

Abbildung 1 zeigt die Struktur des komplexen Dikations von $(1) \cdot 2 \text{NaJ}$, das eine kristallographische Punktsymmetrie besitzt. Zwei Natrium-Ionen sind in den tricyclischen Liganden eingeschlossen, wobei jedes an zwei Stickstoffatome und fünf Sauerstoffatome von (1) gebunden ist.

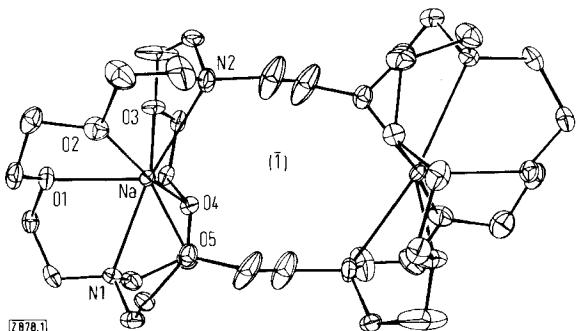


Abb. 1. Kristallstruktur des komplexen Dikations der Einschlüsseverbindung $(1) \cdot 2 \text{NaJ}$.

Die Abstände von Na^+ zu N1 und N2 betragen 2.70(1) bzw. 2.71(1) Å, die zu O1, O2, O3, O4 und O5 variieren zwischen 2.39(1) und 2.48(1) Å. Ähnliche Werte wurden beim [2]-Kryptat (222) · NaJ gefunden sowie bei komplexen Natriumsalzen mit cyclischen Polyäthern^[2, 3].

Die Jodid-Ionen befinden sich nicht mehr in Wechselwirkung mit den Natrium-Ionen; alle Abstände $\text{Na}^+ \dots \text{J}^-$ sind größer als 5 Å. Die Distanz zwischen den beiden Natrium-Ionen in demselben Liganden ist 6.40 Å.

Die Strukturbestimmung bestätigt, daß der tricyclische Ligand (1) zwei Metallkationen einschließen kann. Seine beiden molekularen Hohlräume haben annähernd den gleichen Durchmesser wie der des bicyclischen Liganden (222) im [2]-Kryptat (222) · NaJ, welches eine hohe Stabilität aufweist^[2]. Die Stabilität der [3]-Kryptate bzw. die Selektivität der tricyclischen Liganden sind weniger ausgeprägt als bei den [2]-Kryptaten bzw. bicyclischen Liganden^[4]. Dies ist wahrscheinlich vor allem auf eine höhere Flexibilität der Tricyclen zurückzuführen.

Eingegangen am 22. Juni 1973 [Z 878]

[1] J. M. Lehn, J. Simon u. J. Wagner, Angew. Chem. 85, 622 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 579 (1973).

[2] D. Moras u. R. Weiss, Acta Crystallogr. B 29, 396 (1973).

[3] M. A. Bush u. M. R. Truter, J. C. S. Perkin II 1972, 341.

[4] J. Cheney, J. M. Lehn, J. P. Sauvage u. M. E. Stubbs, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1100.

Die Natur der aus Tricyclo[3.1.1.0^{2,4}]-heptan-6-yl- und Tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]-heptan-4-yl-Derivaten erhaltenen Carbokationen^[**]

Von S. Masamune, M. Sakai, A. V. Kemp-Jones, H. Ona, A. Venot und T. Nakashima^[*]

Die erfolgreiche Erzeugung des strukturell einzigartigen Carbokations (1) mit C_{4v} -Symmetrie aus dem Homotetra-

[*] Prof. Dr. S. Masamune, Dr. M. Sakai, Dr. A. V. Kemp-Jones, H. Ona, Dr. A. Venot und Dr. T. Nakashima
Department of Chemistry, University of Alberta
Edmonton, Alberta (Canada)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Research Council of Canada unterstützt.

