekühlt. Unter Überleiten eines starken Stickstoffstroms wird nun frisches, fein zerstoßenes Trockeneis, das von Zeit zu Zeit ergänzt wird, zugefügt. Nach ca. 3 h läßt man auf Raumtemp. kommen und versetzt mit 200 ml Wasser. Die Ätherphase wird 2mal mit je 100 ml Wasser gewaschen, die vereinigten wäbr. Lösungen werden mit Salzsäure auf pH  $\approx$  3 eingestellt. Die sich dabei ausscheidende

<sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> G. Schröder, Chem. Ber. **97**, 3131 (1964) – <sup>14b)</sup> G. Schröder und W. Martin, Angew. Chem. **78**, 117 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 130 (1966). – <sup>14c)</sup> G. Schröder und J. F. M. Oth, Angew. Chem. **79**, 458 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 414 (1967). – <sup>14d)</sup> W. O. Jones, Chem. Ind. (London) **1955**, 16.

<sup>15)</sup> W. Martin, Dissertation Univ. Karlsruhe 1968.

<sup>16)</sup> F. Sondheimer, Pure Appl. Chem. **7**, 363 (1963), Proc. Roy. Soc., Ser. A **297**, 173 (1967); F. Sondheimer und Y. Gaoni, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4863 (1961); I. C. Calder, Y. Gaoni und F. Sondheimer, ebenda **90**, 4946 (1968); I. C. Calder, Y. Gaoni, P. J. Garratt und F. Sondheimer, ebenda **90**, 4954 (1968).

<sup>17)</sup> J. F. M. Oth, R. Merenyi, Th. Martini und G. Schröder, Tetrahedron Lett. **1966**, 3087.

<sup>18)</sup> J. Gasteiger, G. E. Gream, R. Huisgen, W. E. Konz und U. Schnegg, Chem. Ber. **104**, 2412 (1971).

Säure wird aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 14 g (59%), Schmp. 70--71°C, aus Äther 73°C. Schmp. sowie IR- und UV-Spektren stimmen mit den Literaturangaben überein<sup>19</sup>). Die Carbonsäure wird mit Diazomethan<sup>19</sup>) zu **1a** verestert (82%).

Die Darstellung von *Phenyl-* (**1b**)<sup>20</sup>), *Chlor-* (**1c**)<sup>18</sup>) und *Fluorcyclooctatetraen* (**1d**)<sup>21</sup>) folgt den Literaturangaben.

*Methylcyclooctatetraen* (**1e**)<sup>22</sup>): 2.43 g Magnesium, in 20 ml absol. Äther suspendiert, werden langsam mit einer Lösung von 14.4 g Methyljodid in 30 ml absol. Äther versetzt: Die entstandene Grignard-Lösung wird über Glaswolle filtriert und tropfenweise zu einer Lösung von 9.0 g Brom-COT und 30 ml Äther gegeben, in der ca. 3 Spatelspitzen wasserfreies Cobalt(II)-chlorid aufgeschlämmt sind. Anschließend gibt man nochmals 3 Spatelspitzen wasserfreies Cobalt(II)-chlorid zu und erwärmt 1 h auf 35--40°C. Man zersetzt mit Eiswasser, filtriert und extrahiert die wäbr. Phase des Filtrats noch 2 mal mit je 80--100 ml Äther. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther abgezogen und der Rückstand destilliert. Ausb. 1.9 g (36%) **1e**<sup>5</sup>). Sdp., Brechungsindex, IR- und UV-Spektren stimmen mit den Literaturangaben<sup>23</sup>) überein.

*Methoxycyclooctatetraen* (**1f**) s. l. c.<sup>17,18</sup>).

