

Protonenresonanz-Spektroskopie ungesättigter Ringsysteme, XXIX¹⁾**Einfache Synthese von Benzocycloocten durch Protonierung von Biphenylen-Dianion***Maria-Eugenia Günther, Rafet Aydin, Willi Buchmeier, Bernward Engelen* und Harald Günther**Fachbereich 8, Organische und Anorganische Chemie der Universität GH Siegen,
Postfach 101 240, D-5900 Siegen 21

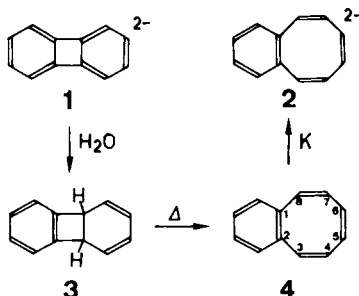
Eingegangen am 26. Mai 1983

Biphenylen-Dianion (**1**) reagiert mit H₂O zu 4a,8b-Dihydrobiphenylen (**3**), das thermisch zu Benzocycloocten (**4**) öffnet (Ausb. > 80%). Bei 0°C besitzt **3** eine Halbwertszeit von 1 min. Die Aktivierungsparameter der Umlagerung **3** → **4** betragen $\Delta H^* = 78.8 \pm 5.0$ kJ/mol und $\Delta S^* = -7.3 \pm 8.7$ J/mol K. **3** liefert mit Maleinsäureanhydrid ein Diels-Alder-Addukt, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde.

Proton Resonance Spectroscopy of Unsaturated Ringsystems, XXIX¹⁾**Simple Synthesis of Benzocyclooctene by Protonation of Biphenylene Dianion**

Biphenylene dianion (**1**) reacts with H₂O to give 4a,8b-dihydrobiphenylene (**3**) that opens thermally to give benzocyclooctene (**4**) (yield > 80%). At 0°C **3** has a half life of 1 min. The activation parameters of the rearrangement **3** → **4** are $\Delta H^* = 78.8 \pm 5.0$ kJ/mol and $\Delta S^* = -7.3 \pm 8.7$ J/mol K. **3** reacts with maleic anhydride to give a Diels-Alder adduct, whose structure has been determined by X-ray analysis.

Bei dem Versuch, das früher beschriebene²⁾ Dianion des Biphenylens (**1**) NMR-spektroskopisch besser zu charakterisieren, stellten wir nach der Reduktion von Biphenylen mit Kalium in Tetrahydrofuran (THF) die Bildung des bekannten Benzocyclooctendiids (**2**)³⁾ fest. Die Vermutung, daß **1** durch Feuchtigkeitsspuren zu 4a,8b-Dihydrobiphenylen (**3**) abgefangen wird, das thermisch zu Benzocycloocten (**4**) öffnet, welches anschließend durch Metallüberschuß erneut reduziert wird, konnte experimentell bestätigt werden (vgl. unten). Die einfache Reaktionsfolge **1** → **3** → **4** läßt sich synthetisch zur Darstellung von **4** in über 80proz. Ausbeute nutzen, wenn man **1** mit H₂O abfängt.



Ergebnisse

Zur experimentellen Absicherung der vorgeschlagenen Bildungsweise von **4** wurde **1** zunächst mit D_2O umgesetzt. Erwartungsgemäß entsteht hierbei das in 3,8-Stellung dideutierte $[D_2]$ -**4**, das durch Vergleich seines 1H -NMR-Spektrums mit dem von **4**^{3b)} eindeutig charakterisiert ist: Das Signal der Protonen 3-H und 8-H bei δ 6.45 fehlt und das Signal der Protonen 4-H und 7-H ist durch $^1H, ^2H$ -Kopplung verbreitert.