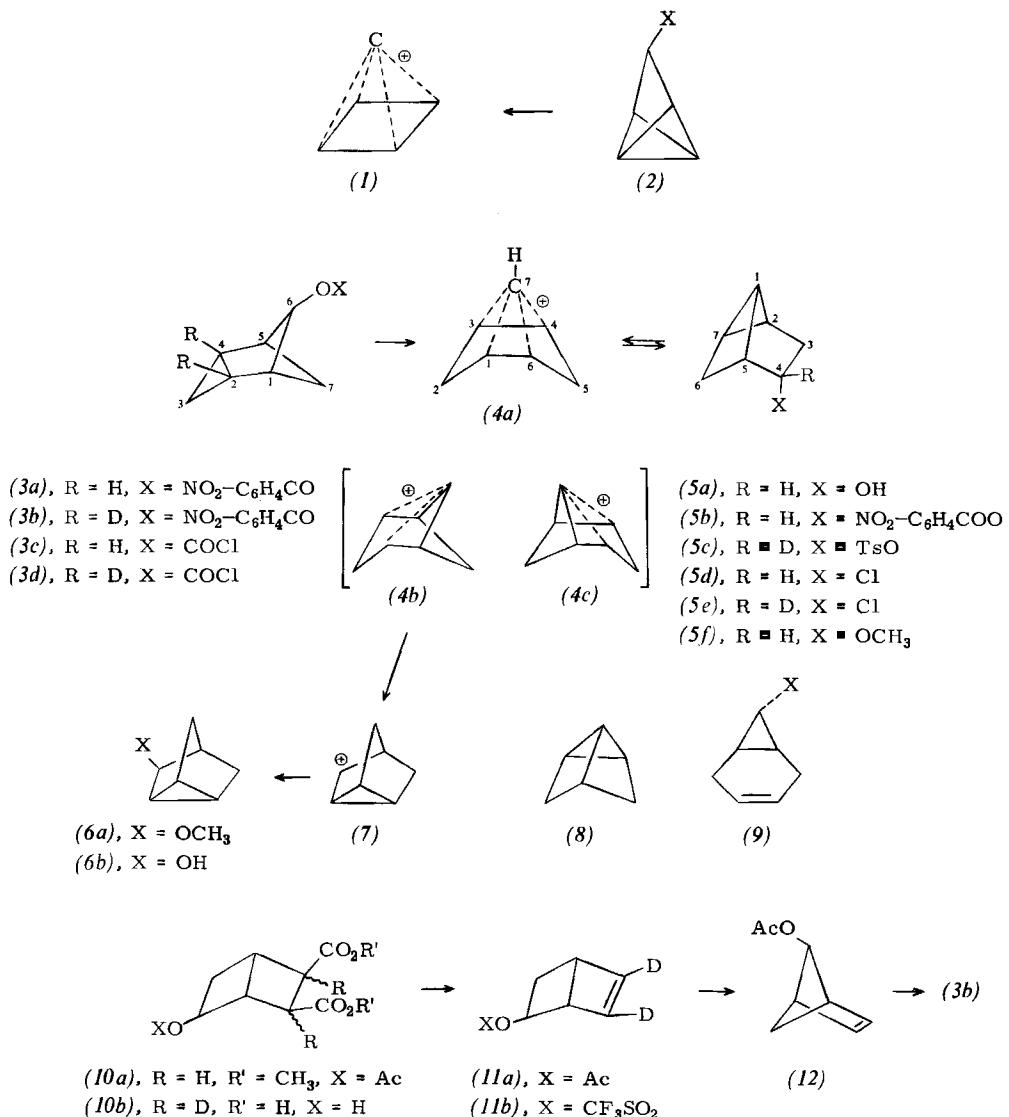
hedran-System (2)^[1] ließ annehmen, daß die Solvolysen von *exo-anti*-Tricyclo[3.1.1.0^{2,4}]heptan-6-yl-*p*-nitrobenzoat (3a)^[2] über eine ionische Spezies (4a) mit C_{2v} -Symmetrie – ein Bis-Homologes von (1) – oder ein äquivalentes System verlaufen könnte. Diese Annahme wurde nunmehr bestätigt; wir berichten hier über die bemerkenswerten Eigenschaften des Carbokations.

Das 2,4-Dideuterio-Derivat (3b) wurde nach einer modifizierten älteren Vorschrift^[2, 3] in weit höherer Gesamtausbeute als früher dargestellt. So bewirkte die Behandlung des Dimethylesters (10a) mit Natriummethanolat in CH_3OD und Hydrolyse mit D_2O (NaOD) die Inkorporation von 1.8 Deuteriumatomen pro Molekül; das erhaltene (10b) ließ sich durch Acetylierung und Kolbe-Elektrolyse ohne Deuteriumverlust in das Dideuteriobicyclo[2.2.0]hexen-Derivat (11a) überführen^[4]. Die Solvolysen des Trifluormethansulfonats (11b) in Essigsäure verlief bei Raumtemperatur ($\tau_{1/2} = \text{ca. } 45 \text{ min}$) glatt und nahezu quantitativ zu Bicyclo[2.1.1]hexen-5-ylacetat (1.8 D) (12), das unter den Solvolysenbedingungen nicht zerfiel, so daß das Problem der leichten 1,3-sigmatropen Umwandlung von (12)^[5] jetzt gelöst ist. Die Überführung von (12) in (3b) (1.8 D) gelingt wie früher beschrieben.