*Dimerisationsversuche monosubstituierter Cyclooctatetraene*<sup>5</sup>): **1a**, **1e** und **1f** werden in Ampullen für eine bestimmte Zeit erhitzt (s. tabellarische Übersicht). Beim Aufarbeiten destilliert man zunächst unumgesetztes Ausgangsmaterial ab. Der bei ca. 100°C Badtemp. und ca. 0.1 Torr verbleibende Rückstand wird dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, Benzol/Petroläther (50--70°C) 1:1) untersucht. Die NMR-, IR- und UV-Spektren der säulenchromatographisch abgetrennten Fraktionen geben keinerlei charakteristische Hinweise auf 2:2-Cyclodimere. Der Rückstand der thermischen Behandlung von **1f** wird zusätzlich mit einer Niederdruck-UV-Lampe in Äther bei -20°C bestrahlt. Eine Farbänderung nach Rot, die ein Dimethoxy[16]annulen anzeigen könnte, tritt nicht auf.

Verb.	eingesetzte Menge in g	Temp. in °C	Zeit in h	Rückstand in g	Chromatogr. Untersuchung
<b>1a</b>	25	100	70	2.5	} 4 Substanzen, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> neutral, Cyclohexan/Essigester 8:2
	22	110	70	4.0	
<b>1e</b>	30	100	70	—	
<b>1f</b>	30	100	70	1.0	} 4 Substanzen, Kieselgel, Benzol/Petroläther (50--70°C) 1:1
	28	120	70	1.3	
	26	150	70	1.5	

*Bromierung von 3*: Zur Lösung von 1.0 g (4.8 mmol) **3** in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> läßt man bei -70°C 2.3 g (14.4 mmol) Brom in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> langsam zutropfen. Von der gelben Lösung wird das Lösungsmittel bei -30°C abgezogen. Der gelbe, zähe Rückstand färbt sich bei 0°C grün und läßt sich nicht umkristallisieren. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Benzol) bei -10°C ergibt braunrote Zersetzungsprodukte.

<sup>19</sup>) A. C. Cope, M. Burg und S. W. Fenton, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 173 (1952).

<sup>20</sup>) A. C. Cope und M. R. Kinter, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3424 (1951).

<sup>21</sup>) G. Schröder, G. Kirsch, J. F. M. Oth, R. Huisgen, W. E. Konz und U. Schnegg, Chem. Ber. **104**, 2405 (1971).

<sup>22</sup>) Es ist zweckmäßiger, **1e** aus Brom-COT und „Corey-Reagenz“ darzustellen<sup>18</sup>).

<sup>23</sup>) A. C. Cope und H. Campbell, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 179 (1952); A. C. Cope und D. J. Marshall, ebenda **75**, 3208 (1953).

<sup>24</sup>) Enthält u. a. [16]Annulen (**4**  $\rightleftharpoons$  **5**), Bullvalen, Dimere sowie Tetramere des Cyclooctatetraens<sup>14a,c</sup>).

*Codimerisation von 1 mit 1a–1f, Darstellung von Methoxycarbonyl-, Phenyl-, Chlor- und Fluor[16]annulen*

*Methoxycarbonyl[16]annulen (4a  $\rightleftharpoons$  5a)*: 30 g **1** und 15 g **1a** werden in einer Ampulle 85 h auf 100°C erhitzt. Man destilliert bei ca. 0.1 Torr und bei langsam steigender Badtemperatur bis ca. 90°C unumgesetztes **1** und **1a** ab und bestrahlt den Rückstand (15 g) 12 h in 400 ml Äther bei –10°C mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Philips HPK 125 W). Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende braunrote Öl<sup>24)</sup> in 12 Portionen an saurem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Äther/Pentan (4:1) bei 20°C chromatographiert (Säulenlänge 14 cm, Durchmesser 3 cm). **4**  $\rightleftharpoons$  **5** und **4a**  $\rightleftharpoons$  **5a** wandern als rote Zone; **4a**  $\rightleftharpoons$  **5a** hat die größere Retentionszeit. Anschließend werden die überwiegend **4a**  $\rightleftharpoons$  **5a** enthaltenden Anteile nochmals an imprägniertem Kieselgel (2% AgNO<sub>3</sub>) mit Äther/Pentan (1:1) chromatographiert. Es lassen sich 60 mg dunkelrotes, kristallines Methoxycarbonyl[16]annulen (**4a**)<sup>25)</sup> isolieren, Zers.-P. 72°C (Pentan).

