

# CHEMISCHE BERICHTE

---

**Sonderdruck**

Protonenresonanz-Spektroskopie ungesättigter Ringsysteme, XXI<sup>1)</sup>

## Überbrückte [14]Annulene mit Anthracenperimeter

*Arnold Alscher, Wolfgang Bremser, Dieter Cremer, Harald Günther\*,  
Hans Schmickler, Wolfgang Sturm und Emanuel Vogel*

Institut für Organische Chemie der Universität Köln,  
D-5000 Köln-1, Zulpicher Str. 47

Eingegangen am 23. Juli 1974

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren überbrückter [14]Annulene mit Anthracenperimeter wurden analysiert. Nach den ermittelten H,H-Kopplungskonstanten besitzen alle Systeme ein delokalisiertes 14- $\pi$ -Elektronensystem. Die mit zunehmender Brückengliederzahl eintretende Abschirmung der Perimeter-<sup>1</sup>H-Resonanzen in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position und die gleichzeitig zu beobachtende Entschirmung der Brückenprotonen kann auf geometrische Faktoren zurückgeführt werden. Für eine signifikante Beeinträchtigung der cyclischen  $\pi$ -Elektronendelokalisation und damit des diamagnetischen Ringstromeffekts ergeben sich keine Hinweise. Bei 1,6:8,13-Pentandiyliiden-[14]annulen wird erstmals für diese Verbindungsklasse eine konformative Beweglichkeit der Brücke festgestellt. Für den angenommenen Inversionsprozeß findet man durch Linienformanalyse bei verschiedenen Temperaturen  $\Delta H^\ddagger = 13.7$  kcal/mol und  $\Delta S^\ddagger = -0.5$  Clausius. PPP-Rechnungen mit variablem Resonanzintegral  $\beta$  gestatten eine gute Vorhersage der Perimeter-CC-Bindungslängen, wenn für die transannulare Wechselwirkung  $\beta(1,6) = -1.1$  eV im [10]Annulen und  $\beta(1,6) = \beta(8,13) = -0.3$  eV im [14]Annulen angenommen wird.

### Proton Resonance Spectroscopy of Unsaturated Ring Systems, XXI<sup>1)</sup>

#### Bridged [14]Annulenes with Anthracene Perimeter

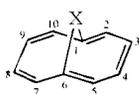
The <sup>1</sup>H n. m. r. spectra of bridged [14]annulenes with anthracene perimeter have been analysed. The H,H coupling constants obtained show all systems to possess a delocalised 14- $\pi$  electron system. The increased shielding of the perimeter <sup>1</sup>H resonances in  $\alpha$ - and  $\beta$ -position as well as the simultaneous deshielding of the bridge protons observed with increasing number of links in the bridge is attributable to geometric factors. No indications for a significant reduction of cyclic  $\pi$ -electron delocalisation and, as a consequence, of the diamagnetic ring current effect are found. In the case of 1,6:8,13-pentandiyliidene-[14]annulene a conformational mobility of the bridge was detected for the first time in this series of compounds. For the assumed inversion process  $\Delta H^\ddagger = 13.7$  kcal/mole and  $\Delta S^\ddagger = -0.5$  e. u. were determined by lineshape analysis at different temperatures. PPP-type calculations with variable resonance integral  $\beta$  allow satisfactory predictions of the perimeter CC bond length, if transannular interactions of  $\beta(1,6) = -1.1$  eV for the [10]annulene and  $\beta(1,6) = \beta(8,13) = -0.3$  eV for the [14]annulene are considered.

Wenige Teilgebiete der organischen Chemie stehen zur magnetischen Protonenresonanz-Spektroskopie in einem so engen Verhältnis wie das der Annulene. Dafür

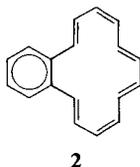
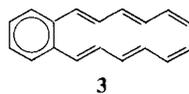
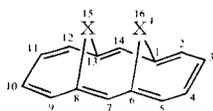
<sup>1)</sup> XX. Mittel.: H. Günther, M. Görlitz und H. Meisenheimer, Org. Magn. Resonance 6, 388 (1974).

sind in erster Linie die unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften cyclisch konjugierter  $[4n + 2]$ - und  $4n$ - $\pi$ -Systeme verantwortlich zu machen, die sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als diamagnetischer<sup>2)</sup> oder paramagnetischer<sup>3)</sup> Ringstromeffekt zu erkennen geben und die heute als Kriterium für die Einteilung der Annulene in drei Klassen dienen: Diatrop, paratrop und nicht delokalisierte Systeme ohne Ringstromeffekt<sup>4)</sup>. Damit schränkt man die mit der älteren Klassifizierung „aromatisch — antiaromatisch — olefinisch“ verbundenen Schwierigkeiten des experimentellen Nachweises<sup>5)</sup> ein: Resonanzfrequenzen lassen sich im Gegensatz zu Stabilisierungsenergien auf einfache Weise ermitteln<sup>6)</sup>.

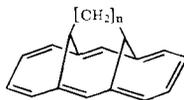
Über die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Annulenen und die gewonnenen Erkenntnisse über Struktur und intramolekulare Dynamik dieser Verbindungen — Valenztautomerien und Konformationsgleichgewichte — ist zusammenfassend berichtet worden<sup>7-9)</sup>. Gegenstand eigener Arbeiten zu diesem Themenkreis waren bisher überbrückte [10]Annulene vom Typ **1**<sup>10,11)</sup>, wie sie seit 1964 von *Vogel* und Mitarbb. zugänglich



- 1a:** X = CH<sub>2</sub>  
**b:** X = O  
**c:** X = NH, NR

**2****3**

- 4a:** X = X' = O  
**b:** X = O, X' = CH<sub>2</sub>



- 5a:** n = 1  
**b:** n = 2  
**c:** n = 3

2) *J. A. Pople*, *J. Chem. Phys.* **24**, 1111 (1956).

3) *J. A. Pople* und *K. G. Untch*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 4811 (1966).

4) Die Unterscheidung „diatropic — paratropic“ wurde von *P. J. Garratt* vorgeschlagen (vgl. I. c.<sup>8)</sup>) und von uns hier mit „diatrop — paratrop“ übersetzt, wobei allerdings der Bezug auf das Phänomen des Ringstroms (tropic = Wendekreis) verloren geht. Der von *S. W. Staley* und *G. M. Cramer*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 5051 (1973), benutzte Begriff „atropic“ für Systeme ohne Ringstromeffekt läßt sich daher im Deutschen nicht durch den Begriff „atrop“ ersetzen, da dieses Wort für sich genommen als Kombination von Vor- und Nachsilbe keinen Sinn besitzt. Ferner ist „atrop“ bereits für den Begriff der Atropisomerie reserviert. Als Ausweg bietet sich an, auch im Deutschen die englischen Ausdrücke beizubehalten.

5) *G. Binsch*, *Naturwissenschaften* **60**, 369 (1973).

6) Es liegt auf der Hand, daß auch dieses Kriterium in einer Reihe von Fällen keine zweifelsfreie Einordnung erlaubt, denn das Problem der Referenzverbindung wird dadurch nicht eliminiert. Die Erfahrung lehrt jedoch, daß Unsicherheiten hier wesentlich weniger häufig auftreten als bei der Verwendung von Energiekriterien. Über ein Verfahren, Annulene mit Hilfe der H,H-Kopplungskonstanten zu charakterisieren vgl. I. c.<sup>13)</sup>.

7) *R. C. Haddon*, *V. R. Haddon* und *L. M. Jackman*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **16**, 103 (1971).

8) *F. Sondheimer*, *Accounts Chem. Res.* **5**, 81 (1972).

9) *H. P. Figeys*, *Topics in Carbocyclic Chemistry*, Bd. 1, Logos Press, London 1969.

10) *H. Günther*, *Z. Naturforsch.* **20B**, 948 (1965).

11) *H. Günther* und *H.-H. Hinrichs*, *Tetrahedron* **24**, 7033 (1968).

gemacht wurden<sup>12)</sup>, sowie Benzoannulene vom Typ 2 und 3<sup>13, 14)</sup>. Im folgenden teilen wir Resultate für überbrückte [14]Annulene mit Anthracenperimeter vom Typ 4 und 5 mit.

