

ZUR KENNTNIS DES [16]ANNULENS (1).

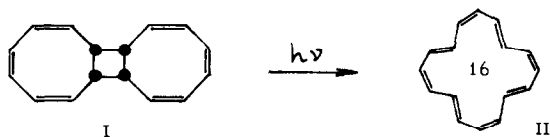
G. Schröder
Institut für Organische Chemie der TH Karlsruhe

J. F. M. Oth
Union Carbide European Research Associates, Brüssel 18.

(Received 29 June 1966)

Wir berichten über eine neue, einfache, zweistufige Synthese des [16]Annulens (2), die dieses Tetravinylloge des Cyclooctatetraens im Grammasstab relativ leicht zugänglich macht. Ferner diskutieren wir das NMR-spektroskopische Verhalten dieser Verbindung.

15 g dimeres Cyclooctatetraen, Fp. 53°, (I) (3) werden in Äther mit einer Hochdruck-UV-Tauchlampe von 125 W 70 Stdn. bestrahlt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels kristallisieren aus dem dunkelroten öligen Rückstand 3.5 g permanganatfarbene Kristalle, die mit kaltem Äthanol gewaschen und danach aus Äthanol/Äther umkristallisiert werden. Man isoliert 2.0 g [16]Annulen $C_{16}H_{16}$, Fp. 90 - 91° (II) (4). Trotz seiner Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff sind die Kristalle des [16]Annulens wenigstens mona-



telang haltbar. Sie umhüllen sich offensichtlich mit einer sehr dünnen Oxidhaut, die die darunterliegenden Schichten vor weiterem Angriff schützt. Diese Erklärung macht verständlich, warum frisch kristallisiertes [16]Annulen spielend z. B. in Äther, Benzol, Aceton usw. löslich ist, gealtertes - sofern nicht mechanisch zerkleinert - sich jedoch durch Unlöslichkeit auszeichnet. Die IR-Spektren in KBr einer frischen und einer gealterten Probe sind un-

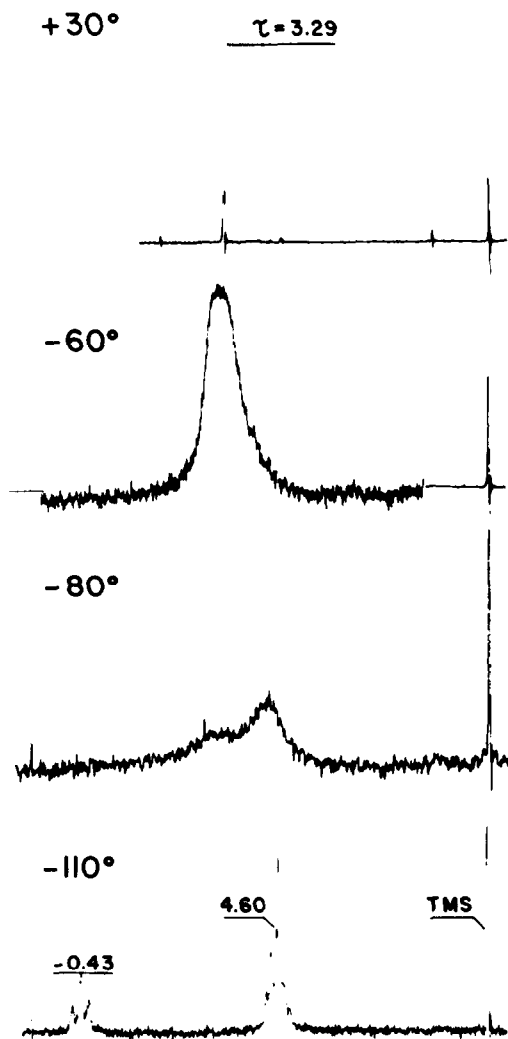
unterscheidbar. Lösungen des [16] Annulens sind tiefdunkelrot. Das Absorptionsspektrum in Cyclohexan zeigt zwei Maxima bei $440 \text{ m}\mu$ (660) und $282 \text{ m}\mu$ (81000) (5). Längeres Stehen lässt die Farbe der Lösung verblassen, und man isoliert weisse kristalline Isomere, deren Konstitution noch ungeklärt ist.

