

Inversionsbarrieren *ortho,ortho'*-verbrückter Biphenyle

Klaus Müllen^{*a}, Willi Heinz^a, Frank-Gerrit Klärner^{*b}, Wolfgang R. Roth^{*b}, Islinde Kindermann^b, Oliver Adamczak^b, Michael Wette^b und Johann Lex^c

Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz^a,
Ackermannweg 10, D-6500 Mainz

Fakultät für Chemie der Universität Bochum^b,
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Institut für Organische Chemie der Universität Köln^c,
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 23. April 1990

Key Words: Atropisomers / Inversion barrier / Lineshape analysis / Calculations, force field / Resonance energy

Inversion Barriers of *ortho,ortho'*-Bridged Biphenyls

The syntheses and spectroscopic properties of the *ortho,ortho'*-bridged biphenyls **2–19** are described. In the case of **5**, **15**, and **16** the inversion barrier is determined from the temperature dependence of the NMR spectra (lineshape analysis), in the case of **12**, **13**, and **14** from the temperature of coalescence, and in the case of **2a**, **3b**, **7**, **17**, **18**, and **19** from the rate of racemization of the optically active compounds. The experi-

mental inversion barriers, including data from the literature, are compared with those calculated using the extended force field (MM2erw). The conformational behavior of the title systems is significantly affected upon transformation into the corresponding dianion salts. The relevant energy terms are discussed.

Kraftfeld-Rechnungen gehören zu den wichtigsten Werkzeugen der Konformationsanalyse und gewinnen auch in der Synthese zunehmend an Bedeutung¹⁾. Für die Überprüfung und Weiterentwicklung der Methode sind zuverlässige thermochemische Daten erforderlich. Während im Bereich der ungespannten oder weniger gespannten Moleküle solche Daten in großer Zahl zur Verfügung stehen, sind zuverlässige Werte für hoch gespannte Systeme Raritäten. Gerade diese Moleküle aber sind für die Erweiterung des Geltungsbereichs von Kraftfeld-Rechnungen von besonderem Interesse.

Auf der Suche nach solchen Daten sind Übergangszustände zwischen Konformeren und hier besonders zwischen Enantiomeren von Interesse. Die Geometrie ist dabei durch die der Inversion innewohnende Symmetriebedingung vorgegeben, und anstelle relativ schwer bestimmbarer Bildungsenthalpien tritt die experimentell wesentlich leichter zugängliche Aktivierungsenthalpie. Weiterhin kann durch die Wahl der Substituenten gezielt der zu testende Funktionsbereich des Kraftfelds angesteuert werden. Mit dieser Zielsetzung werden in der vorliegenden Arbeit Struktur und Dynamik *ortho,ortho'*-verbrückter Biphenyle untersucht und die experimentellen Inversionsbarrieren mit den aus Kraftfeld-Rechnungen abgeleiteten Werten verglichen.

Die in den Titelverbindungen (s. Schema 1) vorgenommenen Strukturänderungen umfassen:

- Länge und Sättigungsgrad der Brückengruppe (Verbindungen **2a**, **5–7**, **15** und **16**),
- Übergang von einfach- zu doppelt-verbrückten Biphenylen (Verbindungen **2a**, **5–7**, **8–10**, **11–14**, **15** und **16**, **17–19**),

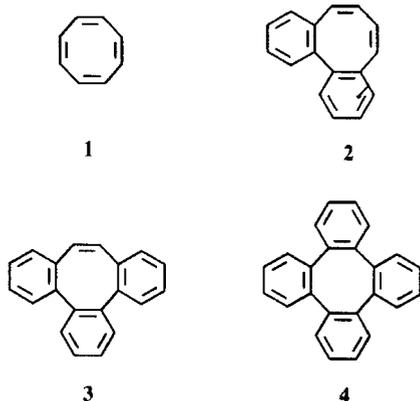
- Einführung zusätzlicher *ortho,ortho'*-ständiger Substituenten in einfach-verbrückten Biphenylen (Verbindung **2c**) sowie
- Gegenwart eines weiteren kondensierten Benzol-Ringes (Verbindungen **3b** und **3c**).

Eine Sonderrolle kommt den vollständig dehydrierten Biphenyl-Derivaten **2b**, **2c**, **3c**, **8** und **11** zu. Aufgrund der jeweils vorhandenen Cyclooctatetraen-(COT-)Einheit ermöglichen sie es, die konformationsanalytischen Studien auf die entsprechenden Dianionen auszudehnen. Aus einer Fülle von Untersuchungen an Cyclooctatetraen (**1**) und seinen Derivaten ist bekannt, daß die Übertragung eines bzw. zweier Elektronen zu Radikalanionen bzw. -dianionen mit eingebnetem Achtring führt^{2,3)}. Einer entsprechenden Konformationsänderung stehen im Falle der sich von **2b**, **2c**, **3c**, **8** und **11** ableitenden Dianionen erhebliche Spannungseffekte entgegen. Es soll deshalb überprüft werden,

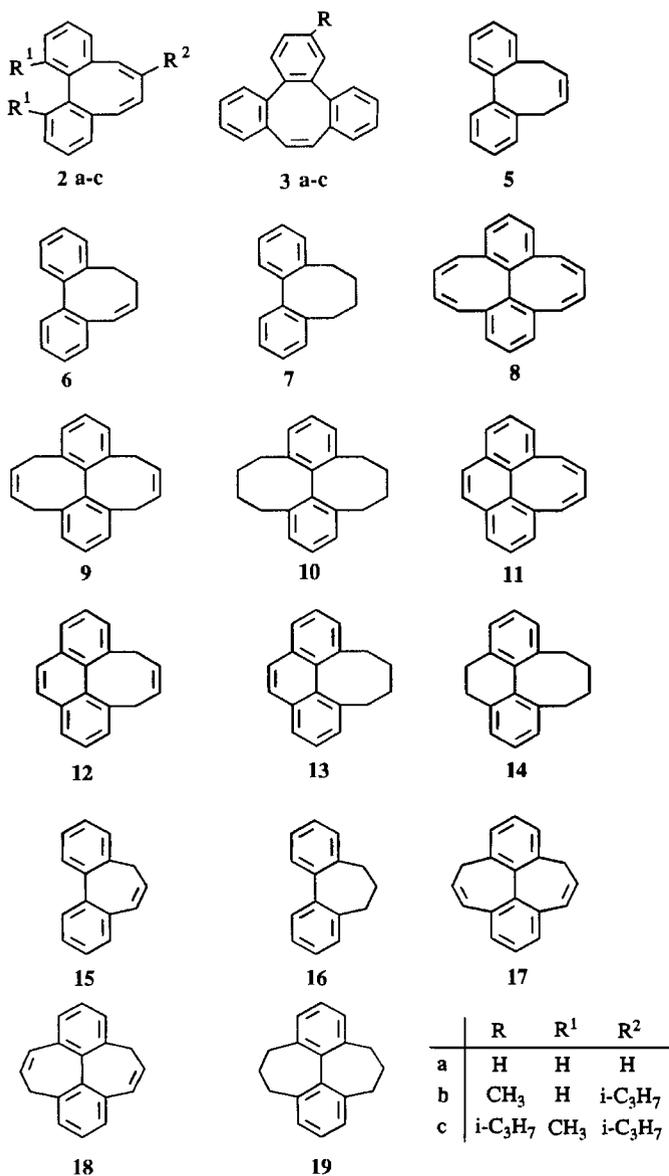
- ob die genannten Verbindungen stabile Dianionsalze bilden,
- ob sich durch die Ladungsübertragung Strukturänderungen nachweisen lassen und
- wie weit sich die Aktivierungsparameter eventueller Konformationsumwandlungen in neutralen und dianionischen Systemen unterscheiden.

Der Zugang zu Dianionen mit nicht-planarer Grundzustandsgeometrie in der Reihe der Benzo-kondensierten Cyclooctatetraene **2–4**⁴⁾ einerseits und die elektronische Stabilisierung der Dianionen andererseits lenken den Blick zudem auf eine klassische chemische Frage, die Resonanzenergie des Cyclooctatetraen-Dianions. Wenn sich in den Dianionen deutlich abgesenkte Inversionsbarrieren nach-

weisen lassen, dann könnte möglicherweise ein Rückschluß auf die Resonanzenergie des Cyclooctatetraen-Dianions möglich werden.



Schema 1. In dieser Arbeit analysierte Biphenyle

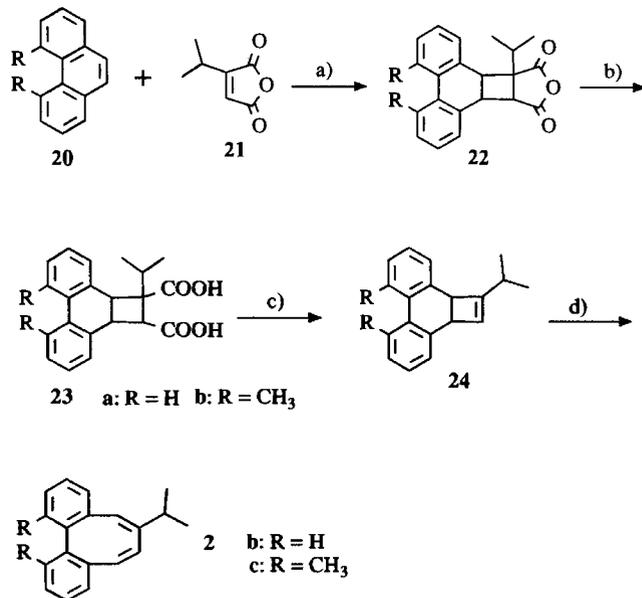


Die experimentelle Ermittlung der Grundzustandskonformationen erfolgte anhand NMR- und UV-spektroskopischer Kriterien. Von einigen Neutralverbindungen wurde die Kristallstruktur bestimmt. Die kinetische Analyse der Konformationsumwandlungen neutraler und ionischer Spezies konnte in einer Reihe von Verbindungen mit Hilfe der dynamischen Kernresonanzspektroskopie durchgeführt werden, wobei allerdings in einigen Fällen die vorherige Einführung prochiraler Isopropyl-Substituenten notwendig war. Die Biphenyl-Derivate **2a**, **7**, **8–10**, **3b** und **17–19** ließen sich chromatographisch in ihre Enantiomeren trennen, so daß die Konformationsumwandlung polarimetrisch über deren Racemisierungsgeschwindigkeit verfolgt werden konnte.

1. Synthesen und Enantiomeren-Trennungen

Der Aufbau der Isopropyl-substituierten Dibenzo[*a,e*]cyclooctatetraen-Systeme **2b** und **2c** (s. Schema 2) erfolgt durch die photochemische [2 + 2]-Cycloaddition von Isopropylmaleinsäureanhydrid⁵⁾ (**21**) an Phenanthren (**20a**) bzw. 4,5-Dimethylphenanthren⁶⁾ (**20b**). Nach Hydrolyse und anschließender oxidativer Decarboxylierung mit Blei(IV)-acetat können die Tetracyclen **24a, b** erhalten werden, deren thermische Ringöffnung bei 365 bzw. 350°C die Zielverbindungen **2b, c** liefert.

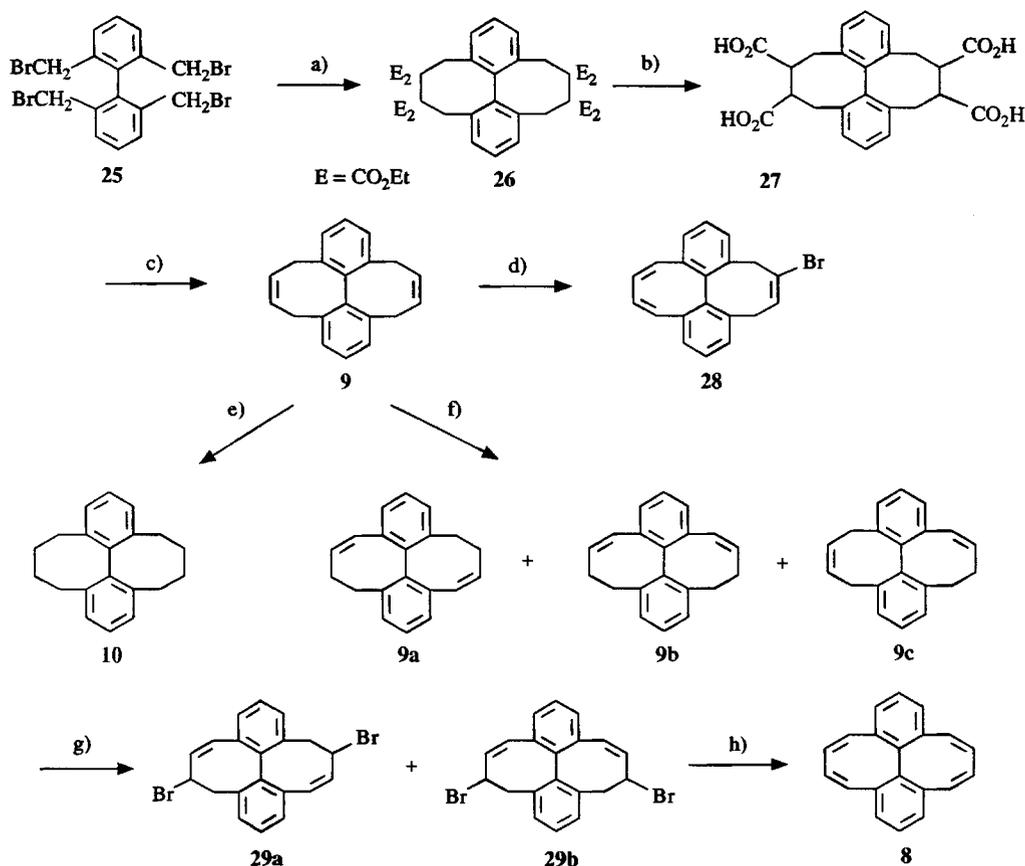
Schema 2



^{a)} hv (Benzil)/THF, Ausb. 51% **22a**, 25–30% **22b**; ^{b)} KOH/EtOH/H₂O, 80°C, Ausb. 71% **23a**, 54% **23b**; ^{c)} Pb(OAc)₄/Pyridin/Benzol, 80°C, Ausb. 67% **24a**, 14% **24b**; ^{d)} Mesitylen, 365°C (**2b**), 350°C (**2c**), Ausb. 3.4% **2b**, 15% **2c**.

Die Darstellung der Dibenzo[*fg,mm*]octalen-Derivate **8–10** (s. Schema 3) geht von Tetrakis(brommethyl)biphenyl **25**⁷⁾ aus, das mit zwei Äquivalenten des Ethantetracarbon-

Schema 3



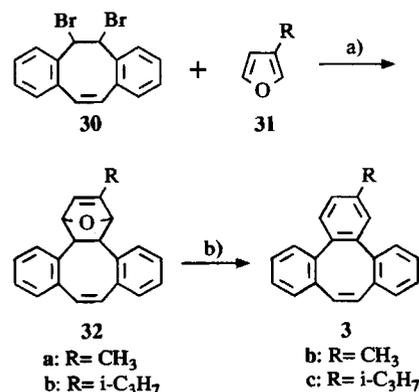
a) $[E_2CCE_2]^{2\ominus} K^{\oplus}$, Toluol/Dimethoxyethan, Ausb. 25%; b) 1. KOH, 90 °C, Ethylenglycol, 2. HCl, Ausb. 86%; c) $Pb(OAc)_4$, Pyridin, 65 °C, Ausb. 23%; d) 1. Br_2 , 2. DBN, Toluol, 110 °C; e) Pd/C, H_2 , Ausb. 81%; f) KOtBu, THF, 65 °C; g) NBS, CCl_4 , 80 °C; h) KOtBu, THF, Ausb. 40% bez. auf 9.

säure-tetraethylester-Dikalium-Salzes⁸⁾ in Toluol/Dimethoxyethan zu dem Octaester 26 umgesetzt wird; das Grundgerüst der angestrebten Kohlenwasserstoffe wird bei dieser Reaktion in einem Schritt erzeugt. Zur Abspaltung der Carboxylat-Gruppen wird 26 zunächst alkalisch verseift und decarboxyliert und die erhaltene Tetracarbonsäure 27 anschließend in einem Grob-Abbau mit Blei(IV)-acetat in Pyridin oxidativ zum Dien 9 decarboxyliert. Die geplante Überführung von 9 in das Dibenzo[fg, mn]octalene 8 durch Addition von 2 Äquivalenten Brom und nachfolgende baseninduzierte HBr-Abspaltung (DBN/Toluol, 110 °C) führen nicht zum Ziel, da unter diesen Bedingungen lediglich das Vinylbromid 28 erhalten wird. Aus diesem Grunde wurde 9 zunächst einer baseninduzierten Doppelbindungsverschiebung unterworfen. Dabei fällt in 90–100proz. Ausbeute ein Produktgemisch an, das zu 70% aus den vollständig isomerisierten Verbindungen 9a und 9b sowie zu 30% aus dem halbseitig isomerisierten Derivat 9c zusammengesetzt ist. Die nach Bromierung des Rohgemischs mit NBS in CCl_4 erhaltenen isomeren Dibromide 29a und 29b werden ohne weitere Reinigung mit Kalium-*tert*-butoxid in THF dehydrobromiert, wobei nach chromatographischer Aufarbeitung das Dibenzo[fg, mn]octalene 8 erhalten wird. Das Octahydrodibenzo[fg, mn]octalene 10 wird durch Hydrierung

des Diens 9 in Essigester über Pd/Aktivkohle (5%) mit 2 Äquivalenten H_2 dargestellt.

Den Kernschritt in der Synthese der 6-Methyl- bzw. 6-Isopropyltribenzocyclooctatetraene 3b, c (s. Schema 4) bildet die baseninduzierte Dehydrobromierung des Dibromids 30 in Gegenwart eines hohen Überschusses an 3-Methyl-

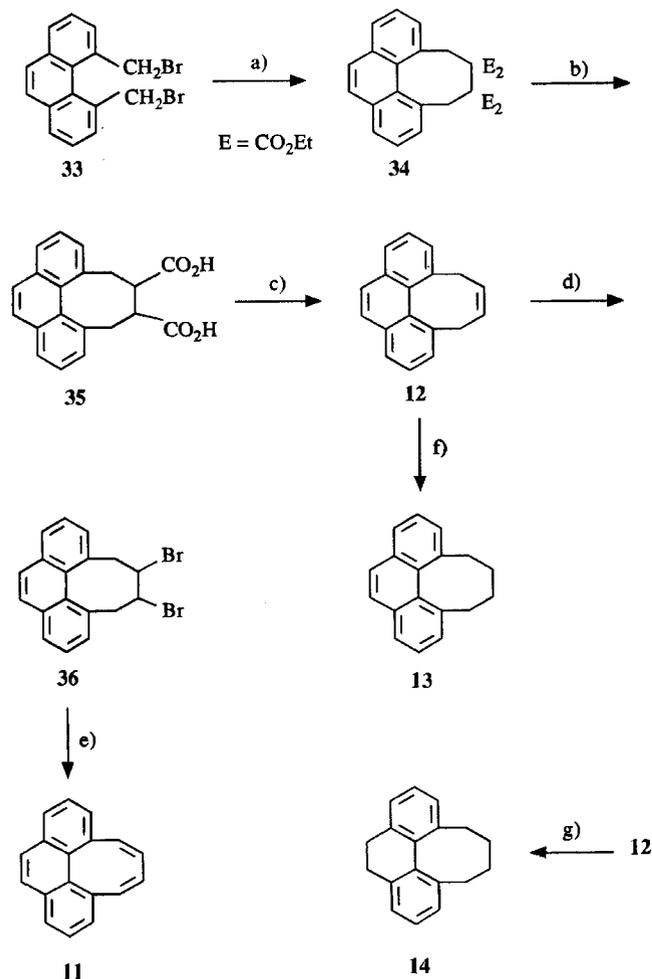
Schema 4



a) KOtBu/Ether, 20 °C, Ausb. 27% 32a, 79% 32b; b) $TiCl_4/LiAlH_4/Et_3N/THF$, 20 °C, Ausb. 42% 3b, 69% 3c.

furan⁹⁾ (31a) bzw. 3-Isopropylfuran¹⁰⁾ (31b). Die Überführung der Diels-Alder-Addukte 32a und 32b in die Zielprodukte 3b bzw. 3c gelingt schließlich durch deren Desoxygenierung mit Titan-tetrachlorid/Lithiumaluminiumhydrid¹¹⁾ bei 20°C.

Schema 5

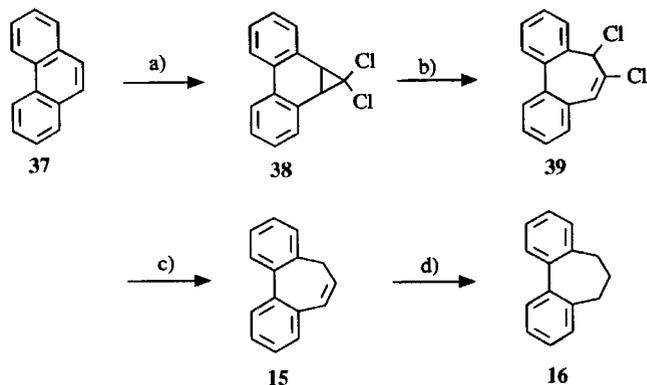


^{a)} $[\text{Et}_2\text{CCE}_2]^{2-} \text{K}^{\oplus}$, Toluol, 110°C, Ausb. 51%; ^{b)} 1. KOH, Ethylenglycol, 180°C, 2. HCl, Ausb. 89%; ^{c)} $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, Benzol/Pyridin, 80°C, Ausb. 19%; ^{d)} Br_2 , CCl_4 /Hexan, -78°C, Ausb. 90%; ^{e)} DBU, Toluol, 110°C, Ausb. 39% bez. auf 16; ^{f)} Pd-C, 1 H_2 , Essigester, Ausb. 80%; ^{g)} Pd-C, 2 H_2 , Essigester, Ausb. 91%.