Das offenbar kurzlebige Zwischenprodukt **3** stellt das Benzoderivat des früher von Vogel et al.⁴⁾ beschriebenen Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triens dar, das mit Cyclooctatetraen im Gleichgewicht steht⁵⁾. Durch Tieftemperaturversuche gelang es, **3** nach Hydrolyse von **1** NMR-spektroskopisch nachzuweisen und seine Umlagerung zu **4** kinetisch zu verfolgen. Wie Abb. 1a zeigt, erhält man für **3** das erwartete 1H -NMR-Spektrum mit dem durch Kopplung zu 4a-H und 8b-H gestörten AA'BB'-System der olefinischen Protonen 1-H bis 4-H ($\delta(2,3)$ 5.69, $\delta(1,4)$ 5.96), dem stark gekoppelten Vier-spin-System der aromatischen Protonen 5-H bis 8-H, zentriert bei δ 7.13, und dem verbreiterten Singulett der Protonen 4a-H und 8b-H bei δ 4.15⁶⁾.

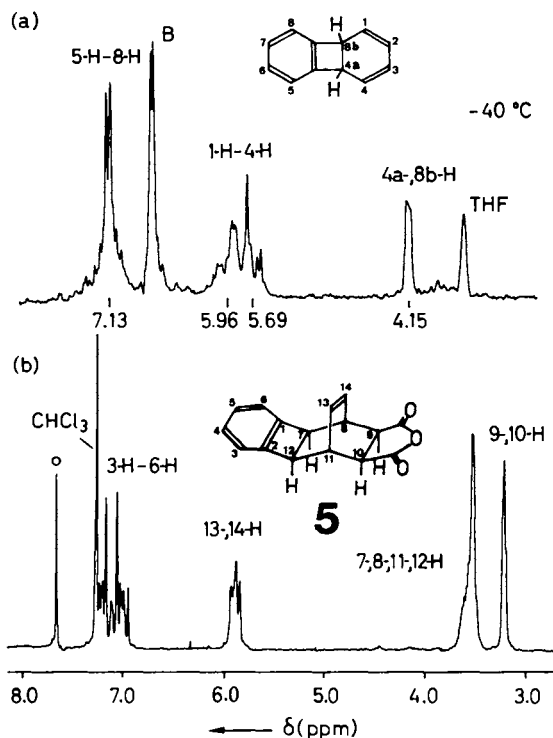


Abb. 1. a) 80-MHz- 1H -NMR-Spektrum von **3** bei $-40^\circ C$ ($(D_8)THF$); bei B Signale von Biphenylen. b) 80-MHz- 1H -NMR-Spektrum von **5** ($CDCl_3$); o nicht identifiziertes Signal

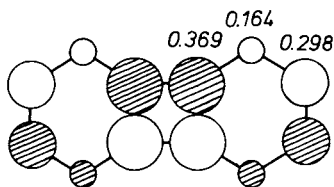
Die Umlagerung **3** \rightarrow **4** wurde sodann bei fünf verschiedenen Temperaturen FT-NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei eine mögliche Rückreaktion vernachlässigt wurde⁷⁾. Aus der durch Integration des Signals bei δ 4.15 relativ zum Rest- 1H -Si-

gnal des Lösungsmittels bei δ 3.58 bestimmten Konzentrationsabnahme von **3** erhielt man fünf Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die nach der Eyring-Gleichung folgende thermodynamische Parameter für die Reaktion **3** \rightarrow **4** lieferten: $\Delta H^\ddagger = 78.8 \pm 5.0$ kJ/mol und $\Delta S^\ddagger = -7.3 \pm 8.7$ J/mol K; **3** besitzt danach bei 0°C eine Halbwertszeit von $t_{1/2} = 1$ min. Die Arrhenius-Parameter ergaben sich zu $E_a = 81.0 \pm 5.0$ kJ/mol und $A = (10.4 \pm 8.1) \times 10^{12}$.

In einem zweiten Ansatz wurde **3** mit Maleinsäureanhydrid abgefangen. Nach der Aufarbeitung konnte ein Addukt $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ mit Schmp. 203.5°C isoliert werden, das im NMR-Spektrum (Abb. 1b) die für **5** erwarteten Signale mit dem AA'BB'-System der aromatischen Protonen bei δ 7.00 und 7.20, einem quasi-Triplett der olefinischen Protonen bei δ 5.88 sowie durch schwache Kopplung verbreiterten Singulettsignalen bei δ 3.58, 3.51 und 3.22 für die Protonen am Sechsring der Bicyclo[2.2.2]octen-Partialstruktur zeigt⁶⁾. Daß von den denkbaren stereoisomeren Diels-Alder-Addukten dasjenige mit der Struktur **5** gebildet wird, wurde durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen (vgl. unten).