### Ergebnisse

Wir besprechen zunächst die Spektren der einzelnen Systeme und ihre Analyse im Detail. Eine Übersicht liefert Abb. 1, die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

a) *syn*-1,6:8,13-Bisoxido-[14]annulen (4a)<sup>15)</sup>. Über das Spektrum dieser Verbindung wurde bereits berichtet<sup>15)</sup>. Es läßt sich bei 60 MHz Meßfrequenz als AA'BB'-System analysieren, da die Protonen 7,14-H mit den äußeren Perimeterprotonen nicht merklich koppeln.

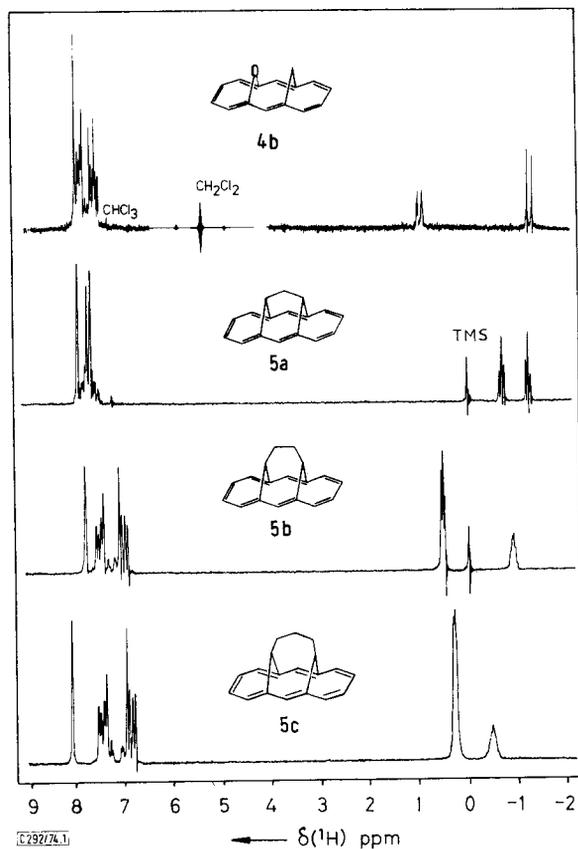


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der überbrückten [14]Annulene 4b (100 MHz Meßfrequenz) und 5a–c (60 MHz Meßfrequenz)

<sup>12)</sup> E. Vogel, Proc. Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research, XII. Organic Synthesis, S. 215, Houston, Texas 1968.

<sup>13)</sup> D. Cremer und H. Günther, Liebigs Ann. Chem. **763**, 87 (1972).

<sup>14)</sup> H. Günther, A. Shoukh, D. Cremer und K. H. Frisch, Tetrahedron Lett. **1974**, 781.

<sup>15)</sup> E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel und H. Günther, Angew. Chem. **78**, 755 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 734 (1966).

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Parameter überbrückter [14]Annulene mit Anthracenperimeter und einiger Vergleichsverbindungen

## A) Perimeterprotonen

## a) Chemische Verschiebungen (ppm, δ-Skala bez. auf int. TMS)

	δ(2,5)	δ(3,4)	δ(7,14)	δ(9,12)	δ(10,11)	Solvens	Konz. (mol/ Liter)
<b>4a</b>	7.754	7.605	7.941	7.754	7.605	CDCl <sub>3</sub>	0.19
<b>4b</b>	7.654	7.336	7.746	7.642	7.420	CDCl <sub>3</sub>	0.025
<b>4b</b>	7.625	7.300	7.710	7.598	7.369	CCl <sub>4</sub>	0.15
<b>5a</b>	7.721	7.534	7.845	7.721	7.534	CCl <sub>4</sub>	0.6
<b>5a</b>	7.736	7.554	7.885	7.736	7.554	CDCl <sub>3</sub>	—
<b>5b*</b>	7.569	7.121	7.862	7.569	7.121	CCl <sub>4</sub>	0.3
<b>5b**</b>	7.568	7.119	7.861	7.568	7.119	CCl <sub>4</sub>	0.3
<b>5c</b>	7.479	6.955	8.097	7.479	6.955	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> / CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.1
<b>1a</b>	7.673	6.949	—	—	—	CCl <sub>4</sub>	1.0
<b>1b</b>	7.459	7.250	—	—	—	CCl <sub>4</sub>	1.0
<b>6</b>	8.17	7.82	8.00	—	—	CDCl <sub>3</sub>	0.35
<b>7</b>	6.293	6.737	—	—	—	CCl <sub>4</sub>	0.9

## b) Kopplungskonstanten (Hz)

	J(2,3)	J(3,4)	J(2,4)	J(2,5)	J(9,10)	J(10,11)
<b>4a</b>	9.00	9.21	0.30	1.09	—	—
<b>4b</b>	8.8	9.3	—	—	9.4	9.0
<b>4b</b>	8.7	9.5	—	—	9.4	9.3
<b>5a</b>	9.39	9.57	0.30	1.15	—	—
<b>5a</b>	9.15	9.50	0.41	1.37	—	—
<b>5b*</b>	9.24	9.31	0.21	1.53	—	—
<b>5b**</b>	9.22	9.37	0.23	1.57	—	—
<b>5c</b>	9.27	9.15	0.15	1.46	—	—
<b>1a</b>	8.97	9.19	-0.02	1.46	—	—
<b>1b</b>	8.77	9.28	0.28	1.13	—	—
<b>6</b>	9.42	9.72	0.47	1.17	—	—
<b>7</b>	6.02	10.58	0.19	1.43	—	—

## B) Brückenprotonen

a) Chemische Verschiebungen  
(s. o.)

$$\begin{aligned} \mathbf{4b}: \quad & \delta(\text{H}^a) = 0.918 \\ & \delta(\text{H}^b) = -1.395 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{5a}: \quad & \delta(\text{CH}) = -1.185 \\ & \delta(\text{CH}_2) = -0.645 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{5b}: \quad & \delta(\text{CH}) = -0.964 \\ & \delta(\text{CH}_2) = 0.522 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{5c}: \quad & \delta(\text{CH}) = -0.11 \\ & \delta(\text{CH}_2) = 0.55 \end{aligned}$$

$$\mathbf{1a}: \quad \delta(\text{CH}_2) = -0.519$$

$$\mathbf{6}: \quad \delta(\text{CH}) = -1.82$$

$$\begin{aligned} \mathbf{7}: \quad & \delta(\text{H}^a) = 0.209 \\ & \delta(\text{H}^b) = 3.717 \end{aligned}$$

## b) Kopplungskonstanten (Hz)

$$\mathbf{4b}: \quad {}^2J(\text{H}^a, \text{H}^b) = (-)10.58$$

$$\begin{aligned} \mathbf{5a}: \quad & {}^3J = 2.84 \\ & {}^4J = 2.6^{***} \\ & {}^2J = (-)12.5^{***} \end{aligned}$$

$$\mathbf{5c}: \quad -$$

$$\mathbf{1a}: \quad {}^2J = (-) 6.9$$

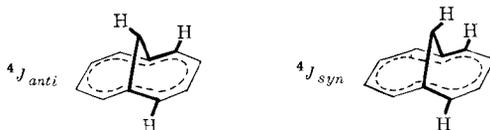
$$\mathbf{6}: \quad -$$

$$\mathbf{7}: \quad {}^2J(\text{H}^a, \text{H}^b) = (-)11.57$$

\* 100 MHz-Analyse; \*\* 60 MHz-Analyse; \*\*\* bestimmt am 3-Acetylderivat.

b) *syn*-1,6-Methano-8,13-oxido-[14]annulen (**4b**)<sup>16</sup>. Die Verbindung zeigt im Absorptionsbereich aromatischer Protonen erwartungsgemäß zwei sich überlagernde Teilspektren vom AA'BB'-Typ für die äußeren Perimeterprotonen und ein Singulett für 7,14-H. Bei 100 MHz Meßfrequenz waren die Linien beider Teilspektren für eine Analyse hinreichend separiert (Abb. 2a). Die Linienzuordnung wurde zusätzlich durch einen Lösungsmittelleffekt erleichtert, der zu einer gegenseitigen Verschiebung der Teilspektren führte. Bei der iterativen Analyse konnten von den insgesamt 48 Übergängen 21 zugeordnet werden. Da für die beiden Fernkopplungen  ${}^4J$  („*meta*“) und  ${}^5J$  („*para*“) innerhalb der Teilsysteme nicht mit größeren Änderungen zu rechnen war, wurden diese von **4a** übernommen und bei der Iteration konstant gehalten. Dieses Vorgehen wird auch durch die für **5a** – **c** gefundenen Beträge dieser Wechselwirkungen (vgl. Tab. 1) gerechtfertigt. Zur weiteren Absicherung des Analyseergebnisses wurde mit den erhaltenen Kopplungskonstanten und entsprechend reduzierter Verschiebungsdifferenz ein 60 MHz-Spektrum berechnet. Dieses stimmte mit dem bei dieser Frequenz gemessenen Spektrum bezüglich Linienlage und -intensität befriedigend überein.