Zur Synthese der C_2 -überbrückten Dibenzocyclooctene 11–14 (s. Schema 5) wird ausgehend von 4,5-Bis-(bromomethyl)phenanthren 33⁶⁾ in einer zur Synthese von 9 analogen Route über die Stufe des Tetraesters 34 und der Dicarbonsäure 35 das Dihydrocycloocta[def]phenanthren 12 dargestellt. Die Umwandlung von 12 in die vollständig ungesättigte Verbindung 11 erfolgt durch Addition von einem Äquivalent Brom bei -80°C (zur Vermeidung eines Angriffs an die C-9–C-10-Doppelbindung des Phenanthrengerüsts) und durch nachfolgende Dehydrobromierung des Dibromids 36 mit DBU. Die (teil)gesättigten Systeme 13 bzw. 14 können schließlich durch die Hydrierung von 12

mit einem bzw. zwei Äquivalenten H_2 in Essigester über Pd/Aktivkohle (5%) erhalten werden.

Schema 6

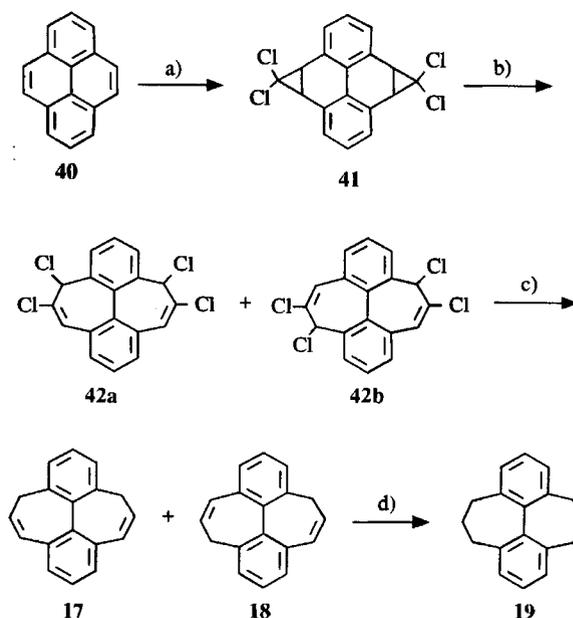


^{a)} CHCl_3 , NaOH, $[\text{BzNEt}_3]^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus}$, Ausb. 77%; ^{b)} 160°C, Benzol, Ausb. 100%; ^{c)} LiAlH_4 , THF, Ausb. 77%; ^{d)} Pd-C, H_2 , Methanol, Ausb. 100%.

Das schon bekannte Dibenzocycloheptatrien 15¹²⁾ (s. Schema 6) läßt sich auf einfachem Weg aus dem Dichlorcarben-Phenanthren-Addukt 38¹³⁾ durch thermisch induzierte Isomerisierung von 38 zu 39 und nachfolgende LiAlH_4 -Reduktion herstellen. Durch katalytische Hydrierung von 15 ist dann auch Dibenzocycloheptadien 16¹⁴⁾ leicht zugänglich.

Die Dibenzocycloheptadien-Derivate 17–19 (s. Schema 7) lassen sich ausgehend von Pyren 40 auf analogem Weg syn-

Schema 7



^{a)} CHCl_3 , NaOH, $[\text{BzNEt}_3]^{\oplus} \text{Cl}^{\ominus}$, Ausb. 5% (53% mit dem Dichlorcarben-Monoaddukt an 40 als Ausgangsprodukt)¹⁵⁾; ^{b)} 170°C, Benzol; ^{c)} LiAlH_4 , THF, Ausb. 75% (bez. auf 41); ^{d)} Pd-C, H_2 , Methanol, Ausb. 100%.

thetisieren. Die isomeren Dihydrodibenzoheptalene **17** und **18** können chromatographisch getrennt werden.

Alle Enantiomeren-Trennungen werden chromatographisch an mikrokristalliner Triacetylcellulose mit 95proz. Ethanol als Laufmittel durchgeführt¹⁶⁾. Bei dem Dibenzocyclooctatetraen **2a** und dem -cyclooctadien **7** ist in Übereinstimmung mit der Literatur¹⁷⁾ eine vollständige Enantiomeren-Trennung möglich, wobei man bei **7** Laufmittel, Säule und die eluierten Fraktionen auf 0°C kühlen muß, da bei Raumtemperatur schon eine merkliche Racemisierung stattfindet. Eine vollständige Separierung der Enantiomeren läßt sich auch bei den Dibenzheptalen-Derivaten **17**–**19** erreichen, dagegen können die Dibenzooctalen-Derivate **8**–**10** und das Tribenzocyclooctatetraen **3b** jeweils nur partiell in ihre Enantiomeren getrennt werden.

2. Spektroskopische Daten und Röntgenstrukturen

Wichtige Schlußfolgerungen bezüglich der Konformation substituierter bzw. *o,o'*-verbrückter Biphenyle können aus UV-spektroskopischen Daten gezogen werden. So ist bekannt, daß die Lage der Konjugationsbande von Biphenyl-Systemen mit zunehmendem Interplanarwinkel der Benzol-Ringe nach kürzeren Wellenlängen verschoben wird¹⁸⁾. Durch Vergleich der in Tab. 1 aufgeführten Daten lassen sich die folgenden Aussagen treffen.

Tab. 1. UV-Daten ausgewählter Biphenyl-Derivate

	8	10	14	2a	7
λ_{max} [nm]	217	220	260	230	235
ϵ	32000	13000	12300	24000	11800

Da die Konjugationsbanden von **8** bzw. **2a** kaum gegenüber denen von **10** bzw. **7** verschoben sind, folgt, daß sich der Sättigungsgrad der Brückengruppe nur gering auf die Torsion der Biphenyl-Fragmente auswirkt und daß keine nennenswerte π -Konjugation zwischen den Biphenyl- und Butadien-Einheiten besteht. Aus der Lage der Absorptionsmaxima der unterschiedlich verbrückten Hydro-Derivate **10**, **14** und **7** resultiert für die Verdrillungswinkel der entsprechenden Biphenyl-Einheiten die Beziehung $\varphi(\mathbf{10}) > \varphi(\mathbf{7}) > \varphi(\mathbf{14})$.

Die NMR-spektroskopische Analyse der vollständig ungesättigten Biphenyl-Derivate **8** und **11** deutet auf das Vorliegen hochsymmetrischer, stark verdrillter Strukturen hin. Die durch die Wannenkongformation der Achtringe in **8** und **11** bedingte Torsion bezüglich der C-8–C-8'-Einfachbindung sowie die π -Bindungsalternanz werden – in Analogie zum Dibenzocyclooctatetraen **2a**¹⁹⁾ – durch den kleinen Wert der Kopplungskonstanten $^3J(8\text{-H},8'\text{-H})$ belegt (s. Tab. 2).

Eine besondere konformationsanalytische Bedeutung kommt den Röntgenstrukturanalysen der Biphenyl-Systeme

Tab. 2. Korrelation von $^1\text{H},^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten mit Dieder- und Bindungswinkeln aus Röntgenstruktur-Analysen

	8	11	2a ²⁰⁾
$^3J(7\text{-H},8\text{-H})$	11.6	11.0	11.7
$^3J(8\text{-H},8'\text{-H})$	3.1	3.3	3.3
$\varphi(2\text{-}1\text{-}1'\text{-}2')$	64.4°	20.0°	58.1°
$\varphi(6\text{-}1\text{-}1'\text{-}6')$	64.4°	33.0°	68.5°
$\varphi(1\text{-}1'\text{-}6\text{-}7)$	1.0°	17.2°	-10.4°
$\varphi(1\text{-}6\text{-}7\text{-}8)$	-68.8°	-73.5°	-56.9°
$\varphi(6\text{-}7\text{-}8\text{-}8')$	6.2°	7.2°	4.9°
$\varphi(7\text{-}8\text{-}8'\text{-}7')$	57.6°	51.2°	58.0°
$\Phi(2\text{-}1\text{-}1')$	120.7°	117.8°	117.8°
$\Phi(1'\text{-}1\text{-}6)$	120.7°	125.2°	123.7°
$\Phi(1\text{-}6\text{-}7)$	123.3°	125.4°	123.3°
$\Phi(6\text{-}7\text{-}8)$	124.2°	129.0°	126.3°
$\Phi(7\text{-}8\text{-}8')$	124.0°	123.5°	126.6°

8 und **11** zu: Das Dibenzocyclooctatetraen **8** liegt in einer monoklinen Kristallstruktur der Raumgruppe $P2_1/c$ vor. Im Einklang mit den ^1H -NMR-spektroskopischen Resultaten wird für das Molekül eine stark verdrillte Struktur der Symmetrie D_2 mit wannenförmigen Achtringuntereinheiten ermittelt (s. Abb. 1a). Als besonders aufschlußreich erweist sich ein Vergleich der kristallographischen Daten von **8** mit der literaturbekannten Röntgenstrukturanalyse des Dibenzocyclooctatetraens **2a**²⁰⁾. Die Gegenüberstellung der Kristallstruktur von **8** und der des einfach überbrückten Analogons **2a** (s. Tab. 2) zeigt vor allem, daß sowohl die Torsionswinkel der Biphenyl-Einheiten $\varphi(6\text{-}1\text{-}1'\text{-}6')$ als auch die der Butadien-Fragmente $\varphi(7\text{-}8\text{-}8'\text{-}7')$ beider Verbindungen überraschend gut miteinander übereinstimmen. Ähnliches gilt für vergleichbare C–C–C-Bindungswinkel innerhalb der Achtringfragmente. Daraus folgt, daß sich die Einführung eines zweiten Butadien-Brückenelements in das Dibenzocyclooctatetraen-Gerüst in nur geringem Maß auf die Grundzustandskonformation der entsprechenden Biphenyl- bzw. Cyclooctatetraen-Untereinheit auswirkt.

Deutlich veränderte Verhältnisse findet man im Falle des Cycloocta[*def*]phenanthrens **11** (s. Abb. 1b) vor: Zwar liegt auch in dieser Verbindung das integrierte Achtringsegment in einer Wannenkongformation vor, jedoch belegen die gegenüber **2a** und **8** deutlich verringerten Diederwinkel $\varphi(6\text{-}1\text{-}1'\text{-}6')$ und $\varphi(7\text{-}8\text{-}8'\text{-}7')$ (s. Tab. 2) sowie die aufgeweiteten Achtring-C–C–C-Bindungswinkel, daß die Cyclooctatetraen-Einheit durch das ankondensierte, relativ starre Phenanthren-Segment eine weitgehende Einebnung erfährt. Andererseits bewirkt die Einführung der Butadien-Brücke in die *o,o'*-Positionen des Phenanthren-Körpers eine helixartige Deformation des π -Gerüsts. Diese Verdrillung führt zu einer ausgeprägten π -Bindungsalternanz innerhalb

des aromatischen Systems, so daß die C-11 – C-12-Bindung mit einer Länge von 1.332 Å einen olefinischen Charakter aufweist.

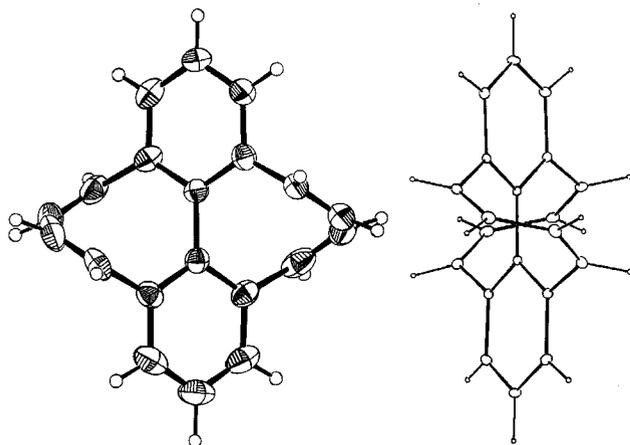


Abb. 1a. Kristallstruktur von 8 [Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts); die Atom-Bezifferung ist Tab. 3 zu entnehmen]

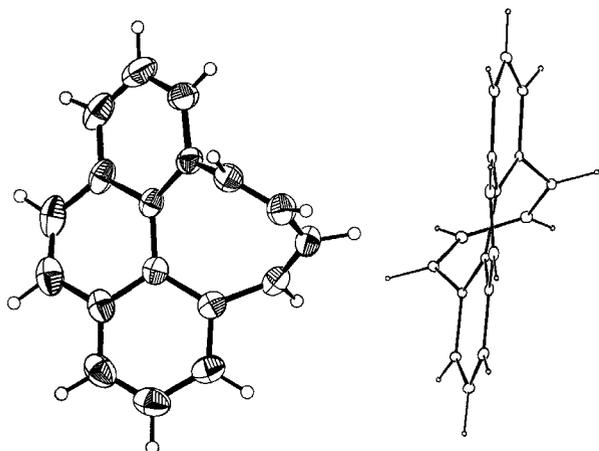


Abb. 1b. Kristallstruktur von 11 [Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts); die Atom-Bezifferung ist Tab. 3 zu entnehmen]

3. Kinetische Messungen

Die Inversionsbarrieren der Biphenyl-Derivate **2**–**19** sind sehr unterschiedlich und haben Werte zwischen 7 und 50 kcal/mol. Zu ihrer Untersuchung wurden zwei sich ergänzende Methoden herangezogen: Zum einen die temperaturabhängige NMR-Spektroskopie, mit der Barrieren mit $E_A < 21$ kcal/mol bestimmt werden können, und zum anderen die kinetische Analyse der Racemisierung der optisch aktiven Verbindungen für Aktivierungsbarrieren mit $E_A > 21$ kcal/mol.

Die Ringinversion der ungesättigten Systeme **2a**, **3a**, **8** und **11** beeinflusst nicht die chemischen Umgebungen der Kerne und ist deshalb ohne die Einführung eines geeigneten prochiralen Substituenten NMR-spektroskopisch nicht detektierbar. Diese Einschränkung gilt nicht für die übrigen, partiell hydrierten Systeme, da die Konformationsumwandlung in diesen Verbindungen mit einem Austausch der ma-

gnetischen Umgebungen von axial bzw. äquatorial gebundenen benzyllischen Methylen-Protonen verbunden ist.

Das Raumtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz) des Cycloocta[*def*]phenanthren-Abkömmlings **12** weist im Aliphaten-Bereich ($\delta = 3.22$) ein scharfes Dublettsignal auf, während bei -130°C in diesem Bereich ein durch Kopplungen mit den olefinischen Protonen zusätzlich aufgespaltenes AB-System beobachtet wird. Aus der Koaleszenz der Signale bei -116°C ergibt sich die in Tab. 3 aufgeführte Gibbs-Aktivierungsenthalpie der Ringinversion²¹).

Die aliphatischen Protonen des Tetrahydro-Derivats **13** geben bei Raumtemperatur (300 MHz) Anlaß zu vier verbreiterten Multiplettsignalen [$\delta = 2.92, 2.33$ (H_α); $\delta = 2.12, 1.99$ (H_β)], die bei höheren Temperaturen ($T = 37^\circ\text{C}$) paarweise zu zwei breiten Triplettensignalen zusammenfallen und die Berechnung der Inversionsbarriere erlauben.

Das Hexahydro-Derivat **14** weist bei 20°C im Hochfeldbereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ein ähnliches Signalmuster wie **13** auf, wobei die Linien allerdings scharf sind und teilweise von den Aliphaten-Signalen des Dihydrophenanthren-Fragments überlagert sind. In Hochtemperaturmessungen

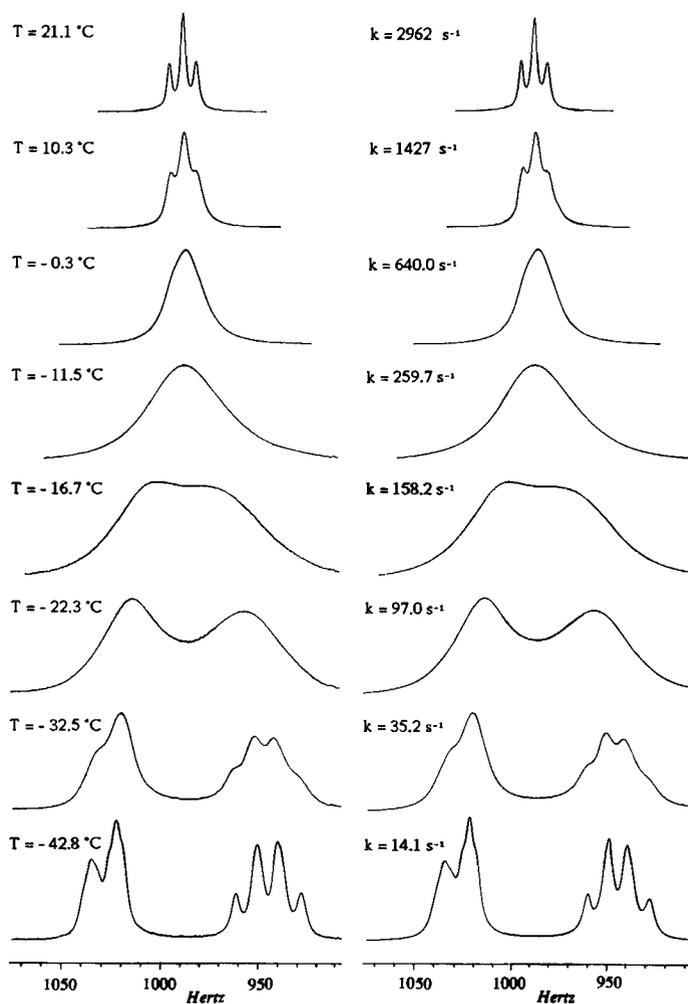


Abb. 2. Experimentelle und berechnete $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (aliphatischer Bereich) von **16** bei unterschiedlichen Temperaturen

(90 MHz, C₂D₂Cl₄) bei 150 °C wird auch in dieser Verbindung Koaleszenz der α -Methylen-Resonanzen im Achtring beobachtet, die zu den in Tab. 3 angegebenen Gibbs-Aktivierungsenergien führt.

Die Bestimmung der Koaleszenztemperatur liefert nur Aussagen über die Gibbs-Aktivierungsenthalpie einer Reaktion. Zur Bestimmung der Aktivierungsenthalpie und -entropie ist es notwendig, die Änderung der NMR-Spektren über einen größeren Temperaturbereich zu verfolgen und daraus anhand von Linienformanalysen²²⁾ die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln. In der vorliegenden Arbeit wurden solche Analysen für die Biphenyl-Derivate **5**, **15** und **16** vorgenommen. Exemplarisch sind für **16** (s. Abb. 2) die Einzelheiten des Verfahrens im Experimentellen Teil beschrieben. Die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 4 und die aus ihrer Temperaturabhängigkeit abgeleiteten Aktivierungsparameter in Tab. 3 zusammengefaßt.

Bei den in Enantiomere trennbaren Biphenyl-Derivaten, deren Enantiomere bei Raumtemperatur stabil sind, wurden die Aktivierungsparameter der Inversion jeweils aus der Temperaturabhängigkeit der Racemisierungsgeschwindigkeit abgeleitet. Hierzu wurden verschiedene Methoden verwendet. Die Racemisierung des optisch aktiven Dibenzocyclooctatetraens (+)-**2a** [optische Rotation der Ausgangslösung: $(\alpha_{578}^{25})_{t=0} = +1.33^\circ$ ($c = 0.18$, Xylol)] wurde bei fünf Temperaturen zwischen 81 und 112 °C jeweils kontinuierlich in einer thermostatisierten Polarimeter-Küvette (Temperaturkonstanz: $\pm 0.2^\circ\text{C}$) verfolgt. Die daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten der Inversion sind in Tab. 4 aufgelistet. Im optisch aktiven Tribenzocyclooctatetraen (-)-**3b** [$(\alpha_{436}^{25})_{t=0} = -0.67^\circ$ ($c = 1.43$, [D₆]Benzol)] und Hexahydrodibenzoheptalen (-)-**19** [$(\alpha_{336}^{25})_{t=0} = -1.47^\circ$ ($c = 0.51$, Decalin)] wurden die in Tab. 4 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten der Inversion ebenfalls aus der Abnahme der spezifischen Rotationen bei Temperaturen zwischen 220 und 250 bzw. 95 und 135 °C bestimmt. Wegen der hohen Temperaturen wurden die Thermolysen hier nicht mehr in der thermostatisierbaren Polarimeter-Küvette, sondern in zugeschmolzenen Ampullen bei jeweils mindestens sechs Zeiten durchgeführt. Exemplarische NMR-spektroskopische Überprüfung der Thermolysate zeigte, daß beide Verbindungen unter den Thermolysebedingungen stabil sind und keine Zersetzung eingehen. Die Zeitabhängigkeit der Racemisierung der beiden optisch aktiven Dibenzodihydroheptalenderivate (-)-**17** und (-)-**18** [(ee)_{t=0} jeweils 100%] wurde mit Hilfe der analytischen HPLC an Triacetylcellulose verfolgt. Die daraus resultierenden Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 4 und die Aktivierungsparameter in Tab. 3 aufgeführt.