Diskussion

Der Protonenangriff, der zur Bildung von **3** führt, erfolgt in den Positionen 4a und 8b des Biphenylen-Dianions als *cis*-Addition (vgl. unten). Nach HMO-Daten⁸⁾ gelten die in **6** angegebenen Werte für die Koeffizienten des tiefsten unbesetzten Biphenylen- π -Orbitals, das in **1** doppelt besetzt ist, so daß die Reaktion an den Zentren höchster Ladungsdichte stattfindet. Sie ist daher den von Müllen et al. beobachteten Additionen von Elektrophilen an Dianionen kondensierter π -Systeme⁹⁾ an die Seite zu stellen.



6

Die Arrhenius-Parameter der Umlagerung **3** \rightarrow **4** stimmen innerhalb der Meßfehlergrenze mit den für das Stammsystem Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-trien gefundenen Werten⁴⁾ überein. Eine Erniedrigung der Aktivierungsbarriere der disrotatorischen Ringöffnung durch Benzoanellierung am Vierring, wie sie nach Überlegungen im Rahmen einer einfachen Hückel-MO-Betrachtung auftreten sollte¹⁰⁾, wird also nicht beobachtet. Der Grund dafür ist zweifellos in der Wannenkonformation von **4** zu sehen, deren relativ große Torsionswinkel zwischen den Doppelbindungen die Konjugation mit dem Benzolring verhindern, ein Effekt, der bereits im Übergangszustand wirksam werden dürfte¹¹⁾. Ohnehin dominiert auch im Stammsystem aufgrund sterischer Gesichtspunkte die Orbitalkontrolle im Sechsring – die conrotatorische Cyclobuten-Ringöffnung wäre nur auf Kosten einer *trans*-Verknüpfung im Achtring möglich – so daß die Benzoanellierung im Vierring ohne meßbaren Einfluß bleibt.

Die Kristallstruktur-Analyse des Addukts **5** beweist zunächst die *cis*-Addition der beiden Protonen und zeigt sodann, daß bei der Diels-Alder-Addition an **3** die *endo*-Regel gilt und die Addition von der sterisch weniger gehinderten Seite des Systems erfolgt.

Tab. 1. Atomkoordinaten und Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10$) von **5**.
Der Temperaturexponent hat die Form $2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2klb^*c^*U_{23})$