UV (Äther):  $\lambda_{\max}$  450 nm ( $\epsilon$  920), 295 (37000).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 81.18 H 6.84

*Phenyl[16]annulen (4b  $\rightleftharpoons$  5b)*: Die Darstellung ist der von **4a**  $\rightleftharpoons$  **5a** in etwa analog. Man erhitzt 80 g **1** und 69 g **1b** 85 h auf 100°C und arbeitet wie für **4a**  $\rightleftharpoons$  **5a** beschrieben weiter, wobei folgende Abweichungen zu beachten sind: Der Bestrahlungsrückstand (ca. 30 g) wird in ca. 20 Portionen aufgeteilt. Bei der ersten Chromatographie wird basisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pentan/Äther (7:3) verwendet. Die zweite Chromatographie erfolgt bei –5°C ebenfalls an basischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Pentan/Äther (1:1). Man erhält 24 mg dunkelrotes, kristallines Phenyl[16]annulen (**4b**)<sup>25)</sup>, Zers.-P. 72°C (Pentan).

UV (n-Hexan):  $\lambda_{\max}$  440 nm ( $\epsilon$  1200) 295 (23000).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub> (284.4) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 92.93 H 7.20

*Chlor[16]annulen (4c  $\rightleftharpoons$  5c)*: 67 g **1** und 77 g **1c** werden in einem Kolben mit aufgesetztem Kapillarrohr 72 h auf 100°C erhitzt<sup>27)</sup>. Die schwarze Reaktionsmischung wird filtriert und über eine kurze Kolonne werden 52 g **1** bei 45°C/26 Torr und 45 g **1c** bei 45°C/4 Torr abdestilliert. Gegen Ende der Destillation sublimieren 30 mg Azulen (anhand von authent. Material identifiziert). Man chromatographiert 17 g Destillationsrückstand in 3 Portionen an Kieselgel mit Pentan (Säulenlänge 20 cm, Durchmesser 5.6 cm). Es wandert eine gelbe Zone, die aufgefangen wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 7.2 g, die in 300 ml Äther 12 h bei –10°C mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende braunrote Öl<sup>24)</sup> in 5 Portionen an imprägniertem Kieselgel (2% AgNO<sub>3</sub>) mit Pentan/Äther (4:1) bei 15°C chromatographiert (Säulenlänge 30 cm, Durchmesser 2.8 cm). [16]Annulen und Chlor[16]annulen wandern als rote Zonen, das letztere schneller. Die überwiegend **4c**  $\rightleftharpoons$  **5c** enthaltenden Anteile werden nochmals am gleichen Adsorbens bei –5°C mit Pentan/Äther (1:1) chromatographiert. Man erhält 100 mg rotes, kristallines Chlor[16]annulen (**4c**)<sup>25)</sup>, Zers.-P. 62°C.

UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  430 nm ( $\epsilon$  665), 290 (74000).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>Cl (242.8) Ber. C 79.15 H 6.23 Gef. C 78.82 H 6.32

*Fluor[16]annulen (4d  $\rightleftharpoons$  5d)*: 21 g **1**, 19 g **1d** und 3 g Pyridin werden in einem Kolben mit aufgesetztem Kapillarrohr 70 h auf 70°C erhitzt<sup>27)</sup>. Die schwarze, feste Rückstände enthaltende Reaktionsmischung wird filtriert, und über eine kurze Kolonne werden bei ca. 20 Torr/

<sup>25)</sup> [16]Annulen kristallisiert ausschließlich in der 4-trans-Konfiguration **4**<sup>26)</sup>. Bei den monosubstituierten [16]Annulenen nehmen wir analoges Verhalten an.

<sup>26)</sup> S. M. Johnson und I. C. Paul, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6555 (1968).