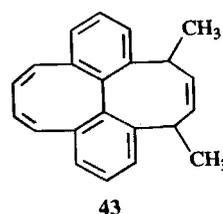
Die optisch aktiven Dibenzooctalen-Derivate **8**–**10** sind thermisch sehr stabil und racemisieren erst bei Temperaturen um 300 °C. Bei derart hohen Temperaturen war es nicht mehr möglich, präzise kinetische Messungen der Racemisierungsgeschwindigkeiten durchzuführen, so daß wir uns hier mit ihrer Abschätzung bei 300 °C begnügt haben. Bei den daraus berechneten, in Tab. 3 mitangegebenen Gibbs-Aktivierungsenthalpien bleibt es allerdings unsicher, ob die be-

obachtete Racemisierung tatsächlich, wie für die Berechnung angenommen, auf der Ringinversion oder auf anderweitigen Zersetzungsreaktionen beruht. Die angegebenen Daten sind somit nur als Mindestwerte für die Inversionsbarrieren zu betrachten.

4. Ladungsinduzierte Konformationsumwandlungen

Im Rahmen der eingangs erwähnten Reduktionsuntersuchungen waren die vollständig ungesättigten Systeme **2b**, **2c** und **8c** sowie **8** und **11** wegen ihrer Cyclooctatetraen-Einheit(en) besonders attraktiv. Im Vordergrund der Aufmerksamkeit standen die mögliche Einebnung des Achtrings und die Aktivierungsbarriere einer eventuellen Ringinversion.

Zur Durchführung der Reduktionsversuche wurden Lösungen der Substrate in [D₈]THF in speziell konstruierten, unter Hochvakuum zugeschmolzenen NMR-Röhren bei -80 °C mit Alkalimetallen (Kalium, Lithium) in Kontakt gebracht, wobei der Reaktionsfortgang durch ¹H-NMR-Messungen (-80 °C) verfolgt wurde. In allen Fällen bildeten sich diamagnetische Dianionen als Endprodukte der Reduktion. Die Dianionen konnten durch hochaufgelöste ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren nachgewiesen werden. Erneuter Metallkontakt der Dianionlösungen bewirkte keine Veränderung der Spektren. Die Strukturklärung der Dianionen beruht auf der NMR-Spektroskopie. Ein unabhängiger chemischer Beweis für die Existenz zweier Überschußladungen kann durch Abfangexperimente geführt werden. So führt Umsetzung z. B. des Dianions **8**²⁻/2 K⁺ mit Dimethylsulfat zum Dimethyl-Addukt **43**.



In der Reihe der Dibenzo[*a,c*]- bzw. Tribenzo[*a,c,e*]cyclooctatetraen-Derivate **2b**–**2c** und **3c**²³⁾ zeigen die ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen, daß sich die Dianionbildung auf das Energieprofil der Achtringinversion auswirkt. Im Einklang mit der für **2a** auf polarimetrischem Wege bestimmten Inversionsbarriere von $\Delta G^\ddagger = 29.6$ kcal/mol (s. Tab. 3) werden für die diastereotopen Methyl-Protonen des Isopropyl-Derivats **2b** selbst bei +175 °C deutlich separierte Signale ($\Delta\delta = 0.04$ ppm) registriert. Demgegenüber findet man in dem durch Reduktion mit Lithium in [D₈]THF/[D₆]Dimethylether erhaltenen Dianionensalz **2b**²⁻/2 Li⁺ magnetische Äquivalenz dieser Gruppen vor! Da auch bei Meßtemperaturen bis zu -146 °C keinerlei Signalaufspaltungen der Methyl-Substituenten nachgewiesen werden können, muß davon ausgegangen werden, daß die Aktivierungsenergie der Ringinversion beim Übergang von **2b** zum entsprechenden Dianion drastisch herabgesetzt wird.

Die Äquivalenz der Isopropyl-CH₃-Protonen ließe sich zwar auch mit einer planaren Dianionstruktur für **2b**²⁻ in

Einklang bringen, jedoch kann eine solche Grundzustandsgeometrie wegen der sterischen Wechselwirkung der *ortho*-ständigen Protonen mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden. Dies gilt insbesondere vor dem Hintergrund der Tatsache, daß selbst das *o,o'*-Dimethyl-Derivat **2c**, in dem eine auch nur annähernd planare Molekülstruktur durch die beiden zusätzlichen Substituenten ausgeschlossen ist, ein stabiles Dianionsalz bildet. Allerdings belegt die Nichtäquivalenz der Isopropyl-CH₃-Gruppen in **2c**^{2⊖}/2 Li[⊕] das Vorliegen einer starren, nichtplanaren COT-Dianionstruktur, und selbst bei +100°C lassen sich keinerlei Hinweise auf eine eventuelle Ringinversion nachweisen.

Eine Zwischenstellung innerhalb der vorgestellten Benzoanellierten COT-Systeme nimmt das Tribenzo[*a,c,e*]cyclooctatetraen-Derivat **3c** ein, in dem die sterische Wechselwirkung der *ortho*-ständigen Protonen an zwei Stellen im Molekül wirksam ist. Aufgrund der hohen Inversionsbarriere (polarimetrisch wurde für **3b** bei 235°C ein Wert von $\Delta G^\ddagger = 41.8$ kcal/mol ermittelt, s. Tab. 3) weisen die Methyl-Protonen des prochiralen Substituenten auch bei +100°C unterschiedliche chemische Umgebungen auf.

Völlig veränderte Verhältnisse findet man dagegen im Falle des Dianions **3c**^{2⊖}/2 K[⊕] vor. Wie im Falle von **2b**^{2⊖} deutet auch hier das bei -55°C aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum auf das Vorliegen einer schnellen Ringinversion hin. Beim Abkühlen der Probe setzt allerdings eine zunehmende Verbreiterung der Methyl-Resonanzen ein, die schließlich unterhalb einer Temperatur von -110°C zu einer Signalaufspaltung führt. Dieses dynamische Verhalten ermöglicht erstmals die quantitative Bestimmung der Ringinversionsbarriere eines sterisch gehinderten COT-Dianions: In einer einfachen Linienformanalyse^{22d)} konnte für die Konformationsumwandlung in **3c**^{2⊖}/2 K[⊕] ein Wert für ΔG^\ddagger (163 K) von 7.5 ± 0.2 kcal/mol ermittelt werden.

Die Reduktion von **3** führt zwar nicht zu einem planaren Dianion, jedoch bewirkt die mit der Delokalisation der Überschußladung verbundene Einebnungstendenz im Dianion **3**^{2⊖} eine gegenüber der Neutralverbindung um etwa 30 kcal/mol abgesenkte Inversionsbarriere; dies entspricht einer Steigerung der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten um einen Faktor von etwa 10²⁰!

Das ¹H-NMR-Spektrum des nach der Reduktion von **11**²⁴⁾ mit Lithium erhaltenen diatropen Dianions **11**^{2⊖}/2 Li[⊕] deutet auf das Vorliegen einer symmetrischen Struktur hin, bei der die Überschußladung über das gesamte π -Elektronensystem verteilt ist. Der gegenüber der Neutralverbindung deutlich gesteigerte Wert der vicinalen Kopplungskonstanten ³J(8-H,8'-H) (**11**: $J = 3.3$ Hz; **11**^{2⊖}: $J = 10.1$ Hz) belegt die mit der Reduktion einhergehende Abflachung der Cyclooctatetraen-Einheit sowie die Zunahme der entsprechenden π -Bindungsordnung. Aus dem Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von **11** bzw. **11**^{2⊖} läßt sich anhand der ladungsbedingten Hochfeldverschiebungen der einzelnen Resonanzsignale eine Anhäufung der negativen Ladung im Achtringfragment des Dianions **11**^{2⊖} ableiten.

Das redoxchemische Verhalten des Dibenzo[*fg,mn*]octalens **8**²⁴⁾ wird durch dessen extrem hohe konformative Stabilität geprägt: Während das ¹H-NMR-Spektrum der Neu-

tralverbindung **8** entsprechend der D₂-Molekülsymmetrie vier verschiedene Signalgruppen aufweist, werden für das korrespondierende, thermisch sehr labile Dianion **8**^{2⊖}/2 K[⊕] sieben verschiedene chemische Umgebungen der Kerne registriert (s. Abb. 3). Dementsprechend beobachtet man im ¹³C-NMR-Spektrum von **8**^{2⊖}/2 K[⊕] zehn Absorptionssignale gegenüber sechs Resonanzen in der Neutralverbindung.

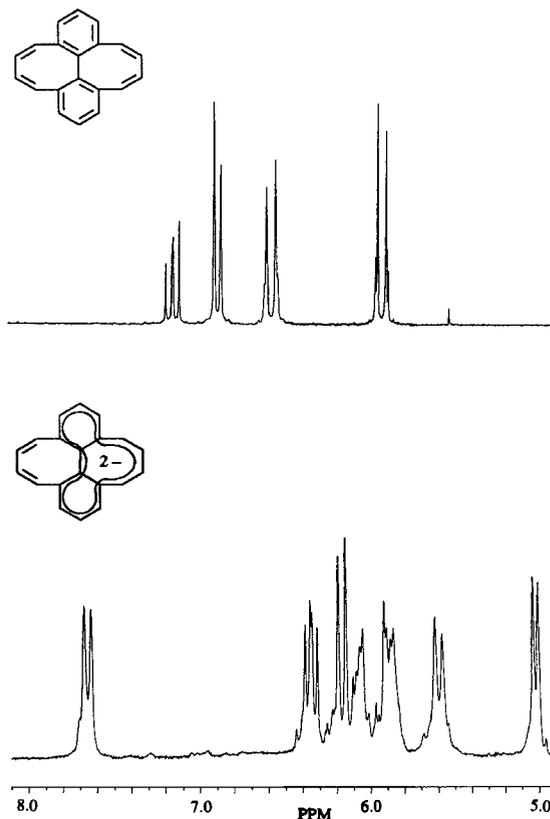


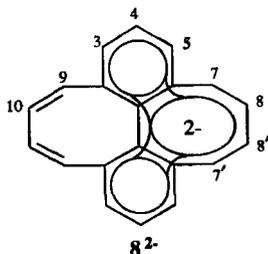
Abb. 3. ¹H-NMR-Spektrum von **8** und dem Dikalium-Salz **8**^{2⊖}/2 K[⊕]

Ein solcher Befund läßt sich nur mit einer Dianion-Struktur vereinbaren, in der die Überschußladung innerhalb einer Dibenzo[*a,c*]cyclooctatetraen-Einheit lokalisiert ist (s. Formel **8**^{2⊖}).

Die mit einer solchen Ladunglokalisation einhergehende Deformation des Molekülgerüsts dokumentiert sich in der Zunahme der Kopplungskonstanten ³J(8-H,8'-H) (**8**: $J = 3.1$ Hz; **8**^{2⊖}: $J = 12.9$ Hz) bzw. der Abnahme von ³J(10-H,10'-H), d.h. während die geladene Substruktur eine deutliche Einebnung erfährt, wird die verbleibende „neutrale“ Butadien-Einheit noch stärker als in der Neutralverbindung abgebeugt. Selbst bei Raumtemperatur können keinerlei Anzeichen für einen intramolekularen Ladungstransferprozeß zwischen den Redox-Untereinheiten festgestellt werden.

Offenbar ist die mit der Einebnung des Gesamtmoleküls verbundene Spannungsenergie so hoch, daß eine symmetrische Dianion-Struktur mit elektrostatisch bevorzugter Ladungsdelokalisation in hohem Maße destabilisiert wird. Stattdessen weicht das System den sterischen Zwängen

durch die beschriebene Symmetriedeformation aus, da auf diese Weise ein energetisch günstiger Kompromiß zwischen optimaler π -Konjugation und minimal möglicher Spannungsenergie geschaffen wird.



5. Kraftfeld-Rechnungen

5.1 Kraftfeld

Die Wahl des Kraftfelds ist durch die Fragestellung vorgegeben. Wie eingangs dargelegt, sollte unter anderem geprüft werden, ob durch den Vergleich der Inversionsbarrieren von Neutralverbindungen und Dianionen bei den COT-Derivaten die Resonanzenergie des COT-Dianions abgeleitet werden kann. Die Resonanzenergie ist definiert als die Energiedifferenz zwischen der experimentellen Bildungsenthalpie eines Moleküls und der eines Modells, das aus lokalisierten Zweizentrenbindungen aufgebaut ist. Für die Berechnung dieses Wertes hatten wir ein modifiziertes MM2-Kraftfeld entwickelt, das in bezug auf die Wechselwirkung der konjugierten π -Bindungen am 1,3-Butadien kalibriert ist und somit direkt die auf das 1,3-Butadien normierten Resonanzenergien liefert²⁵⁾. Mit diesem Kraftfeld wurden alle in dieser Arbeit vorgenommenen Kraftfeld-Rechnungen durchgeführt.

5.2 Übergangszustände

Wenngleich die mit der Racemisierung verbundenen strukturellen Änderungen in bezug auf das jeweilige Reaktionsprodukt eindeutig festgelegt sind, gilt das nicht für die Übergangszustände der Reaktion. Das soll exemplarisch am Beispiel der Racemisierung des Biphenyl-Derivats **44**²⁶⁾ (siehe Abb. 4) demonstriert werden. Die wechselseitige Überführung der Enantiomere beinhaltet einen Vorzeichenwechsel der zu der Molekülsymmetrie beitragenden Torsionswinkel. Ein solcher Wechsel braucht jedoch nicht zwangsläufig für alle beteiligten Torsionswinkel gleichzeitig zu erfolgen, was im Falle von **44** zu dem planaren Übergangszustand (**44 plan**) führt. Unter Verdrillung der Benzolringe ergeben sich Reaktionspfade niedrigerer Energie, wenn der Nulldurchgang der Torsionswinkel konsekutiv erfolgt. In Abb. 4 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt, wobei die gegenüber dem Grundzustand resultierenden Enthalpieänderungen gegen die Summe der Torsionswinkel aufgetragen sind. Neben dem Weg über den planaren Übergangszustand (**44 plan**) mit $\Sigma\varphi = 0^\circ$ gibt es zwei weitere, energieärmere, enantiomere Reaktionspfade, die sich nur in der Umkehr der Sequenz für den Nulldurchgang der Torsionswinkel unterscheiden. Die Racemisierung erfolgt hier, ohne daß eine achirale Konformation durchlaufen wird. Im Falle von **44** unterscheiden sich symmetrische und asymmetrische Übergangszustände in ihrer Enthalpie um 4.75 kcal/mol.

Das Procedere für die Bestimmung der Inversionsbarrieren für die Biphenyl-Derivate ist schematisch in Abb. 5 wiedergegeben. Die Inversion des zentralen Torsionswinkels kann dabei nicht einfach mit Hilfe der „Driver-Option“ des MM2-Programms vorgenommen werden²⁷⁾. Es müssen vielmehr jeweils drei der den Torsionswinkel definierenden Atome in einer Ebene fixiert und das vierte Atom in kleinen

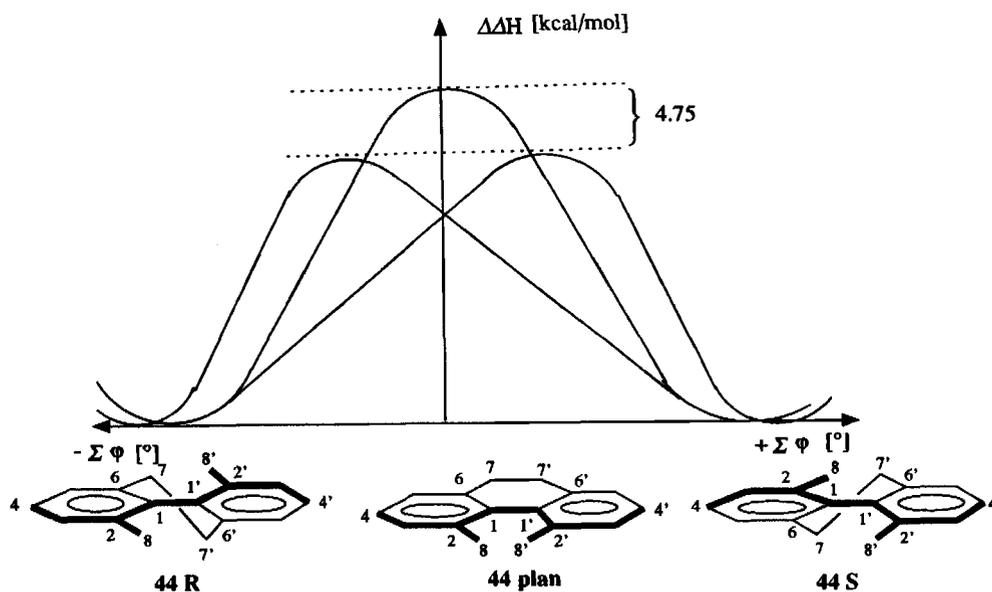


Abb. 4. Reaktionspfad für die wechselseitige Überführung der Antipoden von **44**

Schritten (0.05 Å) in Richtung senkrecht zu der Ebene der drei anderen Atome bewegt werden, wobei gleichzeitig jeweils eine Geometrieoptimierung in allen anderen Koordinaten vorgenommen wird. Ist hierbei ausgehend von Abb. 5a der Minimumabstand zwischen den Atomen 2 und 2' erreicht (Abb. 5b), dann wird die weitere Bewegung dieser Atome in z-Richtung soweit eingeschränkt, daß nur noch eine Bewegung in positiver bzw. negativer Richtung erfolgen kann. Um die Inversion abzuschließen, werden dann die Atome 3 und 3' herangezogen. Auf dem Weg zu ihrem Minimumabstand (Abb. 5d) wird dabei die „meso“-Geometrie (Abb. 5c) durchlaufen. Die gesuchten enantiomeren Übergangszustände liegen zwischen den Abbildungen 5b und 5c bzw. 5c und 5d²⁸⁾.

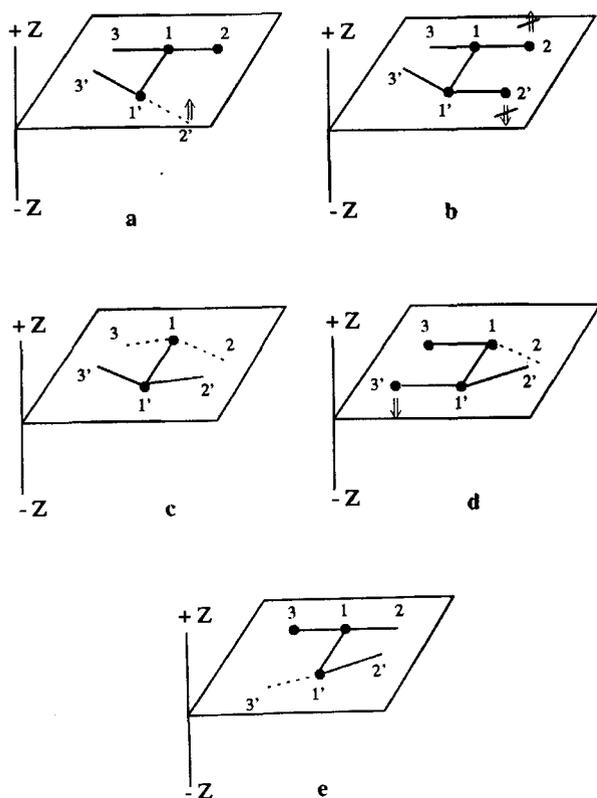


Abb. 5. Schematische Darstellung der Inversion von Biphenylen

Bei der Übertragung dieses Schemas auf die Biphenyl-Derivate der Tab. 3 wird der zu invertierende, zentrale Torsionswinkel durch die Atome mit maximaler Entfernung in *x*- und *y*-Richtung beschrieben, in **44** z.B. durch 8–4–4'–8' bzw. 7–4–4'–7'. Das hat zur Folge, daß bei den Übergängen zwischen den in Abb. 5 fixierten Punkten eine Reihe weiterer Torsionswinkel beteiligt sind, deren günstigste Inversionssequenz nicht ohne weiteres zu erkennen ist. Es war daher notwendig, den Pfad niedrigster Energie bei jedem Schritt der Torsionswinkeländerung durch eine „random-search“-Analyse²⁹⁾ zu bestimmen. In Tab. 3 sind die resultierenden Übergangszustände mit ihren Geometrien sowie der Sequenz der Nulldurchgänge der relevanten Torsionswinkel aufgelistet. In allen Fällen wurde geprüft, daß

der Reaktionspfad in beiden Richtungen durchlaufen werden kann. Die Übergangszustände wurden also durch Abtasten der Reaktionspfade lokalisiert, es wurde nicht geprüft, ob hier tatsächlich die zweite Ableitung der Kraftkonstanten-Matrix nur einen negativen Eigenwert besitzt.