Atom	x	y	z	U_{11}/U_H	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O(1)	0.7790(1)	0.1569(1)	0.8524(7)	110(2)	56(2)	85(3)	51(1)	-31(2)	-10(2)
O(2)	0.7514(1)	0.0868(1)	0.6714(5)	48(1)	49(1)	43(2)	22(1)	-1(2)	2(2)
O(3)	0.7202(1)	0.0078(1)	0.5698(5)	55(2)	59(2)	57(2)	18(1)	-11(2)	-16(2)
C(1)	0.8748(2)	0.0622(2)	1.2639(7)	53(2)	56(2)	30(2)	29(2)	0(2)	6(2)
C(2)	0.8529(2)	0.0137(2)	1.1843(8)	43(2)	49(2)	35(2)	21(1)	7(2)	11(2)
C(3)	0.8796(2)	-0.0116(2)	1.1656(8)	58(2)	54(2)	54(3)	35(1)	0(3)	10(2)
C(4)	0.9290(2)	0.0145(2)	1.2315(9)	61(2)	69(2)	60(3)	43(1)	12(2)	19(2)
C(5)	0.9511(2)	0.0629(2)	1.3149(8)	46(2)	78(3)	51(3)	34(2)	-3(2)	12(2)
C(6)	0.9231(2)	0.0877(2)	1.3334(8)	52(3)	68(3)	43(3)	23(2)	-8(3)	7(2)
C(7)	0.8281(2)	0.0660(2)	1.2284(7)	49(2)	55(2)	35(3)	31(1)	-1(2)	-5(2)
C(8)	0.8300(2)	0.1020(2)	1.0609(8)	46(2)	40(2)	46(3)	21(1)	-11(2)	-9(2)
C(9)	0.7746(2)	0.0830(2)	1.0090(7)	43(2)	49(2)	39(3)	27(1)	-4(2)	-7(2)
C(10)	0.7510(2)	0.0303(2)	0.9160(7)	33(2)	39(2)	44(3)	14(1)	7(2)	3(2)
C(11)	0.7895(2)	0.0115(2)	0.9140(8)	41(2)	35(2)	45(3)	19(1)	-4(2)	-10(2)
C(12)	0.8033(2)	0.0111(2)	1.1388(8)	40(2)	44(2)	42(3)	18(1)	10(2)	12(2)
C(13)	0.8355(2)	0.0502(2)	0.8055(7)	44(2)	67(2)	35(2)	35(1)	3(2)	-3(2)
C(14)	0.8556(2)	0.0964(2)	0.8788(8)	39(2)	47(2)	43(3)	18(1)	1(2)	9(2)
C(15)	0.7690(2)	0.1147(2)	0.8455(9)	52(2)	49(2)	58(3)	29(1)	-10(3)	-8(2)
C(16)	0.7383(2)	0.0377(2)	0.7016(8)	30(2)	53(2)	50(3)	18(1)	-3(2)	-5(2)
H(3)	0.863(1)	-0.048(1)	1.116(7)	51					
H(4)	0.952(1)	-0.003(1)	1.216(7)	51					
H(5)	0.987(1)	0.077(1)	1.373(7)	51					
H(6)	0.942(1)	0.123(1)	1.387(7)	51					
H(7)	0.812(1)	0.070(1)	1.352(7)	51					
H(8)	0.845(1)	0.136(1)	1.127(6)	51					
H(9)	0.758(1)	0.086(1)	1.137(7)	51					
H(10)	0.720(1)	0.007(1)	0.976(7)	51					
H(11)	0.775(1)	-0.023(1)	0.862(7)	51					
H(12)	0.775(1)	-0.014(1)	1.223(7)	51					
H(13)	0.850(1)	0.042(1)	0.693(7)	51					
H(14)	0.887(1)	0.128(1)	0.837(7)	51					

Die Atomparameter sowie die wichtigsten Strukturdaten (Bindungsabstände und -winkel) von **5** sind in Tab. 1 und 2 aufgeführt. Eine Thermalellipsoidzeichnung des Moleküls zeigt Abb. 2. Die gefundenen Bindungsabstände im Vierring stimmen gut mit den Daten der Strukturanalysen anderer benzoanellierter Cyclobutane überein¹⁴). Dabei entsprechen die C(1)–C(7)- und C(2)–C(12)-Bindung mit 151 pm praktisch dem Wert im Biphenylen¹⁵), in dem der Vierring aufgrund der Molekülsymmetrie nicht verzerrt ist. Im Benzolteil führt die Vierring-Anellierung zur Verkleinerung der CCC-Winkel an C(3) und C(6) und zur Vergrößerung der entsprechenden Winkel in den Positionen 1, 2, 4 und 5, während die Bindungslängen nicht sonderlich beeinflusst werden. Die-

se Art der Verzerrung des Benzolgerüsts ist besonders drastisch bei doppelter Vierring-Anellierung¹⁶⁾ und wurde von uns auch für Benzocyclopropene gefunden¹⁷⁾. Die Cyclobutabenzol-Einheit in **5** ist praktisch planar (Interplanarwinkel 2.6°).