Im IR - Spektrum des [16] Annulens erscheinen ausgeprägte Absorptionsbanden für trans- und cis-Doppelbindungen. Ein Vergleich der IR-Spektren des von Sondheimer (2, 6) und von uns dargestellten [16] Annulens zeigt Identität an. Auf zwei völlig verschiedenen Wegen entsteht dasselbe [16] Annulen. Dieser Befund ist insofern überraschend, als für ein [16] Annulen eine ganze Reihe von Stereoisomeren existieren. Für 8 miteinander verknüpfte Doppelbindungen, deren jeweilige Konfiguration cis und trans sein kann, kommen 30 Kombinationsmöglichkeiten in Betracht, von denen viele aber aus Spannungsgründen zu verwerfen sind, z. B. alle die 3 aufeinander folgende trans-Doppelbindungen aufweisen, das sind insgesamt 14.

Doch welches ist nun die Konfiguration des [16] Annulens? Um das Ergebnis vorweg zu nehmen: die von Sondheimer (2) vorgeschlagene aber nicht bewiesene Konfiguration (II) mit abwechselnd cis und trans konfigurierten Doppelbindungen trifft tatsächlich zu. Ein recht überzeugendes Argument für diese Zuordnung entnehmen wir dem NMR-spektroskopischen Verhalten des [16] Annulens (Abbild. 1).

Bei Raumtemperatur erscheinen alle 16 Protonen in dem scharfen Singulett zentriert bei $\tau = 3.29$ ($\tau = 3.27$ in CCl_4 (2)). Die Halbwertsbreite dieses Signals ist 0.5 Hz. Beim Abkühlen tritt zunächst Verbreiterung ein; die Halbwertsbreite bei -40° ist 6 Hz, bei -50° 11 Hz und bei -60° 58 Hz. Bei -110° ist das Singulett in zwei Bandengruppen auseinandergelaufen: eine zentriert bei $\tau = -0.43$ (Triplet), die andere bei $\tau = 4.60$ (Multiplet) mit den relativen Intensitäten von ca. 4:12.

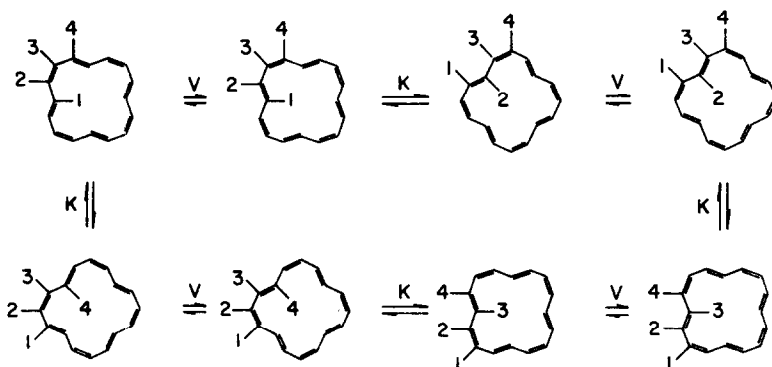
Die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums des [16] Annulens beweist unseres Erachtens zwei schnell und reversibel ablaufende Prozesse:

ABBILD. 2NMR-Spektren des [16]Annulens - Lösungsmittel: 50% CS₂ + 50% CD₂Cl₂.

- a) Drehung um die C/C - Einfachbindungen, also konformative Beweglichkeit (K),
 b) Verschiebung von π - Bindungen, also Valenzisomerisierung (V).

Bei 30° laufen beide Prozesse so schnell ab, dass das NMR-Gerät alle 16 Protonen als gleichwertig empfindet. Betrachten wir, um diese Gleichwertigkeit aller 16 Protonen für das NMR-Gerät im Zeitmittel verständlich zu machen, die Sondheimer Konfiguration des [16] Annulens (Abbild. 2) :

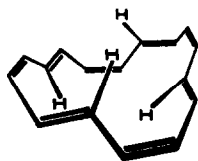
ABBILD. 2.