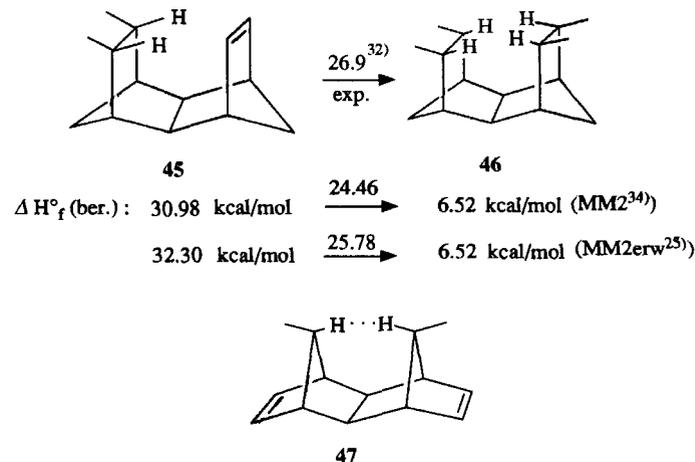
5.3 Inversionsbarrieren

Wie Tab. 3 zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Inversionsbarrieren unterschiedlich gut. Für die Beurteilung des Kraftfeldes sind jedoch nur die Moleküle geeignet, von denen experimentelle Aktivierungsenthalpien bekannt sind, zumal die ermittelten ΔG^\ddagger -Werte zum Teil nur orientierenden Charakter haben.

Von den verbleibenden 15 Molekülen, zeigen 12 eine mittlere Abweichung von ± 0.88 kcal/mol zwischen experimenteller und berechneter Barriere, was in dem für Kraftfeld-Rechnungen zu erwartenden Streubereich liegt¹⁾. Die verbleibenden drei Moleküle (**44**, **2a**, **1e**) liegen mit Abweichungen von 4.84, 3.17 und 8.98 kcal/mol weit außerhalb der methodischen Fehlergrenze. Da die experimentellen Werte in allen drei Fällen als zuverlässig gelten dürfen, liegen hier im Sinne der Problemstellung der Arbeit Moleküle vor, die für die Optimierung des Kraftfeldes geeignet sind.

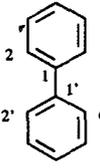
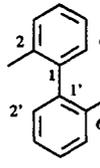
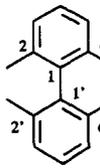
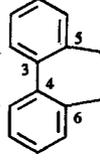
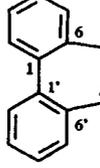
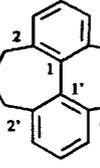
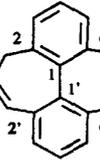
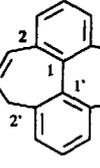
In **1e** werden im Übergangszustand die beiden Phenyl-Gruppen in eine coplanare Anordnung gezwungen mit einem Abstand der Ringebenen von 2.5–4.6 Å. Die hier wirksam werdenden nichtbindenden Wechselwirkungen sind wiederholt³⁰⁾ in den letzten Jahren diskutiert worden und haben im MM3-Kraftfeld zu einer Neuparametrisierung geführt³¹⁾.

Bei **2a** läßt sich die zu hoch berechnete Barriere auf ein zu hartes van-der-Waals-Potential im Bereich < 1.9 Å zurückführen. Die hier erkennbare Unzulänglichkeit des Kraftfeldes ergibt sich auch aus der zu klein berechneten Hydrier-Wärme³²⁾ bei dem „birdcage“-Kohlenwasserstoff **45** sowie dem zu großen H···H-Bindungsabstand in **47**³³⁾. Auch hier wurde im MM3-Kraftfeld eine Reparametrisierung vorgenommen³¹⁾.



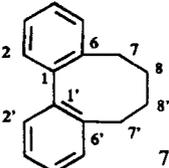
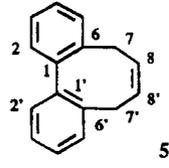
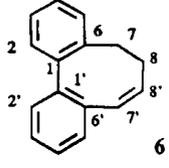
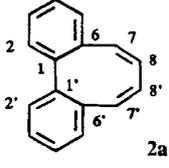
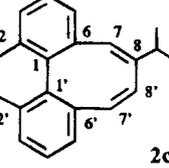
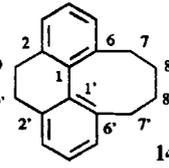
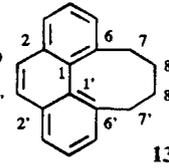
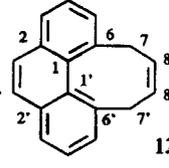
Bei **44** ist der Grund für die deutlich zu niedrig berechnete Inversionsbarriere zur Zeit unverstanden. Der experimentelle Wert wurde hier gleich von drei Arbeitsgruppen mit

Tab. 3. Inversionsbarrieren mit zugehörigen Grund- und Übergangszustandsgeometrien

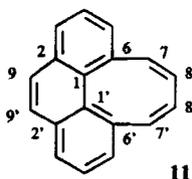
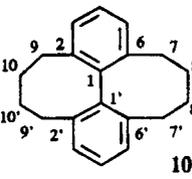
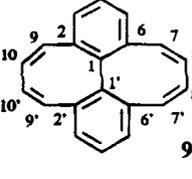
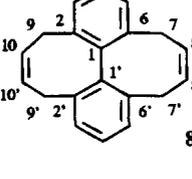
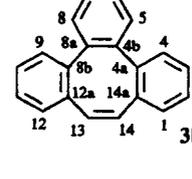
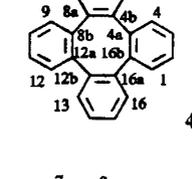
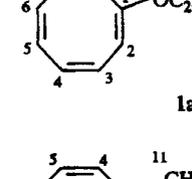
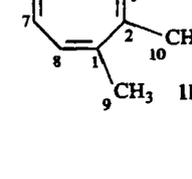
Substrat	relevante Torsionswinkel				Inversionsbarriere							
	Seq.	Torsionswinkel	Grundzustand	Übergangszustand	Meth.	T[°C]	$\Delta G^{\ddagger a)}$	$E_a^a)$	$\log A^b)$	$\Delta S^{\ddagger c)}$	$\Delta H^{\ddagger a)}$ (exp.)	$\Delta H^{\ddagger a)}$ (ber. d)
 49	1	2-1-1'-2' 6-1-1'-6'	41.81 41.81	0.0 0.0	A						2.0 ³⁵⁾	1.92
 50	1 3 4 2	6'-1'-1-6 2'-1'-1-2 1'-1-2-7 1-1'-6'-7'	-70.3 -70.3 -2.1 -2.0	-8.3 4.2 8.0 -24.1	C	-35	17.4 ³⁶⁾	15.1		-11.6	14.6	-19.15
 44	5 4 3 2 1	2-1-1'-2' 6-1-1'-6' 6-7-7'-6' 1-6-7-7' 7-7'-6'-1'	-44.5 -35.4 -61.1 -38.7 38.6	9.2 14.5 63.3 -45.1 -48.8	B B C	31-170 146-182 41	24.1 23.4 23.6			2.1 -1.2 -2.6	26a) 24.7 ^{26c)} 22.9 22.8 ^{26a)}	17.96
 16	2 3 1 5 6 4	1'-6'-7'-8 6'-1'-1-6 6'-7'-8-7 1-6-7-8 6-7-8-7' 2'-1'-1-2	-73.4 47.6 42.6 -73.1 42.9 49.4	53.0 -13.3 -93.2 2.1 58.3 -6.2	B	(-)64-21	12.3	11.9 ± 0.1	11.91 ± 0.07	-5.8	10.9	12.08
 15	2 3 1 4 6 5	1'-6'-7'-8 6'-1'-1-6 6'-7'-8-7 2'-1'-1-2 1-6-7-8 6-7-8-7'	41.3 -42.9 -0.4 -41.8 66.8 -68.5	-0.5 0.1 -0.1 0.3 1.0 -0.1	B	(-)49-52	13.3	13.1 ± 0.1	12.57 ± 0.07	-2.9	12.5	12.55
 19	7 3 4 5 6 8 2 9 1	1'-2'-9'-10 1'-6'-7'-8 6'-1'-1-6 6'-7'-8-7 2'-1'-1-2 1-2-9-10 1-6-7-8 2-9-10-9' 6-7-8-7'	-72.9 -72.9 49.2 42.7 49.2 -72.9 -72.9 42.8 42.8	-86.1 46.5 -3.1 4.5 18.2 -83.3 80.5 42.4 -71.1	C	95-135	30.4	30.0 ± 0.4	12.68 ± 0.22	-3.0	29.3	29.58
 17	7 5 1 4 2 3 6	1-6-7-8 6-1-1'-6' 1-2-9-10 2-1-1'-2' 2-9-10-9' 1'-2'-9'-10 1'-6'-7'-8	-69.3 44.0 -69.0 44.0 69.9 -45.6 -45.5	-46.4 -8.9 81.3 -23.0 -68.6 47.4 -18.2	C	25-50	24.2	23.9 ± 0.3	12.6 ± 0.2	-3.0	23.3	21.45
 18	4 5 2 1 3 7 6 8	6-1-1'-6' 2-1-1'-2' 1-6-7-8 6-7-8-7' 1'-6'-7'-8 1'-2'-9'-10 2'-9'-10-9 1-2-9-10	-43.9 -43.9 70.7 -69.8 44.0 70.7 -69.8 44.0	-10.9 -25.5 -49.1 37.2 -16.8 77.9 -70.5 52.6	C	35-60	24.8	23.7 ± 0.2	12.0 ± 0.2	-5.6	23.0	22.33

a) [kcal/mol]. — b) [s]⁻¹. — c) [cal/K · s]. — d) Kraffeld s. Text. — Methode A: Ramanspektroskopie, B: NMR-Spektroskopie, C: Racemisierungskinetik.

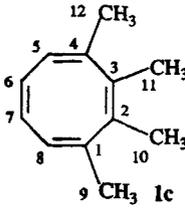
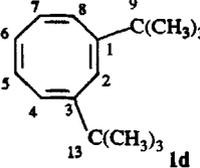
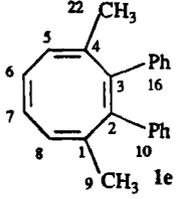
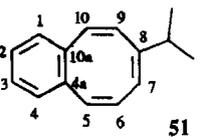
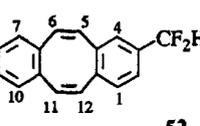
Tab. 3 (Fortsetzung)

Substrat	relevante Torsionswinkel				Inversionsbarriere							
	Seq.	Torsionswinkel	Grundzustand	Übergangszustand	Meth.	T[°C]	$\Delta G^{\ddagger a)}$	$E_a^a)$	$\log A^b)$	$\Delta S^{\ddagger c)}$	$\Delta H^{\ddagger a)}$ (exp.)	$\Delta H^{\ddagger a)}$ (ber.) ^{d)}
	3	1-6-7-8	-90.1	62.5	C	20.5	23.0					23.47
	5	6-1-1'-6'	64.0	-13.5								
	2	6-7-8-8'	88.8	-62.6								
	4	2-1-1'-2'	63.7	-18.8								
	6	1'-6'-7'-8'	-95.7	-61.6								
	7	6'-7'-8'-8'	82.8	115.8								
	1	7-8-8'-7'	-56.7	-38.3								
						27	23.2 ¹⁷⁾					
	-	1'-6'-7'-8'	-91.1	-92.9	B	100-130	20.1			2.9	21.2	20.70
	4	6'-1'-1-6	62.5	28.3								
	5	6'-7'-8'-8'	49.0	86.5								
	3	2'-1'-1-2	66.4	13.6								
	2	6-7-8-8'	47.6	-33.9								
	1	7'-8'-8-7	1.9	7.5		120	19.5 ¹⁷⁾					
	3	1'-6'-7'-8'	-60.2	-48.0	C	49-64	24.5 ¹⁷⁾					24.27
	4	6'-1'-1-6	62.9	20.5								
	5	2'-1'-1-2	60.9	-3.5								
	2	1-6-7-8	-95.6	-100.8								
	1	6-7-8-8'	56.2	84.5								
	6	7'-8'-8-7	23.4	-4.2								
	6	8'-7'-6'-1'	62.9	16.6	C	81-112	29.6	27.1 ±0.5	11.37 ±0.32	-8.9	26.4	29.57
	7	8-7-6-1	62.9	17.7								
	5	7'-8'-8-7	63.2	-17.8								
	3	7'-6'-1'-1	3.3	-13.1								
	4	7-6-1-1'	3.4	-14.7								
	1	6'-1'-1-6	67.4	4.0								
	2	2'-1'-1-2	60.1	18.7								
	5	1'-6'-7'-8'	-97.5	-80.6								46.94
	4	6'-1'-1-6	65.6	-33.3								
	7	6'-7'-8'-8'	82.7	109.8								
	3	2'-1'-1-2	69.4	-48.0								
	2	1-1'-2'-9'	2.3	-15.2								
	8	6-7-8-8'	82.0	68.5								
	6	7'-8'-8-7	-48.0	-67.3								
	1	1'-1-2-9	2.0	-13.6								
	3	1'-2'-9'-9	-37.8	43.4	B	150	19.7					17.17
	4	1'-6'-7'-8'	-6.3	67.4								
	6	6'-1'-1-6	42.4	-19.2								
	5	2'-1'-1-2	34.4	-21.1								
	2	2'-9'-9-2	61.8	-63.7								
	1	1-2-9-9'	-41.6	48.8								
	8	1-6-7-8	-96.1	-65.6								
	7	7'-8'-8-7	52.6	26.8								
	9	6-7-8-8'	60.0	67.4								
	8	1'-6'-7'-8'	2.2	69.3	B	37	14.4					11.65
	4	6'-1'-1-6	28.2	-5.9								
	6	6'-7'-8'-8'	-87.5	-111.5								
	5	2'-1'-1-2	16.2	-4.3								
	2	1-2-9-9'	-3.0	0.3								
	1	1-6-7-8	98.5	-60.8								
	7	6-7-8-8'	57.4	68.6								
	3	7'-8'-8-7	56.3	25.3								
	3	1'-6'-7'-8'	-99.1	33.7	B	-116	7.4					4.07
	1	1'-2'-9'-9	-1.3	-5.6								
	4	6'-1'-1-6	35.9	-31.0								
	2	6'-7'-8'-8'	51.8	29.0								
	5	2'-1'-1-2	20.3	-17.7								
	6	1-6-7-8	-99.6	94.8								
	8	1-2-9-9'	0.4	6.3								
	7	6-7-8-8'	0.5	-84.9								

Tab. 3 (Fortsetzung)

Substrat	relevante Torsionswinkel			Inversionsbarriere								
	Seq.	Torsionswinkel	Grundzustand	Übergangszustand	Meth.	T[°C]	$\Delta G^{\ddagger a)}$	$E_a^{\ddagger a)}$	$\log A^{\ddagger b)}$	$\Delta S^{\ddagger c)}$	$\Delta H^{\ddagger a)}$ (exp.)	$\Delta H^{\ddagger a)}$ (ber.) ^{d)}
	6	1'-6'-7'-8'	67.2	-1.8								
	1	1'-2'-9'-9'	1.3	2.1								
	3	6'-1'-1-6	-40.9	-0.1								
	4	2'-1'-1-2	-19.1	0.0								
	7	1-2-9-9'	1.1	-2.0								15.20
	2	1-6-7-8	67.4	2.1								
	5	7'-8'-8-7	-59.6	-0.2								
	7	1'-6'-7'-8'	-97.1	-48.1								
	4	1'-2'-9'-10'	-96.8	2.0								
	6	6'-1'-1-6	63.8	26.4								
	5	2'-1'-1-2	63.9	8.9								
	9	1-6-7-8	-96.8	-104.0	C	300	>48.2					42.16
	2	1-2-9-10	-97.0	95.4								
	1	6-7-8-8'	-83.6	43.8								
	8	7'-8'-8-7	51.6	62.0								
	3	9'-10'-10-9	51.7	-50.8								
	8	1'-6'-7'-8'	-67.0	73.4								
	1	1'-2-9-10	-67.5	-81.6								
	5	6'-1'-1-6	68.0	-19.9								
	4	2'-1'-1-2	68.0	27.7								
	3	1-2-9-10	-67.2	-78.3	C	300	>46.2					51.03
	6	1-6-7-8	-67.3	69.3								
	7	7'-8'-8-7	63.2	-57.4								
	2	9'-10'-10-9	63.2	57.6								
	2	1'-2'-9'-10'	89.0	-106.5								
	6	6'-1'-1-6	66.3	-8.0								
	8	6'-7'-8'-8	47.0	-28.9								
	4	2'-9'-10'-10	49.2	43.3								
	7	1-6-7-8	89.1	103.1	C	300	>50.4					45.54
	9	1-2-9-10	88.9	-105.3								
	1	2-9-10-10'	47.2	56.7								
	3	6-7-8-8'	49.2	-67.6								
	5	2'-1'-1-2	66.3	24.2								
	2	8a-4b-4a-14a	67.7	-2.3								
	1	4a-14a-14-13	-64.4	65.3								
	6	14-13-12a-8b	65.3	68.3								
	4	4b-8a-8b-12a	-67.8	-38.7	C	235	41.8	38.4 ±2.3	11.54 ±0.97	-8.8	37.4 ²³⁾	38.16
	3	5-4b-4a-4	64.9	16.0								
	5	8-8a-8b-9	-63.2	-43.6								
	3	8a-4a-4b-16b	69.3	40.7								
	4	4a-16b-12b-16a	-68.4	-61.0								
	1	8b-12a-12b-16a	69.4	-77.1	C		>67 ³⁷⁾					65.88
	2	4b-8a-8b-12a	-68.4	26.6								
	1	8-7-6-5	58.1	0.0								
		6-5-4-3	-55.6	0.0	B	(-70-30)	12.47	11.49	11.97	-5.58	10.96	10.14
		4-3-2-1	54.9	0.0								
		7-8-1-2	-55.6	0.0								
	1	4-3-2-1	61.2	-2.6								
	2	2-1-8-7	-61.6	2.6								
	3	8-7-6-5	60.3	-4.0								
	4	3-4-5-6	-61.3	2.9								
	-	11-3-2-10	56.8	4.8	C		24.7	23.0	11.55	-7.7	22.4 ^{3c)}	21.20
	-	10-2-1-9	-2.3	-7.4								

Tab. 3 (Fortsetzung)

Substrat	relevante Torsionswinkel				Inversionsbarriere							
	Seq.	Torsionswinkel	Grundzustand	Übergangszustand	Meth.	Tl[°C]	$\Delta G^{\ddagger a)}$	$E_a^a)$	$\log A^b)$	$\Delta S^{\ddagger c)}$	$\Delta H^{\ddagger a)}$ (exp.)	$\Delta H^{\ddagger a)}$ (ber.) ^{d)}
 1c	4	1-2-3-4	63.3	0.0	C		31.8	29.1	10.81	-11.0	28.5 ⁴⁰⁾	27.43
	4	2-1-8-7	-62.2	0.0								
	4	3-4-5-6	-62.2	0.0								
	4	5-6-7-8	62.3	0.0								
	2	9-1-2-10	-2.3	12.0								
	3	10-2-3-11	58.9	-19.4								
	1	11-3-4-12	-2.3	12.1								
 1d	1	6-5-4-3	62.0	0.0	C		21.6	19.9	11.59	-7.5	19.3 ⁴¹⁾	21.13
		4-3-2-1	64.3	0.0								
		2-1-8-7	64.5	0.0								
		5-6-7-8	62.1	0.0								
		1-2-3-13	177.8	180.0								
		7-8-1-9	177.9	180.0								
 1e	2	5-6-7-8	62.1	0.0	C		29.7	27.7	11.33	-8.7	27.1 ⁴²⁾	18.12
	2	6-5-4-3	62.5	0.0								
	2	7-8-1-2	62.5	0.0								
	2	1-2-3-4	63.3	0.0								
	3	9-1-2-10	2.7	0.5								
	1	10-2-3-16	55.0	-0.4								
	3	16-3-4-22	2.6	0.5								
 51	2	10-9-8-7	-61.3	-0.6	B	-30	13.4					13.91
	1	9-10-10a-4a	0.0	0.0								
	3	8-7-6-5	61.2	1.1								
	4	6-5-4a-10a	-60.0	-0.4								
 52	4	5-6-6a-10a	-62.7	0.0	C		12.4 ⁴⁴⁾					13.61
	1	6-5-4a-12a	62.8	-0.2								
	2	6a-10a-11-12	62.8	-0.7								
	3	11-12-12a-4a	-62.9	0.5								

unterschiedlichen Methoden, aber gleichem Ergebnis ermittelt²⁶⁾. Ungewöhnliche Geometrien werden bei der Inversion nicht durchlaufen. Es stellt sich daher die Frage, ob nicht möglicherweise der methodische Ansatz falsch ist. Bei dem Vergleich von experimentellen und berechneten Inversionsbarrieren ist zu berücksichtigen, daß Kraftfeld-Rechnungen naturgemäß den Pfad niedrigster Enthalpie angeben, was nicht zwangsläufig mit dem tatsächlichen Reaktionspfad übereinstimmen muß, der sich an der Gibbs-Energie orientiert. Die Tatsache, daß sich die Inversionsbarrieren bei den Biphenyl-Derivaten in Tab. 3 um mehr als 11 Entropieeinheiten unterscheiden, könnte andeuten, daß in der Tat nicht immer der Pfad niedrigster Enthalpie beschritten wird. Im Fall von 44 stimmt die experimentelle Barriere z. B. sehr gut mit einem planaren Übergangszustand (s. Abb. 4) überein, der um 4.75 kcal/mol über dem Übergangszustand mit der niedrigsten Enthalpie liegt. Die sich hier ergebende Unsicherheit ist ein grundsätzliches Problem bei der Kalibrierung von Kraftfeldern an Aktivierungsenergien und läßt sich nur durch Ausdehnung der Kraftfeld-

Rechnungen auch auf die Berechnung der Übergangszustands-Entropie lösen.