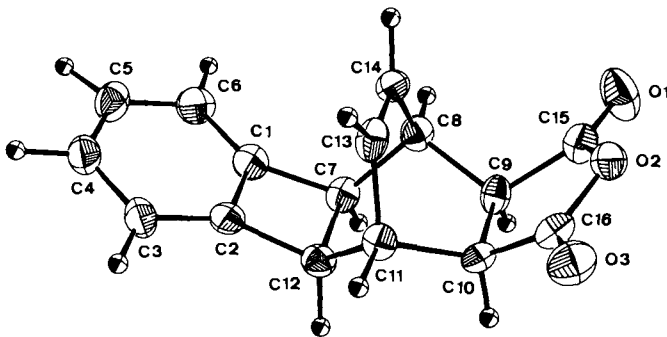


Abb. 2. Molekülstruktur von **5** mit 33% Aufenthaltswahrscheinlichkeits-Ellipsoiden. Die H-Atome sind mit festen Radien versehen

Tab. 2. Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (Grad) von **5**

Bindungslängen

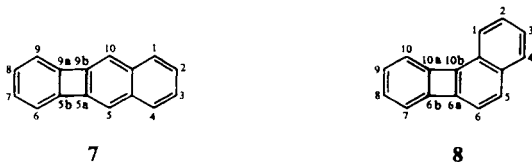
O(1)-C(15)	117.1(7)	C(1)-C(7)	151.3(8)	C(7)-C(8)	154.4(8)	C(10)-C(11)	155.3(7)
O(2)-C(15)	137.6(7)	C(2)-C(3)	138.6(8)	C(7)-C(12)	157.7(8)	C(10)-C(16)	152.0(8)
O(2)-C(16)	136.5(7)	C(2)-C(12)	151.2(8)	C(8)-C(9)	153.5(8)	C(11)-C(12)	155.1(8)
O(3)-C(16)	118.5(6)	C(3)-C(4)	138.2(9)	C(8)-C(14)	149.5(8)	C(11)-C(13)	149.8(8)
C(1)-C(2)	139.4(8)	C(4)-C(5)	139.8(10)	C(9)-C(10)	153.1(8)	C(13)-C(14)	132.2(8)
C(1)-C(6)	136.3(8)	C(5)-C(6)	141.0(9)	C(9)-C(15)	152.1(8)		

Bindungswinkel

C(15)-O(2)-C(16)	111.7(5)	C(8)-C(7)-C(12)	108.5(5)	C(12)-C(11)-C(13)	108.3(5)
C(2)-C(1)-C(6)	123.2(6)	C(7)-C(8)-C(9)	104.6(5)	C(2)-C(12)-C(7)	86.2(4)
C(2)-C(1)-C(7)	93.1(5)	C(7)-C(8)-C(14)	109.5(5)	C(2)-C(12)-C(11)	117.6(5)
C(6)-C(1)-C(7)	143.7(6)	C(9)-C(8)-C(14)	108.7(5)	C(7)-C(12)-C(11)	110.0(5)
C(1)-C(2)-C(3)	121.6(6)	C(8)-C(9)-C(10)	109.9(5)	C(11)-C(13)-C(14)	114.9(5)
C(1)-C(2)-C(12)	93.9(5)	C(8)-C(9)-C(15)	112.0(6)	C(8)-C(14)-C(13)	115.5(6)
C(3)-C(2)-C(12)	144.4(6)	C(10)-C(9)-C(15)	104.0(5)	O(1)-C(15)-O(2)	121.6(6)
C(2)-C(3)-C(4)	115.5(7)	C(9)-C(10)-C(11)	110.5(5)	O(1)-C(15)-C(9)	128.7(6)
C(3)-C(4)-C(5)	123.3(6)	C(9)-C(10)-C(16)	103.9(5)	O(2)-C(15)-C(9)	109.6(6)
C(4)-C(5)-C(6)	120.2(7)	C(11)-C(10)-C(16)	110.2(5)	O(2)-C(16)-O(3)	102.8(6)
C(1)-C(6)-C(5)	116.1(7)	C(10)-C(11)-C(12)	104.8(5)	O(2)-C(16)-C(10)	110.2(5)
C(1)-C(7)-C(8)	117.9(5)	C(10)-C(11)-C(13)	107.4(4)	O(3)-C(16)-C(10)	129.0(6)
C(1)-C(7)-C(12)	86.4(4)				