Eine Fernkopplung zwischen 16-H<sup>a</sup> und 2,5-H gibt sich im AB-System der Brückenprotonen von **4b** als Triplettaufspaltung der Linien des A-Teils zu erkennen (Abb. 2b) und diente zur Zuordnung der Resonanzfrequenzen im Teilspektrum der Protonen 2-H bis 5-H mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten. Da in überbrückten Annulenen nach dem M-Mechanismus<sup>17)</sup>  ${}^4J_{anti} > {}^4J_{syn}$  gilt<sup>18)</sup>, führt ein Zweifeld der Frequenz  $\nu(2,5)$  zum Verschwinden der erwähnten Aufspaltung (Abb. 2c).



Bemerkenswert ist die Vergrößerung der geminalen Kopplung an der Methylengruppe von **4b**, deren Betrag um 3,7 Hz über dem der entsprechenden Kopplung in **1a** liegt (Tab. 1). Die Änderung ist ein Indiz für die Aufweitung, die der Perimeter der überbrückten [14]Annulene im Vergleich zu dem der überbrückten [10]Annulene erfährt.

c) 1,6:8,13-Propandiyliden-[14]annulen (**5a**)<sup>19</sup>. Das Spektrum dieser Verbindung wurde bereits bei 220 MHz Meßfrequenz analysiert<sup>20</sup>. Die von uns bei 100 MHz durchgeführte Analyse ergab ähnliche Daten, die jedoch mit einem geringeren experimentellen Fehler behaftet sind, da infolge der kleineren Verschiebungsdifferenz mehr Linien aufgelöst werden können. Dies ist besonders bei der Analyse von AA'BB'-Systemen von Bedeutung, da wegen der Symmetrie des Spinsystems die experimentelle

16) E. Vogel, U. Haberland und J. Ick, Angew. Chem. **82**, 514 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 517 (1970).

17) 17a) J. Meinwald und A. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2769 (1961). — 17b) M. Barfield, J. Chem. Phys. **41**, 3825 (1964). — 17c) M. Barfield, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1066 (1971).

18) H. Günther, R. Wenzl und W. Grimme, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3808 (1969).

19) E. Vogel, A. Vogel, H.-K. Kübbeler und W. Sturm, Angew. Chem. **82**, 512 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 514 (1970).

20) W. Bremser, J. D. Roberts und E. Vogel, Tetrahedron Lett. **1969**, 4307.

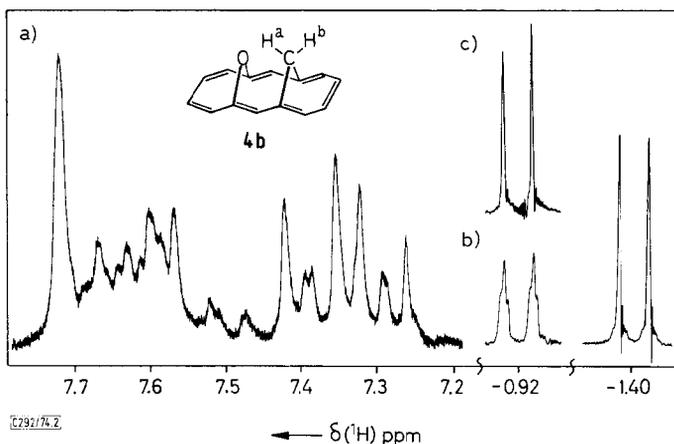


Abb. 2. 100 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4b**; a) AA'BB'-Systeme der äußeren Perimeterprotonen 2-H bis 5-H und 9-H bis 12-H und Singulett von 7,14-H; b) AB-System der Methylenbrücke; c) Doppelresonanz-Experiment mit einem zweiten Hochfrequenzfeld bei  $\nu(2,5)$

Information für die iterative Analyse stark reduziert ist. Die Zuordnung der Resonanzfrequenzen konnte wieder anhand der Fernkopplung zur Brücke getroffen werden, die hier eine Verbreiterung der Linien von 2-H, 5-H, 9-H und 12-H bedingt.

Die Brückenprotonen von **5a** geben zu einem  $A_2X_2$ -System mit  $J(A,X) = 2.84$  Hz Anlaß. Weitere Kopplungskonstanten (Tab. 1) ließen sich aus dem Spektrum des 3-Acetylderivats ableiten, bei dem dank der Substitution im Ring die Äquivalenz der Methin- und Methylenprotonen in der Brücke verschwindet. Der große Betrag von  $^4J$  ist typisch für den bereits oben erwähnten M-Mechanismus<sup>17)</sup>. Für die Zuordnung der Resonanzfrequenzen konnte man auf eine spezifische Deuterierung nicht verzichten. Das an der zentralen Methylengruppe deuterierte Derivat [16-D<sub>2</sub>]-**5a** zeigt ein Singulett bei  $\delta -1.16$  ppm. Danach gilt  $\delta(\text{CH}) < \delta(\text{CH}_2)$ , und für die Wechselwirkung mit den Ringprotonen  $^4J_{\text{syn}} < ^5J_{\text{anti}}$ , da das Triplet bei tieferem Feld als Folge der erwähnten Fernkopplung zwischen den  $\text{CH}_2$ - und den  $\alpha$ -Protonen im Perimeter<sup>21)</sup> eine geringe Linienverbreiterung zeigt.

d) 1,6:8,13-Butandiyliden-[14]annulen (**5b**)<sup>22)</sup>. Diese Verbindung zeigt im Absorptionsbereich aromatischer Protonen ein Spektrum, dessen Habitus dem des Anthracen-spektrums gleicht: Ein Singulett für die zentralen Perimeterprotonen und ein AA'BB'-System mit relativ großer Verschiebungsdifferenz für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen. Da bei 100 MHz Meßfrequenz eine relativ starke Linienüberlagerung beobachtet wurde, führten wir die Analyse zusätzlich bei 60 MHz durch. Für die Brückenprotonen findet man zwei Absorptionen bei  $\delta -0.964$  und  $0.522$  ppm im Intensitätsverhältnis 1:2 (Abb. 1). Danach absorbieren die Methinprotonen bei höherem Feld. Die Resonanzfrequenzen wurden als Zentren der betreffenden Multiplets dem Spektrum direkt

<sup>21)</sup> Wir verwenden hier und im folgenden die beim Anthracen übliche Stellungsbezeichnung ( $\alpha$  2,5,9,12),  $\beta$  (3,4,10,11) und  $\gamma$  (7,14).

<sup>22)</sup> E. Vogel, W. Sturm und H.-D. Cremer, Angew. Chem. **82**, 513 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 516 (1970).

entnommen, jedoch konnten die Kopplungskonstanten innerhalb der Butandiyliden-gruppe nicht ermittelt werden, da es sich hier um ein scheinbar einfaches Spektrum vom Typ XAA'A''A'''X' handeln muß. Ob die chemische Äquivalenz aller vier Methylenprotonen die Folge eines dynamischen Prozesses oder durch die Struktur von **5b** bedingt ist, kann anhand des Raumtemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums nicht entschieden werden. Wir kommen auf diesen Punkt später zurück (vgl. S. 654).

e) 1,6:8,13-Pentandiyliden-[14]annulen (**5c**)<sup>23)</sup>. Wie **5b** zeigt auch **5c** ein Spektrum vom Anthracentyp (vgl. Abb. 1), das sich ohne Schwierigkeit analysieren läßt. Theoretisches und experimentelles AA'BB'-System der äußeren Perimeterprotonen sind als Muster für die bei unseren Analysen erzielte Übereinstimmung in Abb. 3 dargestellt.