5.4 Resonanzenergien

Die Resonanzenergie des COT war wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchung. Oth³⁹⁾ hat den Unterschied zwischen der Barriere für die Inversion und der Bindungsverschiebung von (-)4 kcal/mol mit der Resonanzenergie des COTs identifiziert. Hierbei wird unterstellt, daß im planaren COT mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen, also dem Übergangszustand des Inversionsprozesses, keine destabilisierende Wechselwirkung der π -Elektronen besteht. Diese Hypothese wird durch die Kraftfeld-Rechnungen im Wesentlichen bestätigt. Die für das COT und die Alkyl-substituierten Derivate gemessenen Inversionsbarrieren kommen den berechneten Werten sehr nahe. Wo jedoch experimentelle Aktivierungsenthalpien vorliegen (1a – 1e), beobachten wir tendenziell einen um 0.9 kcal/mol geringeren Rechenwert. Wenngleich diese Differenz im Fehlerbereich der Methode liegt, deutet die in allen

Fällen gleiche Richtung der Differenz an, daß im planaren COT auch ohne Bindungsausgleich bereits eine geringe Resonanz-Destabilisierung (ca. 1 kcal/mol) vorliegt.

Tab. 4. Temperaturabhängigkeit (T [K]) der Geschwindigkeitskonstanten (k [s^{-1}]) der Ringinversion von Biphenyl-Derivaten

T	408	403	398	393	388	385	383	373	363
k_5	165	120	70	50	35	30	25	12	6
T	304.3	293.5	291.9	287.4	283.3	278.2			
k_{15}	1559.0	681.2	581.0	406.5	301.2	209.6			
T	275.5	270.9	265.9	260.6	256.7	252.0			
k_{15}	157.2	105.1	66.7	40.8	27.5	16.6			
T	294.3	283.5	278.2	272.9	267.3	261.7			
k_{16}	2962.0	1427.0	971.1	640.0	405.9	259.7			
T	256.5	250.9	246.5	240.7	234.3	230.4			
k_{16}	158.2	97.0	67.1	35.2	21.5	14.1			
T	384.6	374.5	363.5	363.2	354.4				
$k_{2a} \cdot 10^5$	9.125	3.891	1.187	1.156	0.462				
T	523.7	515.7	503.2	493.5					
$k_{3b} \cdot 10^5$	3.175	1.875	0.825	0.323					
T	332.6	322.4	316.6	312.0	307.6	302.3			
$k_{17} \cdot 10^4$	7.600	2.547	1.197	0.688	0.398	0.208			
T	342.5	332.6	327.8	322.3	316.6	312.0			
$k_{18} \cdot 10^4$	8.850	2.964	1.842	0.988	0.486	0.297			
T	407.9	402.6	392.4	383.2	373.5	368.2			
$k_{19} \cdot 10^5$	40.00	22.46	9.140	3.776	1.281	0.699			

Auch für die Benzo-anellierte Derivate ergeben sich keine größeren Abweichungen zwischen experimenteller und berechneter Inversionsbarriere. Entgegen älteren Vorstellungen⁴³⁾ lassen die Benzol-Ringe keine elektronische Stabilisierung des Systems erkennen. Das ist auch nicht zu erwarten, wenn das planare COT nur ein einfaches Polyen ist und keine nennenswerte Antiaromatizität besitzt.

Obwohl die aufgrund der Hückel-Regel zu erwartende Resonanz-Stabilisierung des COT-Dianions durch eine Reihe von Beobachtungen gestützt wird⁴⁵⁾, fehlen quantitative Aussagen zu seiner Resonanzenergie. Der unmittelbare Weg, diese Größe aus der bekannten Bildungsenthalpie des Dianions⁴⁶⁾ zu berechnen, scheitert an dem fehlenden Referenzwert für ein Molekül mit lokalisierten Bindungen. Ein Kraftfeld für Dianionen steht nicht zur Verfügung, und quantenmechanische Rechnungen auf hinreichend hohem Niveau liegen nicht vor.

Als Ausweg aus diesem Dilemma hat Paquette^{3b,c)} die Inversionsbarriere sterisch gehinderter COT-Derivate für die Abschätzung der Resonanzenergie herangezogen. Durch Vergleich mit der entsprechenden Barriere des Dianions sollte direkt der gesuchte Wert resultieren, wobei unterstellt wird, daß das COT in seiner nichtplanaren Geometrie ein geeignetes Modell für ein Molekül mit lokalisierten Bindungen ist. Alle von Paquette dargestellten COT-Dianionen hatten jedoch eine planare Struktur^{3b,c)}, so daß Paquette nur

einen Mindestwert für die Resonanzenergie der Dianionen angeben konnte.

Sterisch stärker gehinderte COT-Dianionen liegen in den Benzo-anellierten Verbindungen **2**, **3** und **4** vor. Über die Dianionen dieser Substanzen und ihre Inversionsbarriere wurde wiederholt in vorausgehenden Arbeiten berichtet^{4,23)}. In Tab. 5 sind die Inversionsbarrieren aller bekannter COT-Dianionen denen der Neutralverbindungen gegenübergestellt. Nur die Dianionen von **2a**, **3b** und **4** haben eine nichtplanare Geometrie, wobei nur im Fall von **3b** die zugehörige Inversionsbarriere im NMR-spektroskopisch zugänglichen Meßbereich liegt und durch Linienform-Analyse bestimmt werden konnte. Im Sinne der Argumentation von Paquette sollte hier die durch Vergleich mit der Neutralverbindung resultierende Differenz von ca. 34 kcal/mol der Resonanzenergie des COT-Dianions **3b** entsprechen.

Der obige Ansatz zur Berechnung der Resonanzenergie ist jedoch in mehrerer Hinsicht problematisch. Im Gegensatz zu den von Paquette analysierten Cyclooctatetraen-Derivaten **1b** und **1c** ist der Übergangszustand der Inversion des neutralen Tribenzo-Derivates **3b** nicht planar (s. oben). Ob auch das Dianion die gleiche Übergangszustandsgeometrie hat, ist unbekannt. In dem Bestreben, eine optimale Wechselwirkung der π -Elektronen des Achtrings zu realisieren, könnte der Übergangszustand eine andere Geometrie besitzen.

Auch die Geometrie der Grundzustände von Neutralverbindung und Dianion dürften vermutlich sehr unterschiedlich sein. In dem Bestreben, die Ladungen zu delokalisieren, wird das Dianion auch im Grundzustand eine partielle Einbebnung anstreben. Bei **4** kann diese Tendenz bei der Generierung des Dianions direkt durch den Symmetrie-Übergang $D_{2d} \rightarrow C_2$ beobachtet werden^{4b)}. Die Inversionsbarriere der Neutralverbindung ist dann aber als Maß für die vom Dianion zu überwindende sterische Energie ungeeignet. Nur wenn Aussagen über die Struktur des nichtplanaren COT-Dianions **3b** vorliegen (Kristall-Struktur), könnten sinnvolle Angaben über die mit der Inversion des Dianions einhergehende sterische Energieänderung gemacht werden.

Wenn aber auch nichtaromatische Anionen bzw. Dianionen eine Stabilisierung durch Delokalisation anstreben⁴⁵⁾, dann wird der von Paquette vorgeschlagene Weg zur Bestimmung der Resonanzenergie des COT-Dianions grundsätzlich in Frage gestellt, dann ist eben das COT-Dianion in seiner Wannen-Geometrie kein geeignetes Modell für einen nichtaromatischen Referenzzustand.

Tab. 5. Gibbs-Inversionsbarriere von COT-Derivaten und ihren Dianionen [kcal/mol]

Substanz	1a	2b	2c	3b	4	1b ²³⁾	1c ⁴⁵⁾
Neutralverb.	9.8 ^{a)}	29.6	45.5	41.8	104	24.7	31.8
Dianion	0.0	<6	>15	7.5	>15	0.0	0.0

^{a)} ΔG^* (Doppelbindungswanderung) = -4 kcal/mol³⁹⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel.

Experimenteller Teil

Schmp., Sdp.: unkorrigiert. — ^1H -, ^{13}C -NMR: AM-400 (Bruker). Bei den Signalzuordnungen entsprechen die Atombezeichnungen nicht der Nomenklatur; sie sind Tab. 3 zu entnehmen. — IR: Infrarot-Gitter-Spektrometer 681 (Perkin-Elmer). — UV: Cary 17 (Varian). — MS: CH5 (Varian-MAT). — Drehwerte: Polarimeter-Detektor P 241 LC (Perkin-Elmer). — Thermolysen: a) In einer thermostatisierten 200- μl -Polarimeterküvette (20–110°C, Temperatur-Konstanz: $\pm 0.1^\circ\text{C}$). Die zeitabhängige Änderung der spezifischen Rotation wird im Polarimeter-Detektor verfolgt und kontinuierlich an einen XY-Schreiber gegeben. b) In zugeschmolzenen, durch Erhitzen mit Triethylamin desaktivierten Pyrex-Ampullen; die Lösungen wurden vor dem Zuschmelzen mit Argon gesättigt; als Heizbäder wurden bis 150°C ein Ölbadthermostat, von 200–250°C ein Heißluftthermostat (jeweils ausgerüstet mit Pt-100-Widerstandsthermometer, Temperatur-Konstanz: $\pm 0.1^\circ\text{C}$ bzw. $\pm 0.3^\circ\text{C}$) und bei 300°C ein Röhrenofen (Temperatur-Konstanz: $\pm 5^\circ\text{C}$) verwendet. — HPLC: Pumpe (0–6000 psi; Waters), Injektor (Duramat-Dosiereinrichtung, Aufgabenvolumen: variabel, maximal 5 ml), Detektoren: variables UV-Spektrometer (Du-Pont), Polarimeter-Detektor P241 LC (hintereinander geschaltet).

Tetrahydrocycloocta[def]phenanthren-tetracarbonsäure-tetraethylester 34: 12.7 g (40.0 mmol) 1,1,2,2-Ethantetracarbonsäure-tetraethylester und 3.15 g (80.0 mmol) Kalium in 150 ml absol. Toluol werden unter Inertgasatmosphäre bis zur vollständigen Umsetzung (ca. 6 h) zum Rückfluß erhitzt. Zu der entstandenen gelartigen Suspension des Dikalium-Salzes gibt man in einer Portion 14.6 g (40.0 mmol) **33** zu und rührt die Reaktionsmischung 60–70 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit etwa 200 ml Wasser hydrolysiert, die organische Phase separiert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wird an Al_2O_3 adsorbiert und an einer Al_2O_3 -Säule (neutral, Akt. II–III, 100×3 cm) mit Hexan/ CHCl_3 (1:1) chromatographiert. Nach Abtrennung geringer Mengen an 4,5-Dihydropyren sowie unumgesetztem 1,1,2,2-Ethantetracarbonsäure-tetraethylester wird die Laufmittelpolarität langsam gesteigert (bis zu 100% CHCl_3), wobei man **34** neben offenkettigen bzw. oligomeren Nebenprodukten eluiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Hexan/Benzol (10:1) erhält man 10.7 g (51%) **34** als farblose, rhombenförmige Kristalle (Schmp. 135°C). — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta = 7.70$ (d, 2H, 3-, 3'-H); 7.52 (s, 2H, 9-, 9'-H); 7.48 (t, 2H, 4-, 4'-H); 7.30 (d, 2H, 5-, 5'-H); 4.23 (m, 8H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 4.02, 3.69 [AB-System, $J_{\text{AB}} = 14.0$ Hz, 4H, 7-, 7'-H (eq. bzw. ax.)]; 1.27, 1.12 [2 t, 12H, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (eq. bzw. ax.)]. — MS (70 eV): m/z (%) = 520 (29) [M^+], 475 (16) [$\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$], 428 (58), 227 (76), 215 (21), 202 (100), 189 (62).

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_8$ Ber. 520.2097 Gef. 520.2113 (MS)

Tetrahydrocycloocta[def]phenanthren-dicarbonsäure 35: 10.4 g (20 mmol) **34** und 44.8 g (0.8 mol) KOH in 150 ml Ethylenglycol werden 4 h unter Rückfluß gerührt. Die abgekühlte, klare Lösung wird in 500 ml eiskaltes Wasser gegossen und mit eiskalter, halbkonz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 2–3 gebracht. Die ausgefallene Dicarbonsäure wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Das in dieser Form erhaltene Produkt hat einen Schmelzbereich von 245–256°C; Ausb. 5.70 g (89%). — ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$, 20°C): $\delta = 7.80$ (d, 4H, 3-, 3'-H); 7.62 (s, 2H, 9-, 9'-H); 7.60 (m, 4H, 4-, 4'-H, 5-, 5'-H); 4.13 (m, 2H, 8-, 8'-H); 3.56, 2.98 [AB-System, $J_{\text{AB}} = 13.8$ Hz, 4H, 7-, 7'-H (eq. bzw. ax.)].

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (320.1) Ber. C 74.97 H 5.04 Gef. C 74.85 H 5.13

Dihydrocycloocta[def]phenanthren 12: Eine Suspension von 5.7 g (18 mmol) **35** und 8.9 g (20 mmol) Blei(IV)-acetat in 100 ml absol.

Benzol sowie 2.9 g (36 mmol) Pyridin wird unter Rühren zum Rückfluß erhitzt, wobei nach kurzer Zeit eine moderate CO_2 -Entwicklung einsetzt. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird die Mischung noch 6 h bei einer Badtemperatur von 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird abfiltriert und der unlösliche Feststoff zweimal mit heißem Benzol gewaschen. Man schüttelt die vereinigten organischen Lösungen nacheinander mit 10proz. Salzsäure, Wasser, ges. Natriumcarbonat-Lösung und nochmals mit Wasser aus, trocknet mit Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der ölige Rückstand wird mit Petrolether/Benzol (4:1) durch Al_2O_3 (neutral, Akt. II–III) filtriert, das Laufmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt aus CH_3OH umkristallisiert. Man erhält 0.8 g (19%) **12** als farblose Kristallblättchen (Schmp. 84–85°C). — ^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 7.68$ (d, 2H, 3-, 3'-H); 7.55 (t, 2H, 4-, 4'-H); 7.51 (s, 2H, 9-, 9'-H); 7.38 (d, 2H, 5-, 5'-H); 6.32 (t, 2H, 8-, 8'-H); 3.22 (d, 4H, 7-, 7'-H). — ^1H -NMR (400 MHz, $\text{CF}_2\text{Br}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, -130°C): $\delta = 7.78$ –7.35 (m, 8H, arom. H); 6.24 (br. s, 2H, 8-, 8'-H); 3.33, 3.14 [AB-System, $J_{\text{AB}} = 14$ Hz, 7-, 7'-H (eq. bzw. ax.)]. — ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 136.5$, 132.8, 132.2 (C-6, -6', C-2, -2', C-1, -1'); 129.4, 127.2, 126.0, 125.9, 124.8 (C-3, -3', C-4, -4', C-5, -5', C-8, -8', C-9, -9'); 36.2 (C-7, -7'). — MS (70 eV): m/z (%) = 230 (66) [M^+], 215 (41), 203 (72), 202 (100), 189 (23), 101 (95). $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ Ber. 230.1095 Gef. 230.1091 (MS)

Cycloocta[def]phenanthren (11): Eine Lösung von 90 mg (0.39 mmol) **12** in 3 ml eines Tetrachlormethan/Hexan-Gemischs (1:1) wird bei -78°C tropfenweise mit einer Lösung von 65 mg Brom in 1 ml Tetrachlormethan versetzt, wobei das gebildete Dibrom-Addukt **36** feinkristallin ausfällt. Nach beendeter Zugabe wird das Lösungsmittel abgedampft und das erhaltene Produkt [136 mg (90%)] gründlich getrocknet.

Anschließend versetzt man das Dibromid mit 0.5 ml (3.28 mmol) Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) sowie 5 ml Benzol und rührt das Gemisch 12–14 h unter Rückfluß. Daraufhin wird mit 20 ml Benzol verdünnt und die Lösung nacheinander mit 10proz. Schwefelsäure und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Filtration des Rohprodukts durch Al_2O_3 (neutral, Akt. II–III; Pentan), Abdampfen des Laufmittels und gründlichem Trocknen erhält man 34 mg (39% bez. auf **12**) **11** in Form farbloser Kristallnadeln. Eine analysenreine Probe der Verbindung kann durch Umkristallisation aus CH_3OH erhalten werden (Schmp. 93°C). — ^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 7.72$ (d, 2H, 3-, 3'-H); 7.57 (t, 2H, 4-, 4'-H); 7.53 (s, 2H, 9-, 9'-H); 7.25 (d, 2H, 5-, 5'-H); 6.47, 6.25 (AA'BB'-System, 4H, 8-, 8'-H, 7-, 7'-H). — ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 137.9$, 134.3 (C-6, -6', C-2, -2'); 133.1 (C-7, -7'), 131.8 (C-8, -8'), 131.0 (C-1, -1'), 128.2, 127.0, 126.7, 126.6 (C-3, -3', C-4, -4', C-5, -5', C-9, -9'). — MS (70 eV): m/z (%) = 228 (53) [M^+], 227 (52), 202 (100), 113 (86), 101 (72).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ Ber. 228.0939 Gef. 228.0941 (MS)

Tetrahydrocycloocta[def]phenanthren 13: Eine Lösung von 65 mg (0.28 mmol) **12** in 5 ml Essigester wird in einer Mikro-Hydrierapparatur zu 20 mg vorhydriertem Pd-Aktivkohle-Katalysator (5%) gegeben und bis zur Aufnahme von 6.8 ml (0.99 mmol) Wasserstoff bei Raumtemperatur hydriert. Der nach Filtration der Reaktionsmischung und Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird aus CH_3OH umkristallisiert. Man erhält 52 mg (80%) **13** als farblose Kristallnadeln (Schmp. 88–88.5°C). — ^1H -NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 7.66$ (d, 2H, 3-, 3'-H); 7.56–7.47 (m, 4H, 4-, 4'-H, 5-, 5'-H); 7.52 (s, 2H, 9-, 9'-H); 2.91, 2.21 [2 m, 4H, 7-, 7'-H (eq. bzw. ax.)]; 2.33, 1.99 [2 m, 4H, 8-, 8'-H (eq. bzw. ax.)]. — ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): $\delta = 144.8$,

135.7, 133.3 (C-6, -6', C-2, -2', C-1, -1'); 131.5, 129.4, 129.2, 127.6 (C-3, -3', C-4, -4', C-5, -5', C-9, -9'); 38.4 (C-7, -7'); 31.4 (C-8, -8'). — MS (70 eV): m/z (%) = 232 (58) [M^+], 203 (100), 202 (85), 189 (72).

Hexahydrocycloocta[def]phenanthren 14: Eine entgaste Lösung von 69 mg **12** in 5 ml Essigester wird mit 30 mg Pd-Aktivkohle (5%) versetzt und bei Raumtemperatur 4 h kräftig in einer Wasserstoff-Atmosphäre (aufgesetzter H_2 -Ballon) gerührt. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Nach Umkristallisation des Rückstands aus CH_3OH erhält man 64 mg (91%) farblose Kristalle des Kohlenwasserstoffs **14** (Schmp. 87°C). — 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 20°C): δ = 7.27, 7.18 (2 m, 6H, 3-, 3'-, 4-, 4'-H, 5-, 5'-H); 2.78, 2.19, 1.77 [3 m, 6H, 4H, 2H, 9-, 9'-H, 7-, 7'-H, 8-, 8'-H (eq. bzw. ax.)]. — 1H -NMR (90 MHz, $C_2D_2Cl_4$, 150°C): δ = 7.14 (m, 6H, 3-, 3'-, 4-, 4'-H, 5-, 5'-H); 2.82 (s, 4H, 9-, 9'-H); 2.62 (br. m, 4H, 7-, 7'-H); 2.10 (br. m, 4H, 8-, 8'-H). — ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 141.2, 140.1, 134.3 (C-6, -6', C-2, -2', C-1, -1'); 128.8, 126.8, 123.9 (C-3, -3', C-4, -4', C-5, -5'); 33.7, 30.7, 28.2 (C-7, -7', C-8, -8', C-9, -9'). — MS (70 eV): m/z (%) = 234 (100) [M^+], 205 (89), 191 (70), 101 (58).