Für die benzoanellierten Biphenylene **7** und **8** sagen HMO-Daten für das LUMO bei 7^2- den Angriff an den Positionen 5b und 9a vorher ($c_i = 0.373$), so daß bei Protonenaddition das Naphthocycloocten entstehen müßte. Allerdings sind die Positionen 5a und 9b nur geringfügig schwächer besetzt ($c_i = 0.334$). Die Bildung des symmetrischen Dibenzocyclooctens erscheint daher ebenfalls möglich. Im Falle von 8^{2-} läßt sich keine eindeutige Vorhersage treffen, da neben der Position 10b ($c_{10b} = 0.411$) zwei andere

Positionen, nämlich 6a und 5 ($c_{6a} = 0.353$, $c_5 = 0.347$), etwa gleich große Ladungsdichte besitzen sollten.



Wir danken Herrn Dr. K.-D. Klöppel und Fräulein M. Brudny für die massenspektroskopische Untersuchung sowie Herrn Prof. Dr. H. D. Lutz, Siegen, für die Bereitstellung des Diffraktometers und Herrn Prof. Dr. G. Boche, Marburg, für Diskussionen. Die Förderung durch den *Fonds der Chemischen Industrie* wird dankbar anerkannt.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren wurden mit den Geräten WP 80 und WH 400 der Fa. Bruker, Karlsruhe, bei ^1H -Meßfrequenzen von 80 bzw. 400 MHz aufgenommen. Zur Aufnahme des Massenspektrums von 5 diente das Gerät MAT 311 A.

1) *Benzocycloocten (4)*¹⁸⁾: In einem trockenen, mit Argon gefüllten und Magnetrührer versehenen Schlenkrohr wurden 0.50 g (3.3 mmol) Biphenylen in 13 ml absol. THF gelöst. Man kühlte mit flüssigem Stickstoff und evakuierte die Apparatur, bevor 0.50 g metallisches Kalium, das sich in einem seitlichen Ansatz befand, geschmolzen und in das Reaktionsgefäß überdestilliert wurde. Zur Reaktion erwärmte man auf -2°C und rührte 4 h. Die beim Kontakt der Biphenylen-Lösung mit Kalium zunächst entstehende intensiv blaue Färbung verwandelte sich nach ca. 2 h in ein rötliches Braun, das nach weiteren 2 h in ein einheitliches Braun-Rot übergegangen war. Danach wurde auf -70°C gekühlt und unter Argon mit 3 ml H_2O versetzt. Man ließ langsam auf Raumtemp. aufwärmen (**Vorsicht!** Evtl. heftige Reaktion mit überschüssigem Kalium), schüttelte die organische Phase zweimal mit 3 ml konz. NH_4Cl -Lösung und filtrierte über eine $5 \times 1.5\text{-cm}$ -Säule, die mit neutralem Al_2O_3 gefüllt war. Nach Elution mit 20 ml THF wurde das Lösungsmittel im Vak. bei 40°C Wasserbadtemp. vorsichtig entfernt. Als Rückstand erhielt man 0.54 g einer gelben Flüssigkeit, deren gaschromatographische Analyse (OV-100; Säulentemp. 180°C) 83% 4 (Ausb. 88%, bez. auf umgesetztes Biphenylen), 6% Biphenylen und 11% Nebenprodukte ergab. Zur NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurde eine Probe durch präp. Gaschromatographie gereinigt.

2) *Reaktion von 3 mit Maleinsäureanhydrid*: In einem 100-ml-Dreihalskolben, versehen mit Magnetrührer und einer Brücke zu einem mit 2.0 g destilliertem Kalium gefüllten 10-ml-Kolben wurde Biphenylen-Dianion aus 0.937 g (6.2 mmol) Biphenylen in 30 ml THF unter Argon bei -10 bis -15°C wie beschrieben hergestellt und mit 0.75 ml H_2O in 2 ml THF bei -70°C hydrolysiert. Die auf -40°C aufgewärmte Reaktionslösung wurde unter Argondruck vom metallischen Kalium über Glaswolle in eine auf -40°C gekühlte Lösung von 1.19 g (12.4 mmol) sublimiertem Maleinsäureanhydrid (MSA) in 5 ml THF dekantiert. Man ließ 5 h bei -30°C rühren, über Nacht auf Raumtemp. erwärmen und filtrierte. Der Rückstand wurde mit Benzol digeriert und die Benzollösung mit dem Filtrat vereinigt. Nach Abziehen des Solvens wurde der hellgelbe Rückstand zur Beseitigung überschüssigen MSA mehrmals mit wenig kaltem H_2O bis zur Neutralreaktion digeriert. Nach Trocknen im Vak. wurde in CH_2Cl_2 gelöst, über MgSO_4 getrocknet, eingeeignet und mit Ether versetzt. Im Kühlschrank kristallisierten 0.25 g farblose Nadeln vom Schmp. $201 - 203^\circ\text{C}$. Eine nochmals umkristallisierte Probe schmolz bei 203.5°C ; Ausb. 17%,