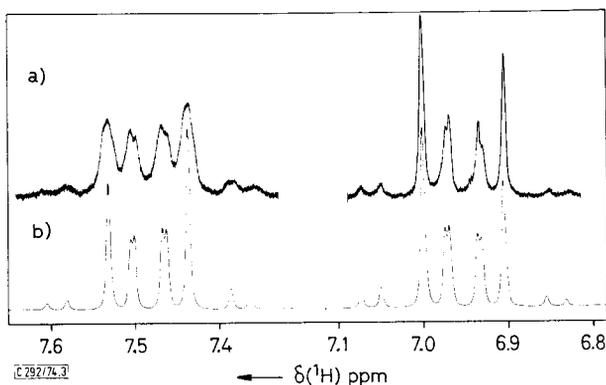
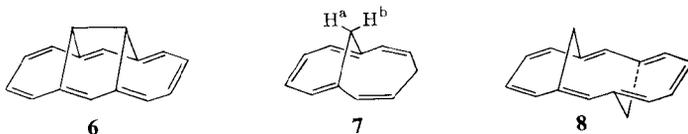


Abb. 3. Experimentelles (a) und berechnetes (b) AA'BB'-System der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen in **5c**

Eine geringe Kopplung zwischen  $\text{H}_\gamma$  und  $\text{H}_\alpha$  konnte durch ein Doppelresonanzexperiment nachgewiesen werden. Auch bei **1a**-Chromtricarbonyl war eine solche Wechselwirkung festgestellt worden<sup>18)</sup>. Methin- und Methylenprotonen der Brücke liefern Singulett großer Linienbreite bei  $\delta = -0.11$  und  $0.56$  ppm. Hervorstechendste Eigenschaft des Spektrums ist seine Temperaturabhängigkeit, die auf eine Konformationsumwandlung in der Pentandiylidenbrücke zurückgeführt werden kann und die wir auf S. 653 ausführlich behandeln.

Für die folgende Diskussion sind in Tab. 1 auch die NMR-Parameter von 1,6-Methano- und 1,6-Oxido-[10]annulen (**1a**, **1b**)<sup>10)</sup>, 1,6:8,13-Äthandiyliden-[14]annulen (**6**)<sup>24)</sup> und 3,8-Methanoundecapenta-1,3,5,7,9-en (Bicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen, **7**)<sup>25)</sup> aufgenommen worden.



23) E. Vogel und A. Alscher, unveröffentlicht.

24) E. Vogel und H. Reel, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 4388 (1972).

25) H. Günther, K. Müllen und E. Vogel, in Vorbereitung.

## Diskussion

Die für die Verbindungen **4a**, **b** und **5a**–**c** erhaltenen NMR-Parameter demonstrieren zweifelsfrei, daß es sich hier um delokalisierte diatrope 14- $\pi$ -Systeme handelt. Die Argumentation folgt dabei weitgehend derjenigen, die früher von uns zugunsten der aromatischen Struktur von **1a** vorgebracht wurde<sup>10)</sup>. So schließt die Lage der Perimeterprotonen-Resonanzsignale im Absorptionsbereich benzolischer Protonen eine Struktur mit lokalisierten Doppelbindungen, wie sie im Fall von **7** vorliegt<sup>25)</sup>, ebenso aus wie eine schnelle, reversible Doppelbindungsverschiebung, die für ein  $[4n + 2]\pi$ -System bisher nur beim *anti*-1,6:8,13-Bismethano-[14]annulen (**8**) nachgewiesen wurde<sup>26)</sup>. Damit ist die geringe Alternanz der vicinalen Kopplungskonstanten in den Fragmenten C(2)–C(5) und C(9)–C(12) eindeutig eine Folge des durch  $\pi$ -Elektronendelokalisation bedingten Bindungsausgleichs. Die diatrope Natur der Verbindungen wird ferner durch die hohe Lage der Brückenprotonenresonanzen eindrucksvoll unterstrichen. Die Entschirmung von 16-H<sup>a</sup> in **4b**, kann, wie früher erörtert<sup>27)</sup>, einem van-der-Waals-Effekt<sup>28)</sup> zugeschrieben werden, der gleichzeitig die *syn*-Stellung von Sauerstoff- und Methylenbrücke anzeigt. Für das Dioxid **4a** ist die *syn*-Stellung der beiden Ätherbrücken durch die Röntgenstrukturanalyse<sup>29)</sup> gesichert.

Die oben gezogenen Schlußfolgerungen bezüglich der Elektronenstruktur der überbrückten 14- $\pi$ -Systeme sind inzwischen durch eine Serie von Röntgenstrukturanalysen für **1a**-2-Carbonsäure<sup>30)</sup>, **4a**<sup>29)</sup>, **5a**<sup>31)</sup> und **5b**<sup>32)</sup>, deren wesentlichste Ergebnisse Abb. 4 zusammenfaßt, untermauert worden. Die äußerst geringe Differenz der CC-Bindungslängen im Perimeter beweist eindringlich die in diesen Verbindungen vorliegende  $\pi$ -Elektronendelokalisation.

Der interessanteste Aspekt der Serie der überbrückten [14]Annulene **6**, **5a**, **5b** und **5c**<sup>33)</sup> liegt zweifellos in der Frage, inwieweit die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen, also auch die NMR-Parameter, durch die geometrischen Veränderungen, welche die Variation der Brücke dem Perimeter aufzwingt, beeinflusst werden. Dazu kann man anhand von Tab. 1 feststellen, daß die H,H-Kopplungskonstanten davon offenbar nur geringfügig betroffen sind. Sowohl die vicinalen als auch die Fernkopplungen zeigen in der gesamten Reihe eine bemerkenswerte Konstanz. Gegenüber **1a** findet man für die <sup>3</sup>J-Werte den erwarteten Anstieg, dessen Ursache in der

26) E. Vogel, U. Haberland und H. Günther, Angew. Chem. **82**, 510 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 513 (1970).

27) W. Bremser und H. Günther, Org. Magn. Resonance **1**, 435 (1969).

28) W. T. Raynes, A. D. Buckingham und H. J. Bernstein, J. Chem. Phys. **36**, 3481 (1962).

29) P. Ganis und J. D. Dunitz, Helv. Chim. Acta **50**, 2369 (1967).

30) M. Dobler und J. D. Dunitz, Helv. Chim. Acta **48**, 1429 (1965).

31) 31a) G. Casalone, A. Gavezzotti, A. Mugnoli und M. Simonetta, Angew. Chem. **82**, 516 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 519 (1970). 31b) A. Gavezzotti, A. Mugnoli, M. Raimondi und M. Simonetta, J. C. S. Perkin II, **1972**, 425.

32) 32a) C. M. Gramaccioli, A. Mugnoli, T. Pilati, M. Raimondi und M. Simonetta, Chem. Commun. **1971**, 973; 32b) Übersichtsartikel siehe M. Simonetta, Accounts Chem. Res. **7**, 345 (1974).

33) Die Ergebnisse der NMR-Analyse von **6**<sup>24)</sup> weisen diese Verbindung ebenso wie **5a**–**c** als delokalisiertes 14- $\pi$ -System aus.

mit der Aufweitung des Perimeters verbundenen Verkleinerung der HCC-Valenzwinkel gesehen werden muß. Der transannulare Abstand C(1) ... C(6) beträgt im [10]Annulen nur 2.26 Å und ist in den [14]Annulenen um ca. 6% vergrößert (Abb. 4).