Das *p*-Nitrobenzoat (3b) ergibt bei der Solvolysen in 60-proz. wäßrigem Dioxan *endo*-Tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan-4-ol (5a) (Ausb. ca. 70 %) und das entsprechende *p*-Nitrobenzoat (5b) (ca. 20 %). Die $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigt, daß C-4 in beiden Produkten nur mit 0.45 statt 0.9 D substituiert ist^[5]; ferner steht das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von (5a) im Einklang mit einer vollständigen Gleichverteilung des Deuteriums zwischen C-2, C-4, C-5 und C-7 [$\delta_{\text{TMS}}(\text{CDCl}_3)$: 24.2, 78.4, 42.4 bzw. 19.4]^[6]. Diese Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß die Solvolysen von (3a) über das intermediäre Kation (4a) verläuft, oder daß die Gleichgewichtseinstellung zwischen den niedriger-symmetrischen (C_s) Kationen (4b) und (4c) vor der Anlagerung des Lösungsmittels abgeschlossen ist. Außerdem ist dieses Kation (bzw. diese Kationen) sehr wahrscheinlich für die bei der Acetolyse des Tosylats (5c)^[7] beobachtete Deuteriumverteilung verantwortlich.

Um weiteren Einblick in die Natur der Kationen (4a) oder (4b) und (4c) zu gewinnen, haben wir die langlebige ionische Spezies aus (3c), (3d), (5d) und (5e)^[8] in superaciden Medien erzeugt. Lösungen von (3c) und (5d) in $\text{SbF}_5\text{-SO}_2\text{ClF}$ (1:5) wiesen bei -110°C gleiche $^{13}\text{C-NMR}$ - und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf^[9]. Die Intensität der Signale sowie die Off-Resonanz-Spektren gestatteten eine einfache Zuordnung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale [$\delta_{\text{TMS}} = 39.38$ (C-1), 8.09 (C-2), -17.15 ppm (C-7)]^[10]. Das entsprechende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das mit dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum im Einklang steht, zeigt drei recht breite Signale bei $\tau = 5.89$, 7.46 und 8.37 ppm (4:2:3); das Signal des apikalen 7-H^[10] überlappt mit dem von 2-H (5-H). (Die Signalverbreiterung ist z. T. durch die Viskosität der Lösung bedingt.) Bei (3d) und (5e) ist die Intensität des Signals bei $\tau = 5.89$ auf 1/2 bzw. 3/4 herabgesetzt, so daß das Signal mit Sicherheit 1-H, 3-H, 4-H und 6-H zugeordnet werden kann.

Beim Verdünnen der superaciden Lösungen von (3c) und (5d) mit Methanol, das überschüssiges Natriummethanolat oder -carbonat enthält, bei -78°C entsteht in über 80-proz. Ausbeute (5f) als einziges isolierbares Produkt. Daher formulieren wir das bei -100°C beobachtete Kation als (4a); dabei sind die Beschränkungen der NMR-Zeitskala berücksichtigt. Das Kation ist thermisch labil; beim Erwärmen seiner Lösung auf -80°C tritt eine irreversible Umlagerung ein, die sich durch einen neuen Satz von NMR-Signalen [(TMS extern) $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 7.50$



(2H, d; $J=13\text{Hz}$), 6.56 (1H, s), 6.13 (2H, d; $J=13\text{Hz}$), 5.56 (1H, t; $J\approx4\text{Hz}$), 3.52 (2H, br. s), 0.36 (1H, br. s); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta_{\text{TMS}}=42.3, 46.3, 86.1, 111.4, 258.3$ mit einigen schlecht-definierten Untergrundsignalen (polymeres Material) zu erkennen gibt. Das Verdünnen ($\text{CH}_3\text{OH}-\text{Na}_2\text{CO}_3$, s.o.) dieser Lösungen nach dem Erwärmen (-80 auf -40°C) ergab 3-Methoxy-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (*6a*)^[11] in ca. 50% Ausbeute. Die NMR-Signale des entsprechenden Alkohols (*6b*) in $\text{SbF}_5-\text{SO}_2\text{ClF}$ bei -50°C decken sich in der Tat mit den oben angegebenen. Diese Ergebnisse gestatten es, dem umgelagerten Kation die Struktur (*7*) zuzuordnen. Der Weg von (*4a*) nach (*7*) scheint keine Besonderheit zu sein.