<sup>27)</sup> Zur thermischen Beständigkeit von a) Chlor- und b) Fluor-COT s.: a) R. Huisgen und W. E. Konz, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4102 (1970); A. C. Cope und M. Burg ebenda **74**, 168 (1952); b) l. c.<sup>21)</sup>.

bis 60°C 30 g eines Gemisches bestehend aus 58% **1** und 42% **1d** (Gaschromatogramm) abdestilliert. Man chromatographiert 3 g Destillationsrückstand an SiO<sub>2</sub>/Pentan (Säulenlänge 30 cm, Durchmesser 3 cm). Eine sich entwickelnde breite blaue Zone wird aufgefangen und das Lösungsmittel abgezogen. Eine anschließende Sublimation gibt 60 mg Azulen (anhand von authent. Material identifiziert). Der Sublimationsrückstand von 800 mg (das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum gibt Auskunft über die Position des Fluors im Codimeren, s. allgemeiner Teil) wird in 100 ml Äther 3 h bei -10°C mit einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende braunrote Öl in zwei Portionen an imprägniertem Kieselgel (2% AgNO<sub>3</sub>) mit Pentan/Äther (4:1) bei 15°C chromatographiert (Säulenlänge 20 cm, Durchmesser 2.8 cm). [16]Annulen und Fluor[16]annulen wandern als rote Zonen, das letztere schneller. Die **4d**  $\rightleftharpoons$  **5d** enthaltenden Fraktionen werden vereinigt und eingengt. Aus wenig Pentan kristallisieren 95 mg **4d**<sup>25)</sup>, Zers.-P. 72°C.

UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  425 nm ( $\epsilon$  660), 286 (80000).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>F (266.1) Ber. C 84.92 H 6.68 Gef. C 85.23 H 6.60

*Versuchte Codimerisation von 1 mit 1e bzw. 1f:* Die beim Erhitzen von 30 g **1** und 17 g **1e** bzw. 58 g **1** und 29 g **1f** auf 100°C während 120 bzw. 80 h anfallenden Dimerisationsrückstände (jeweils ca. 9 g) werden, wie bei der Darstellung von Methoxycarbonyl[16]annulen beschrieben, weiter verarbeitet. Bei der säulenchromatographischen Trennung (eine rote Zone) wird nur [16]Annulen isoliert, das durch IR- und NMR-Spektren identifiziert wird.

*Versuch der Isolierung von 3a:* Ein Destillationsrückstand von 14 g bei der Codimerisation von **1** mit **1a** (s. Darstellung von **4a**  $\rightleftharpoons$  **5a**) wird in 4 Portionen chromatographiert (SiO<sub>2</sub>/Benzol, Säulenlänge 35 cm, Durchmesser 5.6 cm). Eine erste farblose Fraktion enthält u. a. die Dimeren von **1**<sup>14a,c)</sup>: Eine zweite Fraktion, die als gelbe Zone wandert, liefert bei der Bestrahlung **4a**  $\rightleftharpoons$  **5a**. Sie wird an imprägniertem Kieselgel (2% AgNO<sub>3</sub>) mit Pentan/Äther (7:3) chromatographiert. Es werden 7 Fraktionen zu je 20 ml aufgefangen. Die Dünnschichtchromatogramme (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Äther (4:1)) der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden viskosen Rückstände zeigen zwei und auch drei dicht beieinanderliegende Flecken. Die IR-Spektren der einzelnen sieben Fraktionen weisen C=O-Absorption um 1720 cm<sup>-1</sup> auf.

*Darstellung von 7:* Eine Lösung von 108 mg **4a**  $\rightleftharpoons$  **5a** in 100 ml Benzol wird 1 h auf ca. 80°C erhitzt. Man engt die gelbe Lösung auf 20 ml ein und gibt 1 g Chloranil hinzu. Nach 50 h bei 80°C versetzt man die dunkelbraune Lösung mit 100 ml Äther, wäscht 4 mal mit 4proz. KOH-Lösung und anschließend mit Wasser. Die Ätherphase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol (Säulenlänge 25 cm, Durchmesser 1.2 cm) chromatographiert, 60 mg (55%) **7**, Schmp. 103°C (Pentan).

UV (Äther):  $\lambda_{\max}$  247 nm ( $\epsilon$  3200), 235 (3220).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (262.3) Ber. C 82.42 H 5.38 Gef. C 82.21 H 5.47