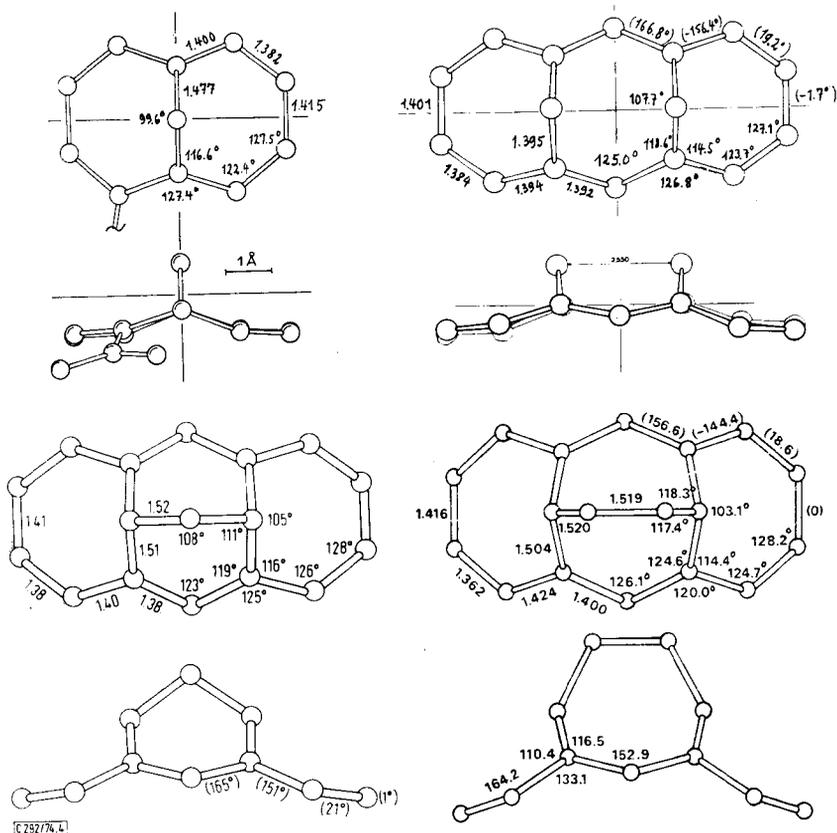


Abb. 4. Röntgenstrukturdaten für **1a**-2-Carbonsäure<sup>30</sup>, **4a**<sup>29</sup>, **5a**<sup>31</sup> und **5b**<sup>32</sup>

Für  $J(2,3)$  findet man eine Erhöhung um 0.2–0.3 Hz, für  $J(3,4)$  um 0.1–0.2 Hz. Von den Fernkopplungen zeigt insbesondere  $J(2,4)$  eine positive Änderung von ca. 0.3 Hz, die darauf schließen läßt, daß die CH-Bindungen im C(2)–C(5)-Fragment der [14]Annulene weniger stark von der koplanaren Lage abweichen als in **1a**. Ein negativer  $\pi$ -Beitrag vom Allyltyp<sup>34</sup> zu dieser Kopplung, wie er wegen der geometriebedingten Abweichung von der Orthogonalität zwischen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Elektronensystem in diesen Verbindungen erwartet werden kann und wie er insbesondere in den ESR-Spektren zum Ausdruck kommt<sup>35–37</sup>, wird dadurch vermindert.

Die geringe Differenz der vicinalen Kopplungskonstanten bedarf einer näheren Erörterung. Die Tatsache, daß diese Konstanten nicht nur von der Bindungslänge, sondern auch vom Torsionswinkel und den HCC-Valenzwinkeln abhängen, ist gut bekannt<sup>38</sup>. Die in den überbrückten Annulenen gefundene Ähnlichkeit der Kopplungs-

beiträge an benachbarten HC—CH-Fragmenten beruht zum Teil auf einer Kompensation dieser Einflüsse, worauf wir schon früher<sup>11)</sup> hingewiesen hatten. Mit Hilfe der Strukturdaten kann man versuchen, die einzelnen Beiträge quantitativ zu erfassen. Ausgehend von einem hypothetischen planaren [14]Annulen sollte die geringe Torsion der C(2)—C(3)-Bindung zu einer Abnahme von  $J(2,3)$  führen. Korrigiert man den experimentellen Wert nach der modifizierten *Karplus*-Kurve<sup>39)</sup>

$${}^3J = 7 - \cos \Phi + 5 \cos 2\Phi \quad (1)$$

so erhält man

$${}^3J = -(\cos \Phi_2 - \cos \Phi_1) + 5(\cos 2\Phi_2 - \cos 2\Phi_1) \quad (2)$$

und für **5a** ( $\Phi_1 = 0^\circ$ ,  $\Phi_2 = 21^\circ$ )  $J(2,3) = 10.61$  Hz. Für  $J(3,4)$  erübrigt sich diese Korrektur. Auch nach Berücksichtigung des Torsionswinkel-Einflusses ist also die Alternanz der  ${}^3J$ -Werte noch wesentlich geringer als in olefinischen Systemen wie **7** (Tab. 1) oder Cyclohepta-1,3,5-trien [ $J(2,3) = 5.51$ ,  $J(3,4) = 11.0$  Hz<sup>40)</sup>], und die Relation  $J(2,3) > J(3,4)$  ist jetzt mit dem Bindungslängenverhältnis im Einklang. Um jedoch auf der Basis der für ungesättigte Sechsringe abgeleiteten Beziehung<sup>41)</sup>

$$R_{\mu,\nu} = 1.614 - 0.029 {}^3J(\text{H,H}) \quad (3)$$

zu quantitativen Aussagen über die CC-Bindungslängen  $R_{\mu,\nu}$  zu gelangen, muß zusätzlich für den Effekt der HCC-Valenzwinkel  $\Theta$  korrigiert werden. Diese sind jeweils um  $3^\circ$  bzw.  $4^\circ$  kleiner als  $120^\circ$ , wenn man annimmt, daß die CH-Bindung den CCC-Innenwinkel halbiert. Mit einem Inkrement von 0.38 Hz/Grad, das man aus den Daten für Cyclohexen ( ${}^3J_{cis} = 10.11$  Hz<sup>42)</sup>,  $\Theta = 118.35^\circ$ <sup>43)</sup>) und Cyclopenten ( ${}^3J_{cis} = 5.57$  Hz<sup>42)</sup>,  $\Theta = 124.5^\circ$ <sup>44)</sup>) ableiten kann, folgt dann  $J(2,3) = 10.61 - 2.66 = 7.95$  Hz und  $J(3,4) = 9.57 - 3.04 = 6.53$  Hz. Gl. (3) liefert damit  $R_{2,3} = 1.38$  Å und  $R_{3,4} = 1.43$  Å, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Strukturdaten (Abb. 4). Eine analoge Betrachtung für **5b** ergibt hier  $R_{2,3} = 1.39$  Å und  $R_{3,4} = 1.43$  Å, ebenfalls im Einklang mit den gemessenen Werten. Identische Ergebnisse erhält man, wenn die Korrektur für den Valenzwinkel einfluß nach *Cooper* und *Manatt*<sup>42)</sup> über die CCC-Innenwinkel erfolgt und ein Inkrement von 0.2 Hz/Grad zugrunde gelegt

<sup>34)</sup> M. Karplus, J. Chem. Phys. **33**, 1842 (1960).

<sup>35)</sup> F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll und E. Vogel, Helv. Chim. Acta **48**, 1494 (1965).

<sup>36)</sup> <sup>36a)</sup> F. Gerson, J. Heinzer und E. Vogel, Helv. Chim. Acta **53**, 95 (1970). — <sup>36b)</sup> F. Gerson, K. Müllen und E. Vogel, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 2924 (1972).

<sup>37)</sup> In diesem Zusammenhang verdient Beachtung, daß der paramagnetische Ringstromeffekt im Dianion von **5a** — offensichtlich als Folge der Nichtplanarität des  $\pi$ -Systems — hinter den Erwartungen stark zurückbleibt [F. Gerson, K. Müllen und E. Vogel, Angew. Chem. **83**, 1014 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 920 (1971)]. Diese unterschiedliche Beeinflussung diamagnetischer und paramagnetischer Ringstromeffekte wurde theoretisch vorhergesagt<sup>3)</sup>.

<sup>38)</sup> M. Karplus, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2870 (1963).