bez. auf umgesetztes Biphenylen. Die Mutterlauge lieferte 0.50 g gelbes Öl (75% **4**, 8% Biphenylen, gaschr.).

$C_{16}H_{12}O_3$ Ber. 252.0786 Gef. 252.0782 (MS)

3) *Kinetik der Umlagerung 3 → 4*: **1** wurde wie oben beschrieben aus Biphenylen (0.39 g, 2.6 mmol) mit Kalium in $[D_8]THF$ hergestellt. Das Schlenkrohr war jetzt durch einen seitlichen Ansatz mit einer NMR-Meßzelle verbunden. Hydrolysiert wurde durch Zugabe einer Mischung von 1 ml $[D_8]THF$ und 250 μl H_2O . Nach der Reaktion wurde die THF-Lösung über eine Fritte bei $-30^\circ C$ in die NMR-Meßzelle filtriert und eingeschmolzen. Die kinetische Untersuchung erfolgte mit einem WP-80-FT-NMR-Spektrometer bei 233, 243, 253, 258, 263 und 268 K. Für jeden Meßpunkt wurden nach 5, 10 und 15 min jeweils 10 Spektren akkumuliert (Gesamtmeßzeit 20 s) und auf einer Floppy-disc gespeichert. Nach dem Geschwindigkeitsgesetz für monomolekulare Reaktionen erhielt man zwischen 243 und 268 K folgende Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k(s^{-1})$: 19.5×10^{-6} , 14.6×10^{-5} , 22.8×10^{-5} , 5.4×10^{-4} , 8.6×10^{-4} . Das Eyring-Diagramm lieferte $\ln(k/T) = (22.88 \pm 1.05) - (9488.0 \pm 602.6) (1/T)$, das Arrhenius-Diagramm $\ln k = (29.47 \pm 1.05) - (9754.8 \pm 600.8) (1/T)$.

4) *Kristallstrukturanalyse*¹⁹⁾: Enraf-Nonius-CAD 4-Diffraktometer mit $Mo-K_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda = 71.069$ pm). **5** kristallisiert aus CH_2Cl_2 /Ether rhomboedrisch in farblosen Nadeln, Raumgruppe $R\bar{3}$, mit $a = 3066(4)$, $c = 663(2)$ pm für die hexagonale Zelle, $V = 5.397$ nm³, $Z = 18$, $D_{ber} = 1.392$ Mgm⁻³, $\mu = 8.96 \times 10^{-2}$ mm⁻¹. Kristallgröße $0.1 \times 0.1 \times 0.6$ mm³. Gemessen wurden 1988 symmetrieunabhängige Reflexe zwischen $2\theta = 2$ und 60° und durch Ψ -Scans absorptionskorrigiert. Die Struktur wurde mit Direktmethoden (MULTAN) gelöst und mit Least-Squares-Verfahren verfeinert. Die H-Lagen konnten aus einer ΔF -Synthese erhalten werden. Die abschließende Verfeinerung (C und O anisotrop, H isotrop, B_H wurde festgehalten) konvergierte bei $R = 0.041$ bzw. $R_w = 0.041$ ($w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.08 F^2$) für die 679 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$.