Octahydrodibenzo[fg,mn]octalen-octacarbonsäure-octaethylster 26: 25.0 g (78.6 mmol) 1,1,2,2-Ethantetracarbonsäure-tetraethylster und 6.20 g (158 mmol) sorgfältig entkrustetes Kalium in 700 ml absol. Toluol werden unter sorgfältigem Luftausschluß bis zur vollständigen Umsetzung (zu erkennen am Verschwinden der Kalium-Kügelchen) etwa 8 h zum Rückfluß erhitzt. Zu der entstandenen gelblichen Suspension tropft man eine Lösung von 20.1 g (38.2 mmol) **25** in 500 ml trockenem Dimethoxyethan und setzt das Rühren unter Rückfluß für 80–90 h fort. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit etwa 400 ml Wasser hydrolysiert, die organische Lösung abgetrennt und die wäßrige Phase einmal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der verbleibende ölige Rückstand an Al_2O_3 (neutral, Akt. II–III) adsorbiert und mit Petrolether/Essigester (Anfangsverhältnis 4:1) an einer Säule (5 × 100 cm) des gleichen Adsorptionsmittels chromatographiert. Sobald die unpolaren Verunreinigungen (Dihydroropyren etc.) eluiert worden sind und erste Anteile der Zielverbindung erscheinen, wird die Laufmittelpolarität langsam gesteigert [bis zu einem Verhältnis Petrolether/Essigester (2:1)]. Die Fraktionen, die hauptsächlich das Produkt **26** enthalten, werden vereinigt, das Lösungsmittel wird abgedampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 7.2–9.1 g (22–28%) farblose Kristalle des Octaesters **26** (Schmp. 124 bis 125°C). — 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 20°C): δ = 7.12, 7.04 (AB₂-System, 6H, 4-, 4'-H, 3-, 3'-, 5-, 5'-H); 4.16, 3.93 [2 m, 16H, $CO_2CH_2CH_3$ (eq. bzw. ax.)]; 3.83, 3.23 [AB-System, J_{AB} = 14.6 Hz, 8H, 7-, 7'-, 9-, 9'-H (eq. bzw. ax.)]; 1.24, 0.96 (2 t, 24H, $CO_2CH_2CH_3$). — ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 20°C): δ = 169.6, 169.5 [$CO_2CH_2CH_3$ (eq. bzw. ax.)]; 139.0, 136.7 (C-1, -1', C-2, -2', -6, -6'), 129.6, 126.2 (C-3, -3', -5, -5', C-4, -4'); 62.8 (C-8, -8', -10, -10'); 61.9, 61.2 [$CO_2CH_2CH_3$ (eq. bzw. ax.)]; 36.9 (C-7, -7', -9, -9'); 13.8, 13.4 [$CO_2CH_2CH_3$ (eq. bzw. ax.)]. — MS (70 eV): m/z (%) = 838 (100) [M^+], 793 (97) [$M^+ - OC_2H_5$], 719 (44), 673 (32), 645 (42), 599 (38).

$C_{44}H_{54}O_{16}$ (838.9) Ber. C 63.00 H 6.49 Gef. C 63.05 H 6.68

Octahydrodibenzo[fg,mn]octalen-tetracarbonsäure 27: Eine Mischung von 8.15 g (9.7 mmol) **26** und 37.4 g (67 mmol) Kaliumhydroxid in 250 ml Ethylenglycol wird 6 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gießt man die klare Reaktionsmischung in 700 ml eiskaltes Wasser und läßt unter kräftigem Rühren ca. 100 ml eiskalte halbkonz. Salzsäure zutropfen. Der ausgefallene feinkristalline Niederschlag wird abgenutscht, ca.

12 h bei –80°C im Vakuumtrockenschrank vorgetrocknet und anschließend im Vakuumexsikkator über P_4O_{10} aufbewahrt. Man erhält auf diese Weise 3.70 g (86%) der rohen Tetracarbonsäure. Das Produkt hat einen Schmelzbereich von 250–255°C und kann ohne weitere Reinigung für die nachfolgende Decarboxylierung eingesetzt werden. — 1H -NMR (400 MHz, [D_5]Pyridin, 20°C): δ = 7.56, 7.42 (AB₂-System, 6H, 4-, 4'-H, 3-, 3'-, 5-, 5'-H); 3.63 (dd, 4H, 8-, 8'-, 10-, 10'-H); 3.41, 2.66 [AB-System, J_{AB} = 13.3 Hz, 8H, 7-, 7'-, 9-, 9'-H (eq. bzw. ax.)].

$C_{24}H_{22}O_8$ (438.4) Ber. C 65.75 H 5.06 Gef. C 64.53 H 5.71

Tetrahydrodibenzo[fg,mn]octalen 9: 500 mg (1.1 mmol) **27** in 25 ml absol. Pyridin werden unter Argon-Atmosphäre in einer Apparatur mit angeschlossenem Blasenähler auf 65–70°C erwärmt. Bei dieser Temperatur gibt man 1.50 g (3.4 mmol) Blei(IV)-acetat in einer Portion zu der Lösung, worauf sich ein voluminöser Niederschlag bildet, der sich nach ca. 1–2 min wieder auflöst. Gleichzeitig setzt eine moderate Gasentwicklung (CO_2) ein, die nach ca. 20 min beendet ist. Die mittlerweile braun gefärbte Reaktionsmischung wird noch 15 min bei 70°C gerührt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur in 300 ml 2 N Salpetersäure gegossen. Man extrahiert die gebildete Suspension dreimal mit Dichlormethan und wäscht die vereinigten organischen Phasen nacheinander mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene braune Rückstand wird mit Hexan als Laufmittel durch eine kurze Al_2O_3 -Säule filtriert. Nach Verdampfen des Laufmittels fällt ein farbloses, kristallines Produkt an, das aus Ethanol umkristallisiert wird. Man erhält 68.0 mg (23%) des Decarboxylierungs-Produkts **9** als sehr feine farblose Kristallnadeln (Schmp. 204°C). — 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 20°C): δ = 7.30, 7.06 (AB₂-System, 6H, 4-, 4'-H, 3-, 3'-, 5-, 5'-H); 5.82 (m, 4H, 8-, 8'-, 10-, 10'-H); 3.10, 2.90 [AB-System, J_{AB} = 14.3 Hz, 8H, 7-, 7'-, 9-, 9'-H (eq. bzw. ax.)]. — ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 20°C): δ = 140.3, 136.1 (C-1, -1', C-2, -2', -6, -6'); 129.5, 126.9 (C-3, -3', -5, -5', C-4, -4'); 128.9 (C-8, -8', -10, -10'); 33.7 (C-7, -7', -9, -9'). — MS (70 eV): m/z (%) = 258 (100) [M^+], 229 (50), 215 (42), 202 (60).

$C_{20}H_{18}$ Ber. 258.1409 Gef. 258.1435 (MS)

Dibenzo[fg,mn]octalen (8). — a) **Baseninduzierte Isomerisierung von 9:** Eine Lösung von 150 mg (0.58 mmol) **9** und 320 mg (2.86 mmol) frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butoxid in 15 ml absol. THF wird unter Argon-Atmosphäre 5 d zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur versetzt man die Reaktionsmischung mit 1 ml Wasser und dampft im Vakuum bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit 20 ml Wasser und 20 ml Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase in einem Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Lösung noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und gründlichem Trocknen erhält man 150 mg (100%) eines kristallinen, farblosen Produkts, das der NMR-spektroskopischen Analyse zufolge ein Gemisch der isomeren Kohlenwasserstoffe **9a** bzw. **9b** (72%) und **9c** (28%) darstellt.

b) **NBS-Bromierung von 9a und 9b:** Eine Lösung von 148 mg (0.57 mmol) des nach a) dargestellten Isomerisierungsprodukts in 8 ml absol. Tetrachlormethan wird zusammen mit 205 mg (1.15 mmol) NBS unter Argon auf 80°C erhitzt. Bei dieser Temperatur gibt man ca. 2–3 mg AIBN zu der Reaktionsmischung. Da nach 1stdg. Rühren bei 80°C noch keinerlei Umsetzung festgestellt werden kann, wird die Mischung 15 min mit einer 500-W-Photolampe bestrahlt, worauf der vollständige Ablauf der Kettenreaktion am Aufschwimmen des gebildeten Succinimids auf der Reaktionslösung zu erkennen ist. Die Lösung wird filtriert und anschließend im Vakuum eingedampft. Nach eintägigem Trocknen des erhaltenen

Rückstands bei 80°C im Ölpumpenvakuum erhält man 205 mg (86%) eines öligen Produkts, das laut NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen im wesentlichen aus diastereomeren Dibromiden des Typs **29a** und **29b** zusammengesetzt ist und das ohne weitere Reinigung in die folgende Synthesestufe eingesetzt wird.

c) *Dehydrobromierung von 29a und 29b*: Zu einer Lösung von 205 mg (0.49 mmol) des nach b) erhaltenen Bromierungs-Produkts in 3 ml absol. THF tropft man bei 0°C unter Argon eine Lösung von 200 mg (1.78 mmol) frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butoxid in 5 ml absol. THF, wobei sich die Lösung braun färbt und langsam durch einen Niederschlag von Kaliumbromid getrübt wird. Die Mischung wird zur Vervollständigung der Dehydrobromierung noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend versetzt man die Suspension mit 2 ml Wasser und dampft im Vakuum bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit 10 ml Wasser und 20 ml Dichlormethan aufgenommen, die Phasen werden getrennt, und die wäßrige Lösung wird noch zweimal mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Man trocknet die vereinigten organischen Extrakte mit Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der so erhaltene Rückstand wird mit Hexan als Laufmittel durch eine zur Hälfte mit Al₂O₃ gefüllte Pasteur-Pipette filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und gründlichem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man 61 mg (49%) einheitlicher, farbloser Kristallnadeln des Dibenzo[*fg,mn*]octalens **8**. Die Gesamtausbeute der Synthesestufen a), b) und c) beträgt 40% (bezogen auf das symmetrische Dien 9).

Eine analysenreine Probe des Produkts kann durch Umkristallisation aus Hexan oder Ethanol erhalten werden, wobei die Ausbeute allerdings auf etwa die Hälfte zurückgeht (Schmp. 188°C). — ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, 20°C): δ = 7.23, 6.96 (AB₂-System, 6H, 4-, 4'-H, 3-, 3'-, 5-, 5'-H); 6.64, 6.00 (AA'BB'-System, 4H, 7-, 7'-, 9-, 9'-H, 8-, 8'-, 10-, 10'-H). — ¹³C-NMR (50 MHz [D₆]THF, 20°C): δ = 140.9 (C-1, -1'); 139.7 (C-2, -2', -6, -6'); 133.8 (C-7, -7', -9, -9'); 130.7 (C-8, -8', -10, -10'); 127.2 (C-3, -3', -5, -5'); 126.1 (C-4, -4'). — MS (70 eV): *m/z* = 254 (34) [M⁺], 253 (100) [M⁺ - H], 252 (57) [M⁺ - 2H].

C₂₀H₁₄ Ber. 254.10955 Gef. 254.10955 (MS)

Octahydrodibenzo[fg,mn]octalen 10: Eine entgaste Lösung von 129 mg (0.51 mmol) **9** in 10 ml Essigester wird unter Zusatz von 30 mg Pd-Aktivkohle-Katalysator in einer für Mikroansätze konstruierten Hydrier-Apparatur bei Raumtemperatur bis zur beendeten Wasserstoff-Aufnahme hydriert. Das nach Abfiltrieren des Katalysators und Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Produkt wird aus CH₃OH umkristallisiert. Man erhält 106 mg (81%) farblose Kristalle des Kohlenwasserstoffs **10** (Schmp. 123°C). — ¹H-NMR (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 120°C): δ = 7.31, 7.15 (AB₂-System, 6H, 4-, 4'-H; 3-, 3'-, 5-, 5'-H); 2.69, 2.05 [2 m, 8H, 7-, 7'-, 9-, 9'-H (eq. bzw. ax.)]; 2.15, 1.56 [2 m, 8H, 8-, 8'-, 10-, 10'-H (eq. bzw. ax.)]. — ¹³C-NMR (75 MHz, C₂D₂Cl₄, 20°C): δ = 142.9, 137.3 (C-1, -1', C-2, -2', -6, -6'); 128.2, 126.7 (C-3, -3', -5, -5'); 32.8 (C-7, -7', -9, -9'); 30.2 (C-8, -8', -10, -10'). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 262 (89) [M⁺], 233 (27), 219 (77), 205 (63), 191 (100), 178 (42), 165 (35).

C₂₀H₂₂ Ber. 262.1722 Gef. 262.1733 (MS)

Isopropyl-dibenzo-bicyclo[4.2.0]octa-dien-dicarbonsäureanhydrid 22a: Eine Mischung von 5.3 g (29.8 mmol) Phenanthren, 5.5 g (47.4 mmol) Isopropylmaleinsäureanhydrid⁹⁾ und 0.63 g (3.00 mmol) Benzil (als Sensibilisator) in 500 ml entgastem Hexan wird in einer Photolyseapparatur (Pyrex-Innenschacht) 100 h mit einer 125-W-Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Während dieser Zeit muß der Innenteil der Photolyseapparatur etwa alle 10 h mit Aceton von po-

lymeren Nebenprodukten freigespült werden. Gegen Ende der Reaktionszeit (etwa 70–80 h) beginnt sich das reine kristalline Photoaddukt **22a** abzuscheiden. Nach Einengen der Hexan-Lösung auf das halbe Volumen und Stehenlassen bei 20°C erhält man insgesamt 4.85 g (51%) **22a** (Schmp. 145–146°C). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 20°C): δ = 7.90, 7.29 (2 m, 8H, arom. H); 4.34, 4.13 (AB-System, 2H, 1-, 6-H); 3.25 (d, 1H, 8-H); 1.95 [m, 1H, CH(CH₃)₂]; 0.78, 0.60 [2 d, 6H, CH(CH₃)₂]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 318 (2) [M⁺], 178 (100) [Retro-Diels-Alder-Addukt].

C₂₁H₁₂O₃ Ber. 318.1256 Gef. 318.1271 (MS)

Isopropyl-dibenzo-bicyclo[4.2.0]octa-dien-dicarbonsäure 23a: 6.70 g (21.1 mmol) **22a** werden mit 11.2 g (0.20 mol) KOH in 100 ml eines Ethanol/Wasser-Gemisches (2:1) 2 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur dampft man die Hauptmenge des Alkohols im Vakuum ab, löst den Rückstand in 500 ml Wasser und erhitzt kurz zum Sieden. Die heiße Lösung wird filtriert und das auf 0°C abgekühlte Filtrat mit halbkonz. Salzsäure neutralisiert. Das ausgefällte Rohprodukt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und anschließend im Vakuumexsikkator über P₄O₁₀ getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Aceton erhält man 4.75 g (71%) der feinkristallinen, farblosen Dicarbonsäure **23a** (Schmp. 207–209°C). — ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]Aceton, 20°C): δ = 7.98, 7.45, 7.30 (3 m, 8H, arom. H); 4.72, 3.85 (AB-System, 2H, 1-H, 6-H); 3.25 (d, 1H, 8-H); 1.97 [m, 1H, CH(CH₃)₂]; 0.80, 0.45 [2 d, 6H, CH(CH₃)₂].

Isopropyl-dibenzo-bicyclo[4.2.0]octa-trien 24a: Eine Mischung von 4.4 g (13.1 mmol) **23a**, 6.2 g (14.0 mmol) Blei(IV)-acetat sowie 2.1 g (26.0 mmol) Pyridin in 100 ml absol. Benzol wird unter Argon-Atmosphäre bis zur beendeten CO₂-Entwicklung (ca. 4 h) bei 80°C gerührt. Nach der Umsetzung wird filtriert und der anorganische Niederschlag zweimal mit Benzol gewaschen. Die vereinigten organischen Lösungen werden nacheinander mit verd. Salzsäure, Wasser, 10proz. Na₂CO₃-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das ölige Rohprodukt wird mit Hexan/Benzol (4:1) durch Al₂O₃ (neutral, Akt. II–III) filtriert. Nach Entfernen des Laufmittels im Vakuum und Umkristallisation aus Ethanol erhält man 2.1 g (67%) **24a** als farblose Kristallnadeln (Schmp. 59°C). — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 20°C): δ = 8.01, 7.31 (2 m, 8H, arom. H); 5.87 (s, 1H, 8-H); 4.30, 4.14 (AB-System, 2H, 1-H, 6-H); 2.25 [m, 1H, CH(CH₃)₂]; 1.18, 0.97 [2 d, 6H, CH(CH₃)₂]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 246 (18) [M⁺], 215 (4), 203 (12) [M⁺ - iPr], 178 (100) [M⁺ - iPr-Acetylen].

C₁₉H₁₈ Ber. 246.1409 Gef. 246.1410 (MS)

Isopropyl-dibenzo[a,c]cyclooctatetraen 2b: Eine sorgfältig im Hochvakuum entgaste Lösung von 200 mg (0.81 mmol) **24a** in 3 ml Mesitylen wird in eine dickwandige Glasampulle gefüllt und diese bei 10⁻³ mbar zugeschmolzen. Die Ampulle wird in einem zylindrischen Stahlgefäß verschlossen und der Inhalt mittels eines elektrischen Heizmantels 20 min bei 365–370°C thermolysiert. Analytischen Gaschromatogrammen zufolge besteht das erhaltene Reaktionsgemisch aus **24a** (40%), **2b** (35%) und Phenanthren (20%). Zur Aufarbeitung werden die Rohprodukte aus mehreren Ansätzen zunächst an Al₂O₃ (neutral, Akt. II–III, 100 × 2 cm, Hexan) und anschließend an Kieselgel (150 × 2 cm, Hexan) chromatographiert. Die abschließende Reinigung der produktthaltigen Fraktionen erfolgt durch eine präparative gaschromatographische Trennung (Carbowax, 1 m, 170°C Säulentemperatur). Man erhält auf diese Weise aus insgesamt 1.9 g (7.7 mmol) des Ausgangsmaterials 65 mg (3.4%) der reinen Zielverbindung **2b** als farbloses Öl. — ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 20°C): δ = 7.20 (m, 8H, arom. H); 6.68, 6.07 (AB-System, 2H, 7', 8'-H); 6.37 (s, 1H, 7-H); 2.39 [m,

1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 1.02, 0.98 [2 m, 6 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. — ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 148.5, 142.4, 142.3, 139.4, 139.2 (C-1, C-1', C-6, C-6', C-8); 132.6, 131.4, 130.4, 130.2, 128.3, 127.7, 126.9, 126.7, 126.65, 126.6, 124.6 (C-2, C-2', C-3, C-3', C-4, C-4', C-5, C-5', C-7, C-7', C-8'); 35.2 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 21.7, 21.2 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 246 (10) [M^+], 231 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 210 (12), 202 (100) [$\text{M}^+ - i\text{Pr}$].

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}$ Ber. 246.1409 Gef. 246.1413 (MS)

Dimethyl-isopropyl-dibenzo-bicyclo[4.2.0]octa-dien-dicarbon-säureanhydrid 22b: In Analogie zur Darstellung des Photoaddukts **22a** wird eine Lösung von 3.5 g (17.0 mmol) 4,5-Dimethylphenanthren⁶, 2.8 g (20.0 mmol) Isopropylmaleinsäureanhydrid⁵ und 0.4 g (2.20 mmol) Benzil in 500 ml Hexan 80 h in einer Photolyseapparatur bestrahlt. Nach Einengen der Lösung auf 100 ml und dreitägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur erhält man 1.5–1.8 g (25–30%) eines farblosen, kristallinen *endo/exo*-Diastereomeren-gemischs des Photoaddukts **22b** (Schmp. 169–170 °C). — ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.23–6.92 (m, 6H, arom. H); 4.34–3.43 [2 AMX-Systeme, 3H, 1-, 6-, 8-H (*endo/exo*)]; 2.40, 2.25 [2 m, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (*endo/exo*)]; 2.28, 2.18 (2 s, 6H, Aryl- CH_3); 1.33, 1.19, 1.12, 0.95 [4 d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (*endo/exo*)]. — MS (70 eV): m/z (%) = 346 (1.5) [M^+], 206 (100) [Retro-Diels-Alder-Addukt], 191 (68) [Retro-Diels-Alder-Addukt - CH_3].

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_3$ Ber. 346.1569 Gef. 346.1580 (MS)

Dimethyl-isopropyl-dibenzo-bicyclo[4.2.0]octa-dien-dicarbon-säure 23b: Wie bei der Darstellung der Dicarbonsäure **23a** beschrieben, werden 3.2 g (9.2 mmol) des Photoaddukts **22b** mit 3.4 g (60 mmol) KOH in 100 ml wässrigem Ethanol unter Rückfluß hydrolysiert. Die Reinigung der nach der Neutralisation anfallenden rohen Dicarbonsäure erfolgt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Essigester/Hexan (1:15). Man erhält 1.8 g (54%) **23b** als sehr feine, farblose Kristallnadeln (Schmp. 173–175 °C). — ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 20 °C): δ = 7.21–7.11 (m, 6H, arom. H); 4.04, 3.74, 3.70 (AMX-System, 3H, 1-, 6-, 8-H); 2.28 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 2.22, 2.14 (2 s, 6H, Aryl- CH_3); 1.05, 0.91 [2 d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$].

Dimethyl-isopropyl-dibenzo-bicyclo[4.2.0]octa-trien 24b: Eine Mischung von 1.80 g (4.7 mmol) **23b**, 2.20 g (5.0 mmol) Blei(IV)-acetat und 0.80 g (10 mmol) Pyridin in 50 ml absol. Benzol wird unter Inertgasatmosphäre bis zur beendeten CO_2 -Entwicklung zum Rückfluß erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung (s. Darstellung von **24a**) und Chromatographie an Al_2O_3 (Akt. II–III, 40 × 1.5 cm, Hexan) erhält man 0.18 g (14%) des Decarboxylierungs-Produkts als öliges, farbloses Diastereomeren-gemisch. — ^1H -NMR (60 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.07 (m, 6H, arom. H); 5.71 (s, 1H, 8-H); 4.30–3.92 (m, 2H, 1-, 6-H); 2.25 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 2.23, 2.19 (2 s, 6H, Aryl- CH_3); 1.14–0.73 [4 d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 274 (2) [M^+], 206 (95) [$\text{M}^+ - i\text{Pr}$ -Acetylen], 191 (100) [$\text{M}^+ - i\text{Pr}$ -Acetylen - CH_3].