<sup>39)</sup> A. A. Bothner-By, Advan. Magn. Resonance **1**, 195 (1965).

<sup>40)</sup> H. Günther und R. Wenzl, Z. Naturforsch. **22 B**, 389 (1967).

<sup>41)</sup> J. B. Pawliczek und H. Günther, Tetrahedron **26**, 1755 (1970).

<sup>42)</sup> M. A. Cooper und S. L. Manatt, Org. Magn. Resonance **2**, 511 (1970).

<sup>43)</sup> L. H. Scharpen, J. E. Wollrab und D. P. Ames, J. Chem. Phys. **49**, 2368 (1968).

<sup>44)</sup> G. W. Rathjens, J. Chem. Phys. **36**, 2401 (1962).

wird<sup>45)</sup>. Das Ergebnis dieser Betrachtung führt die Zuverlässigkeit der empirischen Beziehungen, die auf der Grundlage der *Karplus*-Theorie<sup>38)</sup> die Beeinflussung der vicinalen H,H-Kopplungskonstanten in Kohlenwasserstoffen durch geometrische Faktoren beschreiben, deutlich vor Augen.

Auch wenn man die Möglichkeit, daß Struktureinflüsse auf die H,H-Kopplungskonstanten sich zum Teil kompensieren können, in Rechnung stellt, läßt sich aus der Konstanz der  $^3J$ -Werte in der Reihe **6, 5a–c** der Schluß ziehen, daß die Konformation der äußeren C<sub>4</sub>-Einheit im Perimeter dieser Systeme durch die Brückengliederzahl

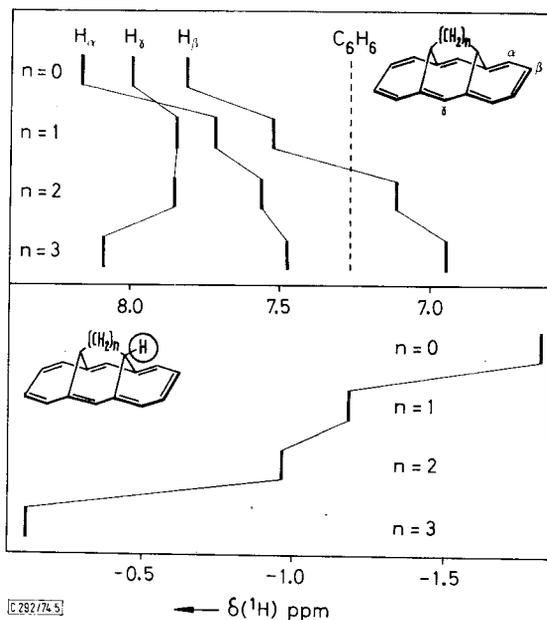


Abb. 5. Schematische Darstellung der  $^1\text{H}$ -Resonanzfrequenzen in der Reihe **6, 5a–c**

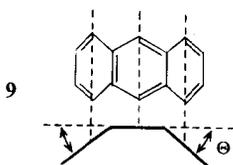
praktisch kaum verändert wird. Die Abbeugung des Perimeters, wie sie durch die Strukturanalysen aufgezeigt wird, ist in diesem Bereich demnach für Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel ohne gravierenden Einfluß.

Bieten damit die Kopplungsparameter der überbrückten [14]Annulene ein überraschend uniformes Bild, so wird andererseits, wie Abb. 5 erkennen läßt, für die chemischen Verschiebungen eine beträchtliche Variation beobachtet. Wie man feststellt, steigt mit zunehmender Zahl der Brückenglieder die Abschirmung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen an, so daß im Fall von **5c** diese Resonanzen bereits bei höherem Feld als die Benzolresonanz registriert werden. Diese diamagnetische Verschiebung der Perimeter- $^1\text{H}$ -Resonanzen hat ihr Gegenstück in einer paramagnetischen Verschiebung der Resonanzfrequenzen der Brückenprotonen. Dadurch wird zunächst der Schluß nahegelegt, daß die Diatropie der Verbindungen in der Reihe **6, 5a–c** ab-

<sup>45)</sup> Das von diesen Autoren angegebene Inkrement von 0.4 Hz/Grad bezieht sich auf eine Änderung beider CCC-Innenwinkel an der Doppelbindung des betreffenden Cycloalkens.

nimmt. Diese Erklärung ist jedoch nicht akzeptabel, da dann auch die  $H_\gamma$ -Resonanz abgeschirmt werden müßte und ferner die Konstanz der  $^3J$ -Werte einer verminderten  $\pi$ -Elektronendelokalisation widerspricht. Diese muß zwangsläufig zu stärkerer Bindungsalternanz und damit zu alternierenden  $^3J$ -Werten führen. Bei starker Störung erwartet man schließlich eine Bindungsfixierung zweiter Ordnung<sup>46)</sup>, die eine Symmetrieänderung von  $C_{2v}$  nach  $C_s$  zur Folge hätte.

Kann danach die Ursache der relativen chemischen Verschiebungen nicht in einer Änderung der Ringstromintensität gesucht werden, so müssen geometrische Faktoren dafür verantwortlich sein. In der Tat läßt sich denken, daß durch die Abbeugung des Perimeters die Ringprotonen der einen Molekülhälfte in den abschirmenden Bereich der diamagnetischen Anisotropie der anderen Molekülhälfte gelangen und ihre Resonanzen daher nach hohem Feld verschoben werden. Diese Vorstellung läßt sich durch eine Modellrechnung leicht überprüfen. Dazu haben wir den diamagnetischen Ringstromeffekt für die Protonen eines hypothetischen Anthracens berechnet, dessen äußere Sechsringe kontinuierlich aus der Ebene des mittleren Ringes abgebeugt werden (9). Der Ringstromeffekt des  $14\pi$ -Systems wird damit in seinen magnetischen Eigen-



schaften durch die Wirkung von drei Punktdipolen, die in der Mitte und in den Zentren der äußeren Ringe lokalisiert sind, ersetzt. Dabei kann quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment nicht erwartet werden, doch liefert die Näherung, wie Abb. 6 zeigt, ein überraschend gutes Bild der tatsächlichen Verhältnisse. Die für verschiedene Winkel  $\Theta$  geltenden  $\delta$ -Werte wurden mit Hilfe von Tabellen<sup>47,48)</sup> bestimmt. Der quantenmechanische Ansatz von *Haigh* und *Mallion*<sup>48)</sup> liefert erwartungsgemäß gegenüber der klassischen Berechnung nach *Johnson* und *Bovey*<sup>47)</sup> geringere Entschirmungsbeträge und einen weniger differenzierten Verlauf der Kurven, doch stimmen beide Verfahren bezüglich der Aussage, daß stärkere Abbeugung des Perimeters mit einer Hochfeldverschiebung der Perimeter- $^1H$ -Resonanzen einhergeht, überein. Im vorliegenden Fall können der *Johnson-Bovey*-Rechnung<sup>47)</sup>, die für Benzol zu hohe Werte liefern soll<sup>48)</sup>, sogar bessere Resultate zugetraut werden, da die tatsächliche diamagnetische Anisotropie für ein [14]Annulen höher veranschlagt werden muß.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse der Modellrechnung mit dem Experiment scheint uns sowohl im Hinblick auf die absolute wie auf die relative Lage der Protonenresonanzfrequenzen überzeugend genug, um im geometrischen Faktor die bestimmende Größe für die Änderungen der  $\delta$ -Werte in der Reihe 6, 5a–c zu sehen. Wie Abb. 4 verdeutlicht, wird auch die Entschirmung der Brückenprotonen damit verständlich,

<sup>46)</sup> *G. Binsch*, The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry, Bd. 3, Jerusalem 1971.

<sup>47)</sup> *C. E. Johnson* und *F. A. Bovey*, J. Chem. Phys. **29**, 1012 (1958).

<sup>48)</sup> *C. W. Haigh* und *R. B. Mallion*, Org. Magn. Resonance **4**, 203 (1972).