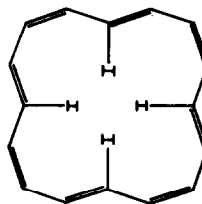
Durch eine formale Folge (7) von vier Konformations- (K) und vier Valenzisomerisierungen (V) nimmt im [16] Annulen jedes H-Atom jede der vier verschiedenen magnetischen Positionen (gekennzeichnet durch die Zahlen 1 - 4) ein. Dieser Positionswechsel erfolgt bei 30° so schnell, dass die Protonen im NMR-Spektrum in dem einen scharfen Signal bei $\tau = 3.29$ erscheinen. Dieser τ -Wert entspricht einem rechnerisch zu bestimmenden Durchschnittswert, da alle Isomere im Austauschprozess (Abbild. 2) die gleiche Wahrscheinlichkeit haben:

$$\tau = \frac{1}{16} (12 \times 4.60 - 4 \times 0.43) \cong 3.34$$

In Wirklichkeit nimmt das Molekül keine zweidimensionale, sondern eine dreidimensionale Konformation ein. Wir vermuten, dass III die energieärmste Konformation des [16] Annulens mit abwechselnd cis- und trans-konfigurierten Doppelbindungen darstellt.



III

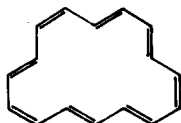


II

Die Konformation III lässt sich folgendermassen beschreiben: Sie besteht aus vier jeweils planaren transoiden Butadieneinheiten, die über Einfachbindungen bei minimaler Pitzer-Spannung (Torsionswinkel 60°) mit einander verknüpft sind (Symmetrie S_4). Die vier nach innen weisenden Protonen H in III stehen einigen π -Orbitalen sehr nahe und werden durch einen diamagnetischen Anisotropieeffekt stark nach niederen Feldern verschoben; sie erscheinen im Tieftemperaturspektrum als Triplett bei $\tau = -0.43$ (analoges Verhalten zeigen einige Dehydroannulene (2, 8)).

Das Schema in Abbild. 2 bleibt durch die Betrachtung der dreidimensionalen konformerer Verhältnisse des [16] Annulens nach wie vor gültig. Die Formel II des [16] Annulens in Abbild. 2 entspricht nämlich einer idealisierten Projektion von III.

Die bisweilen in der Literatur diskutierte Konfiguration IV (9) für ein



IV



V



VI

[16] Annulen wird ebenso wie die Konfigurationen V und VI, die man aufgrund der Woodward-Hoffmann'schen Regel (10) bei der Photolyse von I hätte erwarten können, durch das NMR-spektroskopische Verhalten des [16] Annulens Fp. 90-91° ausgeschlossen (11).

Die NMR-Spektren bei -110° und bei -80°C wurden an einem Varian DP-60, die bei -60° und +30°C an einem Varian A-60 Spektrometer aufgenommen.

Der eine von uns (G.S.) dankt der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fond der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- (1) XI. Mitteilung über Moleküle mit fluktuierenden Bindungen.
- (2) F. Sondheimer, *Pure and Appl. Chem.*, **1963**, 376.
F. Sondheimer und Y. Gaoni, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 4863 (1961).
- (3) G. Schröder und W. Martin, *Angew. Chem.*, **78**, 117 (1966)
Angew. Chem. internat. Edit., **3**, 130 (1966).
- (4) Bei längeren Bestrahlungszeiten sinkt die Ausbeute an [16] Annulen auf Kosten eines farblosen Isomeren $C_{16}H_{16}$, Fp. 92-93°, mit z. Zt. noch unaufgeklärter Struktur.
- (5) Diese Werte stimmen in etwa mit den Befunden von Sondheimer überein, l. c. (2) sowie Privatmitteilung.
- (6) Prof. Sondheimer danken wir für das zur Verfügung gestellte IR-Spektrum.
- (7) In Wirklichkeit wird das Gewicht dieser beiden Isomerisierungen durch die jeweiligen, noch unbekanntten Aktivierungsparameter bestimmt.
- (8) R. Wolovsky und F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5720 (1965)
J. Mayer und F. Sondheimer, *ibid.*, **88**, 602 (1966).
- (9) M. J. S. Dewar und G. J. Gleicher, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 685 (1965)
- (10) R. B. Woodward und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 395 (1965)
- (11) Das ESR-Spektrum des Anionradikals des [16] Annulens unterstützt ebenfalls die Konfiguration II: J. F. M. Oth, G. Anthoine, P. Jung und J. M. Gilles, unveröffentlicht.