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}$ Ber. 274.1722 Gef. 274.1755 (MS)

Dimethyl-isopropyl-dibenzo[a,c]cyclooctatetraen 2c: In Analogie zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs **2b** werden 60 mg (0.22 mmol) **24b** in 2 ml Mesitylen in einer unter Vakuum zugeschmolzenen Glasampulle 20 min bei 350 °C thermolysiert. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum und Filtration durch Al_2O_3 (neutral, Akt. II–III, Hexan) erhaltene Rohprodukt ist der NMR-spektroskopischen Analyse zufolge aus 50% **2c**, 10% **24b** und 40% **20b** zusammengesetzt.

Zur Abtrennung der Zielverbindung **2c** wird das aus insgesamt 180 mg (0.66 mmol) **24b** erhaltene Thermolysegemisch dreimal an Kieselgel (200 × 1.5 cm, Hexan) chromatographiert. Aus den so

erhaltenen einheitlichen Produktfraktionen erhält man nach gründlichem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum 28 mg (15%) **2c** als farbloses Öl (laut analytischem GC-Test zu 97% rein). Kristallisationsversuche führen nicht zum Erfolg. — ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.23–6.87 (m, 6H, arom. H); 6.77, 5.91 (AB-System, 2H, 7', 8'-H); 6.46 (s, 1H, 7-H); 2.28 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 1.87 (s, 6H, Aryl- CH_3); 0.91, 0.85 [2 d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. — ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 147.9, 140.0 (2 s), 139.4, 138.4, 135.9, 135.6 (C-1, C-1', C-2, C-2', C-6, C-6', C-8); 133.1, 130.7, 128.2, 128.0, 126.0, 125.8, 125.4, 125.1, 124.9 (C-3, C-3', C-4, C-4', C-5, C-5', C-7, C-7', C-8'); 35.2 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 21.7, 21.2 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 19.8 (2 s) (Aryl- CH_3). — MS (70 eV): m/z (%) = 274 (3) [M^+], 259 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 231 (100) [$\text{M}^+ - i\text{Pr}$], 217 (41), 202 (22), 189 (15).

Epoxy-tetrahydroisopropyltribenzo[a,c,e]cyclooctatetraen 32b: Eine Lösung von 0.45 g (1.24 mmol) **30** in 15 ml trockenem Ether wird unter Argon bei Raumtemperatur innerhalb von 10 min zu einer gerührten Suspension von 1.10 g (10.0 mmol) frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butoxid in 5 ml Ether und 18.2 g (165 mmol) **31b**¹⁰ getropft. Nach 48stdg. Rühren bei Raumtemperatur hydrolysiert man die Reaktionsmischung mit 30 ml Wasser und extrahiert die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether. Nach Waschen der organischen Extrakte mit 30 ml Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat wird zunächst der Ether und anschließend das überschüssige Isopropylfuran über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Die weitere Aufarbeitung des dabei anfallenden hellbraunen Öls erfolgt durch „Flash“-Chromatographie an Kieselgel [30 × 3 cm, $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ (8:1)]. Als Hauptprodukt erhält man nach Entfernen von Lösungsmittelresten bei 0.02 mbar 0.31 g (79%) **32b** als hellgelbes Öl (Diastereomeren-gemisch aus *endo*- und *exo*-Addukt), dessen Kristallisation nicht gelingt. — ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.30–6.75 [m, 9H, arom. H, 7-H (*endo/exo*)]; 6.63, 6.41 [2 AB-Systeme, 2H, 13-, 14-H (*endo/exo*)]; 5.52, 5.37, 5.34, 5.31 [4 s, 2H, 5-, 8-H (*endo/exo*)]; 2.80, 2.66 [2 m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (*endo/exo*)]; 1.32, 1.22, 1.03, 0.88 [4 d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (*endo/exo*)]. — MS (70 eV): m/z (%) = 312 (25) [M^+], 269 (17) [$\text{M}^+ - i\text{Pr}$], 241 (24), 215 (34), 202 (100) [Retro-Diels-Alder-Addukt].

Isopropyltribenzo[a,c,e]cyclooctatetraen 3c: 25 ml trockenes THF werden unter Rühren vorsichtig zu 0.50 ml (4.30 mmol) Titan(IV)-chlorid getropft. Zu der gebildeten gelben Suspension gibt man in kleinen Portionen 60.0 mg (1.58 mmol) LiAlH_4 . Nach Zugabe von 60 mg (0.60 mmol) Triethylamin wird die Mischung 5 min unter Rückfluß erhitzt, auf 20 °C abgekühlt und anschließend eine Lösung von 190 mg (0.61 mmol) **32b** in 15 ml THF zugetropft. Die Reaktionsmischung wird nach 24stdg. Rühren bei Raumtemperatur in 70 ml 20proz. K_2CO_3 -Lösung gegossen und dreimal mit je 70 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Waschen der organischen Phasen mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt als Rückstand ein hellbraunes Öl, dessen weitere Reinigung durch „Flash“-Chromatographie [Kieselgel, Petrolether/Essigester (50:1)] 125 mg eines hellbraunen Öls liefert, aus dem man nach Auflösen in heißem Ethanol und mehrtägigem Aufbewahren bei –20 °C 95.0 mg (69%) **3c** erhält (Schmp. 74–75 °C). — ^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 20 °C): δ = 7.3–7.0 (m, 11H, arom. H); 6.79 (s, 2H, 9-, 10-H); 2.98 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 1.30 [2 d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. — ^{13}C -NMR (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 20 °C): δ = 147.8, 142.5, 142.1, 142.0, 139.6, 137.4, 133.0, 130.6, 130.3, 128.6, 128.0, 127.3, 126.9, 126.8, 125.5 (arom. C, olef. C); 33.9 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 24.3 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 296 (13) [M^+], 253 (100) [$\text{M}^+ - i\text{Pr}$].

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}$ (296.4) Ber. C 93.20 H 6.80 Gef. C 93.28 H 7.00

Epoxy-tetrahydro-methyltribenzo[a,c,e]cyclooctatetraen 32a: Unter Argon-Atmosphäre wird eine Lösung von 80.0 mg (0.22

mmol) **30** in 5 ml trockenem Ether bei 20°C zu einer gerührten Suspension von 150 mg (1.34 mg) Kalium-*tert*-butoxid in 14.0 g (171 mmol) **31a**⁹⁾ getropft. Nach 48 h wird mit 30 ml Wasser hydrolysiert und die Mischung dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Man wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert nacheinander den Ether und das Methylfuran über eine Vigreux-Kolonnen ab. Das verbleibende Rohmaterial wird durch „Flash“-Chromatographie an Kieselgel [30 × 1 cm, Petrolether/Essigester (20:1)] aufgearbeitet. Man erhält auf diese Weise 17 mg (27%) **32a** als farbloses Öl, das sich als *endo/exo*-Diastereomergemisch erweist. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20°C): δ = 7.30–6.70 [m, 9H, arom. H, 7-H (*endo/exo*)]; 6.62, 6.43 [2 AB-Systeme, 2H, 13-, 14-H (*endo/exo*)]; 5.52, 5.28, 5.18 [3 s, 2H, 5-, 8-H (*endo/exo*)]; 2.25, 1.95 [2 s, 3H, CH₃ (*endo/exo*)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 284 (25) [M⁺], 256 (100) [M⁺ – CO], 241 (19), 239 (20), 215 (37), 202 (82) [Retro-Diels-Alder-Addukt].

Methyltribenzof[a,c,e]cyclooctatetraen 3b: Eine Lösung von 35 mg (0.12 mmol) **32a** in 5 ml THF wird unter Argon zu einer Mischung aus 0.1 ml (0.86 mmol) Titan(IV)-chlorid, 5 ml THF, 12 mg (0.32 mmol) LiAlH₄ und 0.03 ml (0.23 mmol) Triethylamin gegeben und 3 h bei 20°C gerührt. Anschließend gießt man die Mischung in 30 ml 20proz. K₂CO₃-Lösung und extrahiert dreimal mit je 30 ml Dichlormethan. Nach Waschen der organischen Phasen mit 20 ml Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein hellgelbes Öl, das durch eine kurze Kieselgel-Säule [Petrolether/Essigester (20:1)] filtriert wird. Durch Umkristallisation des nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstands aus Ethanol erhält man 14 mg (42%) **3b** als farblose Kristalle (Schmp. 101–102°C). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 20°C): δ = 7.3–6.9 (m, 11 H, arom. H); 6.77 (s, 2H, 9-, 10-H); 2.40 (s, 3H, CH₃). — ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 20°C): δ = 142.1, 141.8, 141.7, 139.4, 137.3, 137.2, 136.8, 132.8, 132.7, 130.7, 130.0, 129.9, 128.0, 127.5, 127.0, 126.7, 126.6 (arom. C, olef. C); 21.0 (CH₃). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 268 (72) [M⁺], 253 (100) [M⁺ – CH₃].

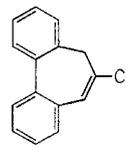
C₂₁H₁₆ (268.4) Ber. C 93.99 H 6.01 Gef. C 93.90 H 6.19

Dichlor-dibenzo-bicyclo[4.1.0]hepta-dien 38: Eine gerührte Mischung von 17.8 g (0.1 mol) **37** und 228 mg (0.1 mmol) Benzyltrimethylammoniumchlorid (anstelle von Cetyltrimethylammoniumchlorid) in 24 ml CHCl₃ wird bei 50°C mit einer Lösung von 30 g NaOH in 60 ml H₂O entsprechend Lit.¹³⁾ umgesetzt; Ausb. 10.9 g (77%, Lit.¹³⁾ 79%, jeweils bezogen auf umgesetztes **37**) **38**.

Dibenzo[a,c]cycloheptatrien (15): Eine Lösung von 7.5 g (28.8 mmol) **38** in 50 ml Benzol wird in einer unter Sauerstoff-Ausschluss zugeschmolzenen Glasampulle 6 h bei 160°C thermolysiert. Dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan) wird sichergestellt, daß sich **38** vollständig umgesetzt hat. Nach Filtration durch Kieselgel wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der aus **39** bestehende kristalline Rückstand wird ohne weitere Reinigung zur Reduktion verwendet; Ausb. 7.5 g (100%).

Zu einer gerührten Mischung von 4.0 g (0.11 mol) LiAlH₄ und 100 ml wasserfreiem Ether tropft man unter Argon eine Lösung von 7.0 g (26.8 mmol) **39** in 100 ml wasserfreiem Ether und rührt 15 h bei Raumtemperatur und 5 h in der Siedehitze unter Rückfluß. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird durch tropfenweise Zugabe von 5 ml H₂O, 3 ml 20proz. NaOH und 14 ml H₂O hydrolysiert. Nach 1stdg. Rühren wird der Niederschlag abfiltriert und extrahiert (Soxhlet). Filtrat und Extrakt werden vereinigt und nach Trocknen mit MgSO₄ im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum eingengt. Der feste Rückstand wird an Kieselgel mit Cy-

clohexan als Laufmittel chromatographiert; Ausb. 5.8 g (95%) eines 95:5-Gemisches von *Chlordibenzo[a,c]cycloheptatrien 48* und **15**, das ohne weitere Trennung in die nächste Stufe eingesetzt wird. Zur Identifizierung wurde eine geringe Menge des Gemisches säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan aufgetrennt: 1. Fraktion **15**, 2. Fraktion **48** (Schmp. 144°C). — ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.50 (m, 8H, arom. H); 6.73 (s, 1H, 5-H); 3.45 (s, 2H, 7,7-H₂). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 227 (6) [M⁺], 191 (100) [M⁺ – HCl].



48

Die mit 4.3 g (0.11 mol) LiAlH₄ versetzte, gerührte Mischung von 4.3 g (18.9 mmol) **48** in 50 ml wasserfreiem THF wird 48 h unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan) verfolgt. Nach der bei der Herstellung von **48** beschriebenen Aufarbeitung (s.o.) wird der ölige Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert; Ausb. 2.8 g (77%) **15**, Sdp. 165°C/10 Torr. Die spektroskopischen Daten von **15** stimmen mit den in Lit.¹²⁾ angegebenen überein.

Dibenzo[a,c]cycloheptadien (16): Die mit ca. 30 mg Palladium/Aktivkohle (10% Pd) versetzte, gerührte Mischung von 1 g (5.2 mmol) **15** in 5 ml CH₃OH wird bei Raumtemperatur so lange hydriert, bis **15** dünnschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar ist. Nach Filtration des Katalysators wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dabei fällt **16** als farblose Kristalle (Schmp. 40°C) in quantitativer Ausb. aus. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den in Lit.¹⁴⁾ angegebenen überein.

Dihydrodibenzo[ef,kl]heptalene 17 und 18: Eine Lösung von 2.00 g (5.43 mmol) **41**¹⁵⁾ in 12 ml Benzol wird entsprechend der bei der Herstellung von **39** (s. Darstellung von **15**) angegebenen Vorschrift 24 h auf 170°C bis zum vollständigen Umsatz erhitzt. Das nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in 150 ml wasserfreiem THF gelöst und bei Raumtemperatur unter Argon zu einer gerührten Suspension von 8.30 g (0.22 mol) LiAlH₄ in 50 ml wasserfreiem THF getropft. Die Mischung wird 5 d unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan) kein Ausgangsmaterial mehr nachweisbar ist. Nach der bei der Herstellung von **48** (s. Darstellung von **15**) beschriebenen Aufarbeitung wird die gelbbraune, etherische Phase mit Aktivkohle versetzt, 1 h gerührt, von der Aktivkohle abfiltriert und im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum eingengt; Ausb. 0.94 g (75%) eines blaßgelben, kristallinen 1:1.6-Gemisches von **17** und **18**, das sich mit Hilfe von Mitteldruckchromatographie an Polygosil (60–2540 NH₂, 25–40 µm, Macherey & Nagel, 25 cm × 17 mm) mit Hexan als Laufmittel trennen läßt. 1. Fraktion: 0.30 g (24%) **17** (Schmp. 78°C); 2. Fraktion: 0.48 g (38%) **18** (Schmp. 69°C). Die strukturelle Unterscheidung von **17** und **18** beruht auf den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren. In Übereinstimmung mit den Symmetrie-Eigenschaften dieser beiden Verbindungen findet man für die 6 quarternären und 10 tertiären C-Atome von **17** 4 + 6 = 10 Signale und für die von **18** nur 3 + 5 = 8 Signale.

17: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹, 3030, 2980 (C–H); 1590 (C=C). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.65 (ddd, 2H, 7,9-H₂, ²J = 12.7 Hz, ³J = 5.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz); 3.10 (ddd, 2H, 7,9-H₂, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.3 Hz); 6.30 (ddd, 2H, 8,10-H₂, ³J_{7,8} = ³J_{9,10} = 9.9 Hz); 6.60 (br. d, 2H, 7,9'-H₂); 7.10 (d, 2H, arom. H);

7.25 (m, 3H, arom. H); 7.45 (m, 1H, arom. H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.7$ (CH_2); 124.5, 125.3, 126.6, 127.7, 129.2, 133.4 (CH); 132.9, 136.0, 137.4, 145.3 (C). — MS (70 eV): m/z (%) = 230 (14) [M^+], 215 (8), 57 (100).

18: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050\text{ cm}^{-1}$, 3030, 2980 (C—H); 1590 (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.80$ (ddd, 2H, $7,9'$ - H_2 , $^2J = 12.7\text{ Hz}$, $^3J = 5.7\text{ Hz}$, $^4J = 2.1\text{ Hz}$); 3.25 (ddd, 2H, $^3J = 8.5\text{ Hz}$, $^4J = 1.3\text{ Hz}$); 6.30 (ddd, $^3J_{7,8} = ^3J_{9,10} = 9.9\text{ Hz}$); 7.15 (m, 4H, arom. H); 7.30 (t, 2H, arom. H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 33.9$ (CH_2); 124.2, 126.5, 126.8, 129.4, 132.9 (CH); 135.0, 137.1, 143.3 (C). — MS (70 eV): m/z (%) = 230 (14) [M^+], 215 (8), 57 (100).

Hexahydrodibenzo[ef,kl]heptalen 19: Die analog zu **15** durchgeführte, katalytische Hydrierung des Gemisches von **17** und **18** liefert in quant. Ausb. **19**⁴⁷⁾ (Schmp. 97°C). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3060\text{ cm}^{-1}$, 3020, 2930, 2855 (C—H). — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.12$, 2.36, 2.53 (3 m, je 4H, 6 CH_2); 7.15 (A_2B -Spektrum, 6H, arom. H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.2$, 33.3 (CH_2); 126.3, 127.2 (CH); 138.9, 139.2 (C). — MS (70 eV): m/z (%) = 234 (100) [M^+], 219 (23), 206 (58).

Enantiomeren-Trennungen: Die Trennung der in Tab. 6 aufgeführten Verbindungen erfolgt jeweils mit Hilfe der HPLC an einer Cellulosetriacetat-Säule (25 × 1 cm, Macherey & Nagel); Laufmittel: 96proz. Ethanol; Durchflußgeschwindigkeit: 0.4–2.0 ml/min. Bei den bei Raumtemperatur thermolabilen Enantiomeren der Verbindungen **7**, **17** und **18** wurden Laufmittel, HPLC-Säule sowie die Vorlagen für die Fraktionen auf 0°C gekühlt.

Tab. 6. Enantiomeren-Trennungen mit Hilfe der HPLC an Triacetylcellulose; Laufmittel: 96proz. Ethanol; Retentionszeiten t_R [min]; Enantiomeren-Überschuß (ee); wenn nicht anders angegeben, ist ee = 100%

Racemat	1. Fraktion	t_R	2. Fraktion	t_R
110 mg 2a	45 mg (+)- 2a	63	40 mg (-)- 2a	167
90 mg 3b ^{a)}	30 mg (-)- 3b	24	25 mg (+)- 3b	29
30 mg 7 ^{b)}	10 mg (+)- 7	25	10 mg (-)- 7	54
10 mg 8 ^{c)}	3 mg (+)- 8	27	3 mg (-)- 8	34
50 mg 9	21 mg (-)- 9	8	19 mg (+)- 9	13
10 mg 10 ^{a)}	5 mg (-)- 10	11	3 mg (+)- 10	13
36 mg 17	10 mg (+)- 17	17	11 mg (-)- 17	51
33 mg 18	10 mg (+)- 18	13	12 mg (-)- 18	84
140 mg 19	68 mg (-)- 19	10	62 mg (+)- 19	13

^{a)} Keine Grundlinien-Trennung, ee wurde nicht bestimmt, sicherlich <100%. — ^{b)} (+)-**7**: ee ≈ 80%; (-)-**7**: ee ≈ 60%. — ^{c)} (+)-**8**: ee ≈ 67%; (-)-**8**: ee ≈ 73%.

Allgemeine Beschreibung der Reduktionsversuche unter NMR-spektroskopischer Kontrolle: Die Darstellung der Dianionsalze von **2b**, **2c**, **3c**, **8** und **11** erfolgt durch Reduktion der Neutralverbindungen mit Alkali-Metallen (K, Li) bei -80°C in zugeschmolzenen NMR-Meßröhrchen, die über eine im oberen Teil angesetzte Reaktionskammer verfügen. Als Lösungsmittel dienen $[\text{D}_8]\text{THF}$ $[\text{D}_6]\text{Dimethylether}$ oder $[\text{D}_{14}]\text{Diglyme}$ (jeweils sorgfältig getrocknet und entgast).

Bei der Verwendung von Kalium als Reduktionsmittel wird das Alkali-Metall unter Hochvakuum über einen Seitenarm in die Reaktionskammer sublimiert, wo es sich als hochaktiver Spiegel niederschlägt.

Zur Reduktion mit Lithium preßt man das Metall in Form mehrerer kurzer Drähte in die Reduktionskammer ein.

Die Lösung kann anschließend durch einfaches Umwenden des NMR-Röhrchens für definierte Zeiten mit der Alkali-Metalloberfläche in Kontakt gebracht und der Fortgang der Reduktion NMR-spektroskopisch verfolgt werden.

NMR-spektroskopische Daten der Reduktionsprodukte: $2\text{b}^{2\ominus}/2\text{Li}^\oplus$: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 7.68$ (m, 3H, 2-, 2'-, 5-H); 7.45 (d, 1H, 5'-H); 6.38 (6.30 (2 t, 2H, 4-, 4'-H); 5.77, 5.70 (2 t, 2H, 3-, 3'-H); 5.57 (s, 1H, 7-H); 5.55, 5.46 (AB-System, 2H, 7'-, 8'-H); 3.02 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.43 [d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]. — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -30°C): $\delta = 138.4$, 135.4, 133.4, 130.5 (C-2, C-2', C-5, C-5'), 119.3, 117.3, 116.8, 116.2, 111.6, 111.2, 109.6 (C-1, C-1', C-4, C-4', C-6, C-6', C-8), 105.8, 105.0 (C-3, C-3'), 89.9 (C-8'), 82.4, 76.4 (C-7, C-7'), 43.9 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 27.0 [$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$].

$2\text{c}^{2\ominus}/2\text{Li}^\oplus$: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 7.42$, 7.21 (2 d, 2H, 5-, 5'-H); 6.30, 6.22 (2 t, 2H, 4-, 4'-H); 5.38, 5.30 (2 d, 2H, 3-, 3'-H); 4.78 (s, 1H, 7-H); 5.12, 4.63 (AB-System, 2H, 7'-, 8'-H); 2.77 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 1.91, 1.89 (2 s, 6H, Aryl- CH_3); 1.33, 1.31 [2 d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$].