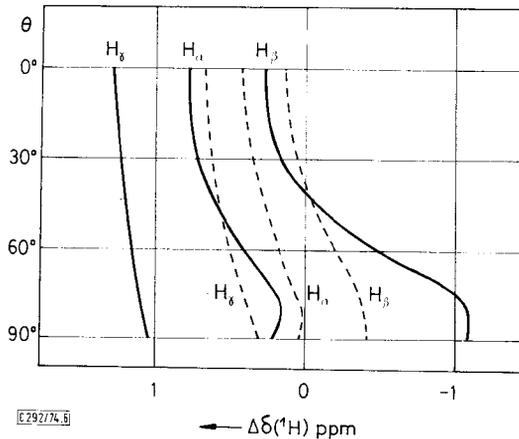


Abb. 6. Ergebnisse der Modellrechnungen für den Ringstromeffekt in überbrückten [14]Annulenen (vgl. Text); — nach Johnson und Bovey<sup>47)</sup>; - - - nach Haigh und Mallion<sup>48)</sup>

denn diese Kerne gelangen bei zunehmender Abbeugung in den Bereich verminderter Abschirmung. Andererseits liegt es auf der Hand, daß eine Reihe von Details durch das einfache Modell nicht erfaßt werden können. So fällt auf, daß im Fall von **6**  $\delta_\alpha > \delta_\gamma > \delta_\beta$  gilt, während sonst immer  $\delta_\gamma > \delta_\alpha > \delta_\beta$  vorliegt. Als mögliche Ursache kommt hier die diamagnetische Anisotropie der C(15)–C(16)-Bindung in Frage, in deren abschirmendem Bereich sich die beiden  $\gamma$ -Protonen befinden. Ferner ist für **5c** eine beträchtliche Entschirmung der  $H_\gamma$ -Resonanz zu verzeichnen, die auch mit einem van-der-Waals-Effekt zwischen 7,14-H und der mittleren Methylengruppe der Brücke nicht vollständig erklärt werden kann (vgl. S. 654). Die quantitative Beschreibung solcher Abschirmeffekte gestaltet sich jedoch schwierig, weil dafür die komplizierte Geometrie der Systeme voll berücksichtigt werden müßte. Ferner darf nicht übersehen werden, daß unsere  $\delta$ -Werte nicht auf unendliche Verdünnung extrapoliert wurden und somit Konzentrationseffekte nicht ausgeschlossen werden können. Für Lösungsmittel wie Chloroform sind ferner — insbesondere bei den Oxiden — solvensbedingte Verschiebungen zu erwarten, wie der Vergleich unserer in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CCl}_4$  erhaltenen Ergebnisse zeigt (Tab. 1).

Die hier gemachten Erfahrungen unterstreichen, daß die Protonenresonanzfrequenzen nur dann als Maß für Ringstromintensitäten und den Grad der  $\pi$ -Elektronen-delokalisation in cyclischen  $\pi$ -Systemen gelten können, wenn die geometrischen Faktoren voll berücksichtigt werden. Eine auf  $\delta(^1\text{H})$ -Werte gegründete Aromatizitätsskala erscheint daher wenig sinnvoll, zumal in den meisten Fällen neben dem Ringstromeffekt eine Reihe von Nachbargruppeneffekten die Abschirmung der einzelnen Protonen zusätzlich beeinflusst. Unsere Aussage, daß die cyclische Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen in den hier untersuchten Systemen durch die Abbeugung des Perimeters nicht signifikant beeinträchtigt wird, basiert daher in erster Linie auf den beobachteten H,H-Kopplungskonstanten. Sie wird unabhängig durch die ESR-spektroskopischen Ergebnisse<sup>36,37)</sup> bestätigt.

### Die innermolekulare Beweglichkeit in **5c**

Wie bereits oben erwähnt, fanden wir das Spektrum von **5c** temperaturabhängig. Insbesondere ändert sich beim Abkühlen der Meßlösung die Linienform der 7,14-H-Resonanz, die bei  $-50^{\circ}\text{C}$  als 1:1-Dublett registriert wird (Abb. 7).

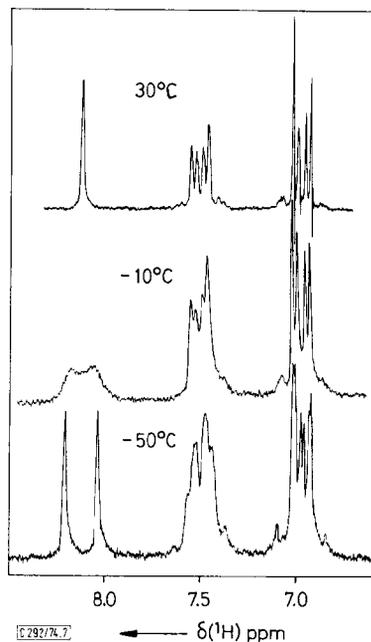
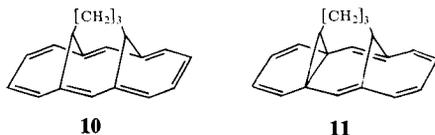


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **5c** im Resonanzbereich der Perimeterprotonen; Meßfrequenz 100 MHz

Es lag nahe, die Ursache für diesen Effekt in der konformativen Beweglichkeit der Pentandiylidenbrücke zu sehen. Eine Doppelbindungsverschiebung von dem bei **8** beobachteten Typ<sup>26)</sup>, oder eine Dien-Trien-Valenztautomerie, wie wir sie bei Derivaten von **1a** fanden<sup>49)</sup>, kann dafür nicht in Frage kommen, da auch im Gebiet des langsamen Austauschs alle Perimeterprotonen von **5c** entschirmt sind. Diese Deutung wird durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung bestätigt, das bereits bei  $-30^{\circ}\text{C}$  für alle vier Resonanzen  $\text{sp}^2$ -hybridisierter Kohlenstoffatome eine Aufspaltung liefert. Olefinische Strukturen wie **10** oder **11** sollten statt der beobachteten 8 nur 7 bzw. 6 Signale zeigen, sofern  $\text{C}_3$ -Symmetrie vorliegt. Bei  $\text{C}_1$ -Symmetrie wären andererseits alle 14 Perimeterkohlenstoffatome chemisch verschieden.



<sup>49)</sup> H. Günther, H. Schmickler, W. Bremser, F. A. Straube und E. Vogel, *Angew. Chem.* **85**, 585 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 570 (1973).

Die Änderungen der Linienform der 7,14-H-Resonanz wurden im Rahmen der *Anderson-Kubo-Sack-Theorie*<sup>50-52) quantitativ ausgewertet. Die für verschiedene  $k$ -Werte berechneten Spektren zeigt Abb. 8 zusammen mit den experimentellen Kurven. Das Arrhenius-Diagramm lieferte  $E_a = 14.2 \pm 0.3$  kcal/mol und  $\log A = 13.3 \pm 0.3$ ; aus dem  $\log(k/T)/(1/T)$ -Diagramm erhielt man  $\Delta H^\ddagger = 13.7 \pm 0.3$  kcal/mol und  $\Delta S^\ddagger = -0.5 \pm 0.3$  Clausius<sup>53)</sup>.</sup>

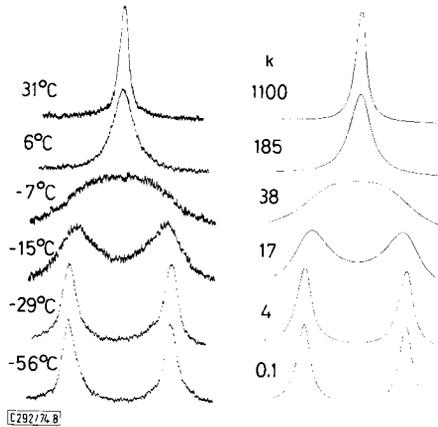
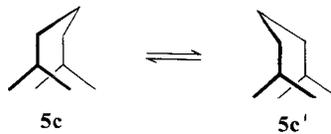


Abb. 8. Experimentelle (links) und berechnete (rechts) Linienform der 7,14-H-Resonanz in **5c** in Abhängigkeit von der Temperatur;  $k$ -Werte in  $s^{-1}$

Die hier gefundene Beweglichkeit der Alkandiyliidenbrücke, die beim nächstniederen Homologen **5b** wegen der im Kristall gefundenen Struktur mit  $C_{2v}$ -Symmetrie<sup>32)</sup> nicht erwartet werden kann<sup>54)</sup>, ist wohl am ehesten mit dem Inversionsprozeß zu vergleichen, der nach NMR-Befunden von *Anet* und *Brown*<sup>55)</sup> im [3.3]Paracyclophan vorliegt. Sie kann daher durch die Formulierung  $5c \rightleftharpoons 5c'$  wiedergegeben werden:



Das Spektrum der Brückenprotonen von **5c** ist im Gebiet des langsamen Austauschs zu komplex, um eine Konformationsanalyse zu erlauben. Die zwischen 7-H und 14-H gefundene Verschiebungsdifferenz von 0.17 ppm läßt vermuten, daß jeweils das zur zentralen Methylengruppe der Brücke *syn*-ständige Perimeterproton in  $\gamma$ -Stellung durch einen van-der-Waals-Effekt<sup>28)</sup> entschirmt wird, ein Befund, der die oben

<sup>50)</sup> P. W. Anderson, J. Phys. Soc. Japan **9**, 316 (1954).