- 1) XXVIII. Mittel.: *H. Günther, H. v. Puttkamer, H. M. Deter, P. Hebel und E. Vogel*, *Angew. Chem.* **92**, 944 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 921 (1980).
- 2) ^{2a)} *M. S. Hush und J. R. Rowlands*, *Mol. Phys.* **6**, 317 (1963). – ^{2b)} *N. L. Bauld und D. Banks*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 128 (1965). – ^{2c)} *R. Waack, M. A. Doran und P. West*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5508 (1965).
- 3) ^{3a)} *T. J. Katz, M. Yoshida und L. C. Siew*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4516 (1965). – ^{3b)} *H. Günther, M.-E. Günther, D. Mondeshka und H. Schmickler*, *Liebigs. Ann. Chem.* **1978**, 165.
- 4) *E. Vogel, H. Kiefer und W. R. Roth*, *Angew. Chem.* **76**, 432 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 442 (1964).
- 5) *R. Huisgen und F. Mietzsch*, *Angew. Chem.* **76**, 36 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 83 (1964).
- 6) Diese Daten konnten dem 400-MHz-¹H-NMR Spektrum direkt entnommen werden.
- 7) Bei Cyclooctatetraen beträgt die Konzentration des bicyclischen Isomeren ca. 0.01%⁵⁾. Da die thermodynamischen Parameter für die Ringöffnung von **3** innerhalb der Meßfehler mit denen des Stammsystems übereinstimmen (vgl. Text), dürfen für ein mögliches Gleichgewicht **3** ⇌ **4** auch ähnliche Konzentrationsverhältnisse angenommen werden. Die Rückreaktion **4** → **3** kann daher vernachlässigt werden.
- 8) *E. Heilbronner und H. Bock*, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 3, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 9) ^{9a)} *W. Huber, T. Meul, J. Lex und K. Müllen*, *Angew. Chem.* **93**, 401 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 391 (1981). – ^{9b)} *W. Huber, W. Irmen, J. Lex und K. Müllen*, *Tetrahedron Lett.* **23**, 3889 (1982). – ^{9c)} *E. Vogel, H.-W. Engels, W. Huber, J. Lex und K. Müllen*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3729 (1982).
- 10) *C. F. Wilcox jr., B. K. Carpenter und W. R. Dolbier jr.*, *Tetrahedron* **35**, 706 (1979).
- 11) Die Synthese von $[3,8-D_2]-4$ lieferte jetzt die Möglichkeit, durch eine 400-MHz-¹H-NMR-Analyse die früher^{3b)} nicht ermittelten vicinalen Kopplungen im Achtring zu bestimmen. Wir fanden $^3J(4,5) = ^3J(6,7) = 3.91$, $^3J(5,6) = 11.70$, $^4J(4,6) = ^4J(5,7) = -0.78$, $^5J(4,7) = 1.29$ Hz;

der kleine Betrag von $^3J(4,5)$ sowie die negative Allyl- und große Homoallylkopplung beweisen¹²⁾ das Vorliegen der für Cyclooctatetraene typischen Wannenkonformation¹³⁾.

- ¹²⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- ¹³⁾ M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. **20**, 1724 (1966); J. Bordner, R. G. Parker und R. H. Stanford, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 1069 (1972).
- ¹⁴⁾ cis-Benzocyclobuten-1,2-diol, Dinitrat: F. H. Allen und J. Trotter, J. Chem. Soc. B **1970**, 1551; Naphtho[b]cyclobuten: J. L. Crawford und R. E. Marsh, Acta Crystallogr., Sect. B **29**, 1238 (1973).
- ¹⁵⁾ J. K. Fawcett und J. Trotter, Acta Crystallogr. **20**, 87 (1966); A. Yokozeki, C. F. Wilcox jr. und S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1026 (1974).
- ¹⁶⁾ J. L. Lawrence und S. G. G. MacDonald, Acta Crystallogr., Sect. B **25**, 978 (1969).
- ¹⁷⁾ J. B. Pawliczek und H. Günther, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2050 (1971).
- ¹⁸⁾ Andere Synthesewege vgl. H. Röttle in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/1d, S. 423, Thieme, Stuttgart 1972.
- ¹⁹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50637, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[188/83]