$3\text{c}^{2\ominus}/2\text{K}^\oplus$: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}/[\text{D}_6]\text{Dimethylether}$, -80°C): $\delta = 8.13$ (d, 1H, 8-H); 8.06 (d, 1H, 5-H); 7.40 (d, 2H, 4-, 9-H); 7.33 (m, 2H, 1-, 12-H); 6.42 (dd, 1H, 7-H); 6.03 (2 t, 2H, 2-, 11-H); 5.77 (AB-System, 2H, 13-, 14-H); 5.39 (m, 2H, 3-, 10-H); 2.94 [m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$]; 1.38 [d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$].

$8^{2\ominus}/2\text{K}^\oplus$: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -80°C): $\delta = 7.66$ (d, 2H, 5-, 5'-H); 6.36 (dd, 2H, 4-, 4'-H); 5.03 (d, 2H, 3-, 3'-H); 6.17, 5.60 (AA'BB'-System, 4H, 10-, 10'-H, 9-, 9'-H); 6.04, 5.90 (AA'BB'-System, 4H, 7-, 7'-H, 8-, 8'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -50°C): $\delta = 144.3$ (C-2, -2'); 135.2 (C-9, -9'); 133.5 (C-5, -5'); 130.4 (C-10, -10'); 115.3 (C-4, -4'); 114.8 (C-6, -6'); 111.3 (C-1, -1'); 100.0 (C-3, -3'); 96.2 (C-8, -8'); 90.2 (C-7, -7').

$11^{2\ominus}/2\text{Li}^\oplus$: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -60°C): $\delta = 7.58$ (d, 2H, 5-, 5'-H); 7.14 (s, 2H, 9-, 9'-H); 6.43 (t, 2H, 4-, 4'-H); 6.34 (d, 2H, 3-, 3'-H); 6.19, 5.40 (AA'BB'-System, 4H, 8-, 8'-H, 7-, 7'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -20°C): $\delta = 139.5$ (C-2, -2'); 129.6, 129.4 (C-9, -9', C-5, -5'); 118.0 (C-6, -6'); 111.1 (C-4, -4'); 109.5 (C-1, -1'); 106.2 (C-3, -3'); 88.7, 88.4 (C-7, -7', C-8, -8').

Beschreibung der Konformationsumwandlung von **16 durch dynamische $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.** — a) **Meßbedingungen:** Die $^1\text{H-DNMR}$ -Untersuchungen werden an einer Probe von **16** in trockenem, entgastem $[\text{D}_8]\text{THF}$ (in einem unter Hochvakuum zugeschmolzenen NMR-Röhr) bei 14 Temperaturen zwischen -65°C und +20°C durchgeführt (Meßfrequenz: 400 MHz).

Die Ermittlung der genauen Temperatur am Probenort erfolgt anhand der Verschiebungsdifferenz von Hydroxy- und Methyl-Protonen in reinem CH_3OH ⁴⁸⁾ vor und nach jeder Probenmessung. Bei sämtlichen Messungen liegt die ermittelte Temperatur innerhalb einer Schwankungsbreite von 0.2–0.4 K. Mit Hilfe des mittleren Fehlers der Eichkurve ($\pm 0.8\text{ K}$ ⁴⁸⁾) wird für die Unsicherheit in der Temperaturbestimmung ein Wert von $\sigma_T = \pm 1\text{ K}$ angenommen.

b) **Linienformalanalyse:** Die zur Auswertung der DNMR-Spektren erforderlichen spektroskopischen Parameter (chemische Verschiebungen, Kopplungskonstanten) der Siebenring-Protonen in **16** werden durch Simulation der entsprechenden, nicht austauschverbreiterten Tieftemperatur-Teilspektren anhand des PANIC-Programms⁴⁹⁾ ermittelt (Kopplungskonstanten: $^2J_{\text{AB}} = -12.8\text{ Hz}$; $^3J_{\text{AC}} = 3.7\text{ Hz}$; $^3J_{\text{BC}} = 10.0\text{ Hz}$). Anhand von mehreren Messungen im Bereich des langsamen Austauschs kann eine signifikante Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta_{\text{AB}} = \delta(\text{H}_a) - \delta(\text{H}_b)$ festgestellt werden, so daß die Resonanzfrequenzen dieser Kerne bei höherer Temperatur durch lineare Extrapolation aus den Tieftemperaturparametern ermittelt werden.

Die Linienformalanalyse der vom Austausch betroffenen Spektren erfolgt mit Hilfe des DNMR5-Programms^{22b,c)} (s. Abb. 2).

Zur iterativen Berechnung des NMR-Spektrums der aliphatischen Protonen in **16** werden diese als ABC₂-Spinsystem behandelt, da das Molekül bei Temperaturen oberhalb -65 °C einem schnellen Pseudorotationsprozeß unterliegt, durch den es zur effektiven magnetischen Äquivalenz der Kurve H_C und H_C kommt. Zwar führt eine solche Vereinfachung zur Intensitätsverfälschung der Signale von α - und β -ständigen Protonen, jedoch fällt dies nicht ins Gewicht, da sich die Linienformanpassung lediglich über die Resonanzen von H_A und H_B erstreckt und H_C bzw. H_C lediglich als externe Kopplungspartner behandelt werden.

Die Fehler der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten liegen in allen Fällen, die in die spätere Auswertung einbezogen werden, unter 1%.

c) *Ermittlung der Aktivierungsparameter*: Die in den Linienformanalysen für eine Reihe von Meßtemperaturen berechneten Geschwindigkeitskonstanten werden nach der Eyring-Beziehung ($\Rightarrow \Delta H^\ddagger; \Delta S^\ddagger; \Delta G^\ddagger$) sowie der Arrhenius-Gleichung ($\Rightarrow E_A, \ln A$) ausgewertet.

Es werden nur solche Geschwindigkeitskonstanten in die Auswertung einbezogen, die aus Spektren stammen, in denen die austauschbedingte Linienverbreiterung mindestens das vierfache der natürlichen Halbwertsbreite beträgt (**16**: 12 Werte zwischen -42,8 und 21,1 °C).

Die Berechnung der Fehlergrenzen der Aktivierungsparameter erfolgt nach Heizer und Oth⁵⁰.

*Röntgenstrukturanalysen von 8 und 11*⁵¹: Die Bestimmungen der Gitterkonstanten und Messungen der Reflexintensitäten erfolgt mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Mo-K _{α} -Strahlung und Graphit-Monochromator. Die Strukturen werden mit Direkten Methoden gelöst und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate – die C-Atome anisotrop, die H-Atome isotrop – verfeinert. Alle Strukturberechnungen werden mit Hilfe des SDP-Programmsystems der Firma Enraf-Nonius durchgeführt.

8: C₂₀H₁₄, $M = 254,3$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 8,606(1)$, $b = 16,522(4)$, $c = 10,079(2)$ Å; $\beta = 105,76(2)^\circ$; $V = 1379,34$ Å³; $Z = 4$; $d_{\text{ber.}} = 1,225$ g/cm³; $\mu(\text{Mo-K}_{\alpha}) = 0,64$ cm⁻¹. – Strukturverfeinerung: Von 2419 symmetrie-unabhängigen Reflexen ($\Theta_{\text{max}} = 27^\circ$) werden 859 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ zur Strukturbeziehung verwendet. Die Verfeinerung von 237 Parametern führt

Tab. 7. Positionsparameter der Atome in der Kristallstruktur von **8** mit den jeweiligen isotropen B -Werten

Atom	x	y	z	B(Å ²)
C-1	0.6033(4)	0.2760(3)	0.5792(4)	3.1(1)
C-2	0.6247(5)	0.3514(3)	0.6446(4)	3.4(1)
C-3	0.5016(6)	0.4087(3)	0.6114(5)	4.7(1)
C-4	0.3595(6)	0.3933(3)	0.5129(5)	5.2(1)
C-5	0.3381(5)	0.3198(3)	0.4492(4)	4.7(1)
C-6	0.4557(5)	0.2594(3)	0.4831(4)	3.4(1)
C-7	0.4169(5)	0.1804(3)	0.4118(5)	4.9(1)
C-8	0.4003(5)	0.1102(3)	0.4727(5)	5.4(1)
C-9	0.7744(6)	0.3741(3)	0.7504(5)	4.5(1)
C-10	0.9143(6)	0.3886(3)	0.7251(5)	5.2(1)
C-1'	0.7369(4)	0.2147(2)	0.6108(4)	2.9(1)
C-2'	0.8823(4)	0.2301(3)	0.5776(4)	3.3(1)
C-3'	1.0022(5)	0.1710(3)	0.6025(4)	4.1(1)
C-4'	0.9833(5)	0.0990(3)	0.6637(5)	4.5(1)
C-5'	0.8434(5)	0.0840(3)	0.6985(4)	3.9(1)
C-6'	0.7177(5)	0.1399(3)	0.6723(4)	3.2(1)
C-7'	0.5698(5)	0.1176(3)	0.7120(5)	4.1(1)
C-8'	0.4301(5)	0.1011(3)	0.6209(5)	4.6(1)
C-9'	0.9192(5)	0.3081(3)	0.5199(5)	4.3(1)
C-10'	0.9418(5)	0.3765(3)	0.5895(5)	5.3(1)

zu $R = 0,043$ und $R_w = 0,044$. Positionsparameter und isotrope B -Werte: Tab. 7.

11: C₁₈H₁₂; $M = 228,30$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 8,822(1)$, $b = 10,837(2)$, $c = 112,819(2)$ Å; $\beta = 101,80(2)^\circ$; $V = 1199,65$ Å³; $Z = 4$; $d_{\text{ber.}} = 1,264$ g/cm³; $\mu(\text{Mo-K}_{\alpha}) = 0,67$ cm⁻¹. – Strukturverfeinerung: Von 2611 symmetrie-unabhängigen Reflexen ($\Theta_{\text{max}} = 27^\circ$) werden 1767 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ zur Strukturbeziehung verwendet. Die Verfeinerung von 211 Parametern führt zu $R = 0,044$ und $R_w = 0,046$. Positionsparameter und isotrope B -Werte: Tab. 8.

Tab. 8. Positionsparameter der Atome in der Kristallstruktur von **11** mit den jeweiligen isotropen B -Werten

Atom	x	y	z	B(Å ²)
C-1	0.1241(2)	0.3791(1)	0.1327(1)	3.24(3)
C-2	0.1294(2)	0.3596(1)	0.0234(1)	4.11(4)
C-3	0.0038(2)	0.3239(2)	-0.0495(1)	5.23(4)
C-4	0.1375(2)	0.2989(2)	-0.0173(2)	5.64(5)
C-5	0.1382(2)	0.3000(2)	0.0915(1)	4.55(4)
C-6	0.0104(2)	0.3378(1)	0.1669(1)	3.51(3)
C-7	0.0205(2)	0.3091(2)	0.2792(1)	4.08(4)
C-8	0.0229(2)	0.3861(2)	0.3587(1)	4.56(4)
C-9	0.2752(2)	0.3660(2)	-0.0092(1)	5.17(4)
C-1'	0.2631(2)	0.4281(1)	0.2024(1)	3.23(3)
C-2'	0.4070(2)	0.4145(1)	0.1696(1)	4.09(3)
C-3'	0.5469(2)	0.4428(2)	0.2406(2)	5.11(4)
C-4'	0.5463(2)	0.4929(2)	0.3373(2)	5.26(4)
C-5'	0.4066(2)	0.5271(2)	0.3621(1)	4.33(4)
C-6'	0.2649(2)	0.4979(1)	0.2967(1)	3.39(3)
C-7'	0.1292(2)	0.5635(2)	0.3231(1)	3.90(3)
C-8'	0.0069(2)	0.5176(2)	0.3534(1)	4.46(4)
C-9'	0.4075(2)	0.3822(2)	0.0612(1)	5.05(4)

CAS-Registry-Nummern

1a: 127710-15-0 / **1b**: 63318-58-1 / **1c**: 56683-76-2 / **1d**: 70528-25-5 / **1e**: 31462-32-5 / (\pm)-**2a**: 127760-38-7 / (+)-**2a**: 127760-36-5 / (-)-**2a**: 127760-37-6 / (\pm)-**2b**: 127709-85-7 / **2b**²⁰ · 2 Li[⊙]: 105607-12-3 / (\pm)-**2c**: 127709-89-1 / **2c**²⁰ · 2 Li[⊙]: 105607-14-5 / (\pm)-**3b**: 127709-92-6 / (-)-**3b**: 127709-98-2 / (+)-**3b**: 127710-05-8 / (\pm)-**3c**: 127731-59-3 / **3c**²⁰ · 2 K[⊙]: 127710-17-2 / **4**: 212-74-8 / **5**: 127710-13-8 / **6**: 127710-14-9 / (\pm)-**7**: 122801-23-4 / (+)-**7**: 122801-24-5 / (-)-**7**: 127710-06-9 / (\pm)-**8**: 127709-75-5 / (+)-**8**: 127709-99-3 / (-)-**8**: 127710-07-0 / **8**²⁰ · 2 K[⊙]: 111410-04-9 / (\pm)-**9**: 127709-74-4 / (-)-**9**: 127710-00-3 / (+)-**9**: 127731-58-2 / **9a**: 127709-76-6 / **9b**: 127709-77-7 / **9c**: 127709-78-8 / (\pm)-**10**: 127709-81-3 / (-)-**10**: 127710-01-4 / (+)-**10**: 127710-08-1 / **11**: 127709-69-7 / **11**²⁰ · 2 Li[⊙]: 111410-08-3 / **12**: 127709-67-5 / **13**: 127709-70-0 / **14**: 127709-71-1 / **15**: 127709-93-7 / **16**: 127760-35-4 / (\pm)-**17**: 127709-94-8 / (+)-**17**: 127710-02-5 / (-)-**17**: 127710-09-2 / (\pm)-**18**: 127709-95-9 / (+)-**18**: 127710-03-6 / (-)-**18**: 127710-10-5 / (\pm)-**19**: 127709-97-1 / (-)-**19**: 127710-04-7 / (+)-**19**: 127710-11-6 / **22a**: 127709-82-4 / **22b**: 127709-86-8 / **23a**: 127709-83-5 / **23b**: 127709-87-9 / **24a**: 127709-84-6 / **24b**: 127709-88-0 / **25**: 69551-56-0 / **26**: 127709-72-2 / **27**: 127709-73-3 / **29a**: 127709-79-9 / **29b**: 127709-80-2 / **30**: 53334-15-9 / **31a**: 930-27-8 / **31b**: 15012-74-5 / **32a**: 127709-91-5 / **32b**: 127709-90-4 / **33**: 7495-41-2 / **34**: 127709-65-3 / **35**: 127709-66-4 / **36**: 127709-68-6 / **38**: 37608-29-0 / **39**: 100083-00-9 / **41**: 69859-45-6 / **44**: 127710-12-7 / **48**: 127709-96-0 / **51**: 35950-26-6 / 1,1,2,2-Ethantetracarbonsäure-tetraethylester: 632-56-4 / Phenanthren: 85-01-8 / Isopropylmaleinsäureanhydrid: 64198-15-8 / 4,5-Dimethylphenanthren: 3674-69-9

¹⁾ U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington, D.C. 1982.

²⁾ ^{2a)} T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 3784, 3785. – ^{2b)} T. J. Katz, H. L. Strauss, *J. Chem. Phys.* **32** (1960) 1873. – ^{2c)} H. L. Strauss, T. J. Katz, J. K. Fraenkel, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 2360.

- ³⁾ ^{3a)} L. A. Paquette, S. V. Ley, R. H. Meisinger, R. K. Russell, M. Oku, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5806. — ^{3b)} L. A. Paquette, J. M. Photis, J. D. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 3538. — ^{3c)} L. A. Paquette, J. M. Gardlik, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5016.
- ⁴⁾ ^{4a)} K. Müllen, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 1296. — ^{4b)} W. Huber, A. May, K. Müllen, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1318.
- ⁵⁾ V. R. Vaughan, K. S. Andersen, *J. Org. Chem.* **21** (1956) 671.
- ⁶⁾ T. J. Katz, W. Slusarek, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4259.
- ⁷⁾ M. Rabinovitz, I. Agranat, W. Shaw, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 4259.
- ⁸⁾ L. V. Dvorken, R. B. Smith, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 486.
- ⁹⁾ D. M. Burness, *Org. Synth.*, coll. vol. IV, 628, 649 (1963).
- ¹⁰⁾ H. Gilman, N. O. Calloway, R. O. Burtner, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 906.
- ¹¹⁾ Y. D. Xing, N. Z. Huang, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 140.
- ¹²⁾ K. Kotera, M. Motomura, S. Miyazaki, T. Okada, Y. Matsukawa, *Tetrahedron* **24** (1968) 1727.
- ¹³⁾ G. C. Joshi, N. Singh, L. M. Pande, *Synthesis* **1972**, 317.
- ¹⁴⁾ A. C. Cope, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 1012; H. J. Bestmann, R. Härtl, H. Häberlein, *Liebigs Ann. Chem.* **718** (1968) 33; H. J. Bestmann, W. Stransky, *Synthesis* **1974**, 798.
- ¹⁵⁾ E. V. Dehmlow, M. Lissel, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 181.
- ¹⁶⁾ Übersichts: G. Hesse, R. Hagel, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 996.
- ¹⁷⁾ P. Rashidi-Ranjbar, J. Sandström, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 1537.
- ¹⁸⁾ H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **32** (1952) 1340, 1350.
- ¹⁹⁾ H. Günther, M.-E. Günther, D. Mondeshka, H. Schmickler, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 165.
- ²⁰⁾ N. Z. Huang, T. C. W. Mak, *J. Mol. Struct.* **101** (1983) 135.
- ²¹⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1983.
- ²²⁾ ^{22a)} G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* **92** (1980) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 411. — ^{22b)} D. S. Stephenson, G. Binsch, *J. Magn. Reson.* **32** (1978) 145. — ^{22c)} D. S. Stephenson, G. Binsch, *Quantum Chem. Progr. Exch.* **10** (1978) 365. — ^{22d)} H. S. Jutowsky, C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **25** (1956) 1228.
- ²³⁾ W. Heinz, P. Langensee, K. Müllen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 947.
- ²⁴⁾ W. Heinz, P. Langensee, K. Müllen, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1291.
- ²⁵⁾ W. R. Roth, O. Adamczak, F. Bauer, Manuskript in Vorbereitung.
- ²⁶⁾ ^{26a)} K. Mislow, H. B. Wapps, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 3018. — ^{26b)} O. Yamamoto, H. Nakanishi, *Tetrahedron* **29** (1973) 781. — ^{26c)} R. Cosno, S. Stunhill, *Aust. J. Chem.* **40** (1987) 35.
- ²⁷⁾ E. Osawa, H. Shirahama, T. Mastumoto, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4824.
- ²⁸⁾ A. S. Cooke, M. H. Harris, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2365.
- ²⁹⁾ M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3150; G. Chang, W. C. Guida, W. C. Still *ibid* **111** (1989) 4379; Z. Li, H. A. Scheraga, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **84** (1987) 6611.
- ³⁰⁾ N. L. Allinger, J. W. Lii, *J. Comp. Chem.* **8** (1987) 1146; I. Pettersson, T. Liljefors, *J. Comp. ut. Chem.* **8** (1987) 1139.
- ³¹⁾ N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8551, 8566, 8576.
- ³²⁾ R. B. Turner, A. D. Jarrett, P. Goebel, B. J. Mallon, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 790.
- ³³⁾ O. Ermer, *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, W. Bauer Verlag, München 1981.
- ³⁴⁾ N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127.
- ³⁵⁾ L. A. Carreira, T. G. Towns, *J. Mol. Struct.* **41** (1977) 1.
- ³⁶⁾ W. Theilheimer, H. Böhm, *Angew. Chem.* **79** (1967) 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **6** (1967) 251.
- ³⁷⁾ P. Rashidi-Ranjbar, Y.-M. Man, J. Sandström, H.N.C. Wong, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 4888.
- ³⁸⁾ N. L. Allinger, J. T. Sprague, C. J. Finder, *Tetrahedron* **29** (1973) 2519.
- ³⁹⁾ J. F. M. Oth, *Pure Appl. Chem.* **25** (1971) 573 und dort zitierte Lit.
- ⁴⁰⁾ L. A. Paquette, J. M. Gardlik, L. K. Johnson, K. J. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5026.
- ⁴¹⁾ L. A. Paquette, Y. Hanzawa, K. J. McCullough, B. Tayle, W. Swenson, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2262.
- ⁴²⁾ L. A. Paquette, Y. Hanzawa, G. J. Hefferon, J. Blount, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 265.
- ⁴³⁾ G. W. Buchanan, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 665.
- ⁴⁴⁾ G. H. Senkler, Jr., D. Gust, P. X. Riccobono, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8626.
- ⁴⁵⁾ K. Müllen, *Chem. Rev.* **84** (1984) 603.
- ⁴⁶⁾ G. R. Stevenson, S. S. Ziegler, R. C. Reiher, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6057.
- ⁴⁷⁾ K. Mislow, M. A. W. Glas, H. B. Hopps, E. Simon, G. H. Wahl, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1710.
- ⁴⁸⁾ A. L. van Geet; *Anal. Chem.* **42** (1970) 679.
- ⁴⁹⁾ Spektrenanalyseprogramm PANIC (Version 85051) der Firma Bruker, Karlsruhe.
- ⁵⁰⁾ J. Heinzer, J. F. M. Oth, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 258.
- ⁵¹⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer (CSD-54820), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[145/90]