<sup>51)</sup> R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan **9**, 935 (1954).

<sup>52)</sup> R. A. Sack, Mol. Phys. **1**, 163 (1958).

<sup>53)</sup> Bei den angegebenen Fehlern handelt es sich um die bei der Regression erzielten Standardabweichungen für Steigung und Achsenabschnitt.

<sup>54)</sup> Bei Tieftemperatur-NMR-Messungen (bis  $-70^\circ C$ ) konnte keine Linienverbreiterung festgestellt werden.

<sup>55)</sup> F. A. L. Anet und M. A. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 2389 (1969).

gegebene Formulierung stützt. Die gegenüber dem [3.3]Paracyclophan um ca. 2 kcal/mol erhöhte Inversionbarriere kann als Ausdruck der größeren Starrheit des Kohlenstoffgerüsts von **5c** gesehen werden.

### Theoretische Berechnungen

Um weitere Kenntnisse über die  $\pi$ -Elektronenstruktur der überbrückten Annulene zu sammeln, haben wir quantenchemische Rechnungen für die  $\pi$ -Systeme von **1a** und **5b** durchgeführt. Insbesondere sollte dabei geprüft werden, inwieweit die Berücksichtigung transannularer elektronischer Wechselwirkungen zwischen den Zentren 1 und 6 sowie 8 und 13 für die korrekte Berechnung der Bindungslängen essentiell ist. Daß solche Wechselwirkungen existieren, ist schon früher UV-<sup>56)</sup> und ESR-spektroskopisch<sup>36)</sup> und kürzlich sehr deutlich durch PE-Messungen<sup>57)</sup> belegt worden.

Wir benutzten ein MO-Verfahren mit variablem Resonanzintegral  $\beta$ , das auf der *Pople-Pariser-Parr-Methode*<sup>58)</sup> beruht und *Ohno-Integrale*<sup>59)</sup> einsetzt<sup>60)</sup>. Die Ausgangsgeometrie der Verbindungen berechneten wir mit unserem Koordinatenprogramm YCOR<sup>60)</sup> unter Verwendung von CC-Bindungslängen von 1.40 Å und den durch die Röntgenstrukturanalysen<sup>29,31)</sup> ermittelten transannularen Abständen  $R_{1,6}$ ,  $R_{2,5}$  und  $R_{7,14}$ . Die Torsionswinkel  $\Phi$  wurden über die Beziehung  $\beta = \beta_0 \cos \Phi$  mit  $\beta_0 = -1.81$  eV<sup>60)</sup>, d. h. durch Herabsetzung der Resonanzintegrale, simuliert. Aus den erhaltenen  $\pi$ -Bindungsordnungen  $P_{\mu,\nu}$  wurden schließlich nach der für alternierende Kohlenwasserstoffe neu abgeleiteten Gleichung<sup>60)</sup>

$$R_{\mu,\nu} = 1.495 - 0.108 P_{\mu,\nu} - 0.054 P_{\mu,\nu}^2 \quad (4)$$

die CC-Bindungslängen berechnet. Beste Übereinstimmung mit dem Experiment (vgl. Tab. 2) erhielt man für **1a** mit  $\beta(1,6) = -1.1$  eV und für **5b** mit  $\beta(1,6) = \beta(8,13) = -0.3$  eV.

Tab. 2. Experimentelle (a) und berechnete (b) CC-Bindungslängen im Perimeter von **1a** und **5a** (in Å)

		(a)	(b)
<b>1a</b>	$R_{1,2}$	1.409	1.419
	$R_{2,3}$	1.383	1.385
	$R_{3,4}$	1.415	1.416
<b>5a</b>	$R_{1,2}$	1.40	1.418
	$R_{2,3}$	1.38	1.389
	$R_{3,4}$	1.41	1.415
	$R_{6,7}$	1.38	1.402

Während danach das 10- $\pi$ -System in **1a** als stark gestört betrachtet werden muß, kommen die überbrückten [14]Annulene dem ungestörten 14- $\pi$ -System wesentlich

<sup>56)</sup> H.-R. Blattmann, W. A. Böll, E. Heilbronner, G. Hohlneicher, E. Vogel und J.-P. Weber, Helv. Chim. Acta **49**, 2017 (1966).

<sup>57)</sup> R. Boschi, W. Schmidt und J.-C. Gfeller, Tetrahedron Lett. **1972**, 4107.

<sup>58)</sup> M. J. S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw Hill Book Co., New York 1969.

<sup>59)</sup> K. Ohno, Teor. Chim. Acta **2**, 219 (1964).

<sup>60)</sup> H. Günther und D. Cremer, unveröffentlicht.

näher. Da der transannulare Abstand nur um ca. 6% ansteigt, dürfte die Ursache der verminderten transannularen Wechselwirkung möglicherweise auch in einer besseren Ausrichtung der Kohlenstoff- $2p_z$ -Orbitale in  $z$ -Richtung zu suchen sein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige Förderung dieser Untersuchung. D. C. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium. Die Rechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Köln mit einem Siemens 4004 Rechner durchgeführt.

## Experimenteller Teil

Für die NMR-Messungen dienten entgaste Lösungen; Solvens und Konzentration sind in Tab. 1 angegeben. Die Spektren wurden mit einem Varian A 60 oder HA100-Spektrometer, mit letzterem im Frequenzsweep-Verfahren, registriert. Die experimentellen Linienfrequenzen erhielt man als arithmetische Mittelwerte aus jeweils 10 Einzelmessungen. Die Standardabweichung war kleiner als 0.1 Hz, so daß auch der Fehler in den H,H-Kopplungskonstanten mit  $<0.1$  Hz angegeben werden kann, da bei der iterativen Analyse nach dem LAOCOON-Verfahren<sup>61)</sup> die Standardabweichung zwischen berechneten und experimentellen Linienfrequenzen unter dem Meßfehler lag.

Für die Tieftemperaturmessungen an **5c** diente die von uns früher<sup>62)</sup> für das HA100-Spektrometer beschriebene Temperiereinrichtung. Die theoretische Linienform nach der Anderson-Kubo-Sack-Theorie<sup>50-52)</sup> berechnete man mit einem von Ulmen erstellten Programm<sup>63)</sup>. Die Verschiebungsdifferenz  $\Delta\nu$  betrug bei 100 MHz Meßfrequenz 17.1 Hz. Die natürliche Linienbreite bestimmte man im Gebiet des schnellen Austauschs zu 1.9 Hz. Inhomogenitätsverbreiterungen bei tieferen Temperaturen wurden über ein Standardsignal ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) erfaßt. Am Koaleszenzpunkt ( $-7.5^\circ\text{C}$ ) erhielt man  $\Delta G^\ddagger = 13.55$  kcal/mol.

<sup>61)</sup> S. Castellano und A. A. Bothner-By, J. Chem. Phys. **41**, 3863 (1964).

<sup>62)</sup> M. Görlitz und H. Günther, Tetrahedron **25**, 4467 (1969).

<sup>63)</sup> J. Ulmen, Dissertation, Univ. Köln 1973.