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von (*4a*) ist vermutlich mit dem von Hart und Kuzuya^[12] mitgeteilten vergleichbar, doch muß die ^{13}C -Absorption des apikalen C-Atoms bei $\delta=-17.15$ kommentiert werden. Wir haben früher festgestellt, daß zunehmende Spannung im Molekül eine Verschiebung der ^{13}C -Signale nach hohem Feld bewirkt. Eine Überprüfung der Spektren von Tricyclen wie (*5a*), (*3a*), (*6a*) und Tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan (*8*) zeigt, daß das höchste Signal zwischen $\delta=15$ und $\delta=20\text{ ppm}$ erscheint, d.h. ca. 30–40 ppm niedriger liegt als das Signal von C-7 in (*4a*). Dies läßt mit Sicherheit annehmen, daß die s,p-Hybridisierung der bindenden Orbitale dieses Kohlenstoffatoms einzigartig ist und daß es ferner nur eine minimale positive Ladung trägt. Die Entscheidung zwis-

schen dem einzelnen Kation (*4a*) und dem äquilibrierenden Paar aus (*4b*) und (*4c*) steht zwar noch aus, doch deuten andere theoretische und experimentelle Ergebnisse aus jüngster Zeit darauf hin, daß die besondere Spezies, die sich in superaciden Medien bildet, eher (*4a*) als (*4b*) und (*4c*) sein könnte^[13].

Eingegangen am 2. Juli 1973 [Z 880]

[1] S. Masamune, M. Sakai u. H. Ona, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8955 (1972); S. Masamune, M. Sakai, H. Ona u. A. J. Jones, ibid. 94, 8956 (1972). Theoretische Argumente zum Kation (*1*) s. W. D. Stohrer u. R. Hoffmann, ibid. 94, 1661 (1972); S. Yoneda u. Z. Yoshida, Chem. Lett. 1972, 607; W. J. Hehre, persönliche Mitteilung.

[2] S. Masamune, R. Vukov, M. J. Bennett u. J. T. Purdham, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8239 (1972); vgl. P. G. Gassman u. X. Creary, ibid. 95, 2729 (1973).

[3] S. Masamune, S. Takada, N. Nakatsuka, R. Vukov u. E. N. Cain, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4322 (1969); S. Masamune, E. N. Cain, R. Vukov, S. Takada u. N. Nakatsuka, Chem. Commun. 1969, 243.

[4] Ähnliche Reaktionsfolgen s. H. H. Westberg, E. N. Cain u. S. Masamune, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7512 (1969).

[5] Das Signal von 4-H von (*5a*) bzw. (*5b*) erscheint bei $\tau=5.66$ bzw. 4.62 (CDCl_3). Die Intensität dieser Signale wurde mit der Intensität der Signale im aromatischen Bereich verglichen. Für diesen analytischen Zweck wurde (*5a*) in (*5b*) überführt.

[6] J. B. Stothers, C. T. Tan, A. Nickon, F. Huang, R. Sridhar u. R. Weglein, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8581 (1972); D. H. Hunter, A. L. Johnson, J. B. Stothers, A. Nickon, J. L. Lambert u. D. F. Corey, ibid. 94, 8583 (1972). Die Zuordnung von C-2 und C-7 ist möglicherweise umzukehren.

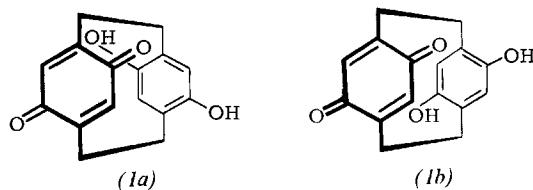
[7] R. K. Lustgarten, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7602 (1972).

- [8] Neuere Übersicht über langlebige Carbokationen s. G. A. Olah, Angew. Chem. 85, 183 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 173 (1973).
[9] Versuche, (4a) aus den (3c) und (5d) entsprechenden Hydroxy- und Methoxy-Derivaten zu erzeugen, führten offenbar unter Protonierung des Cyclopropanrings und der OH-Gruppe zu völlig anderen Kationen.
[10] (4a) wurde willkürlich numeriert.
[11] J. D. Roberts, W. Bennett u. R. Armstrong, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3329 (1950); S. Winstein, H. M. Walborsky u. K. Schreiber, ibid. 72, 5795 (1950).
[12] H. Hart u. M. Kuzuya, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8958 (1972).
[13] Untersuchungen der Solvolysen (Trifluormethansulfonat) und der Desaminierung von (9) deuteten nicht auf eine Beteiligung der Doppelbindung; vgl. W. Kirmse u. F. Scheidt, Angew. Chem. 83, 251 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 263 (1971).

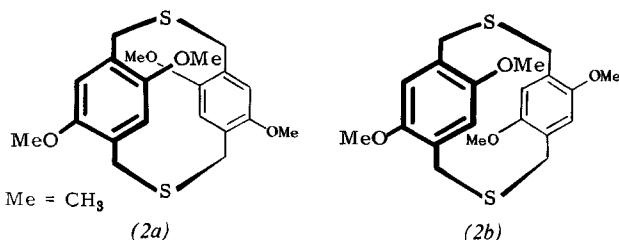
Ein „intramolekulares Chinhydrion“^[1]

Von Walter Rebafka und Heinz A. Staab^[*]

Im Rahmen der Untersuchung transanularer Wechselwirkungen bei [2.2]Phanen^[1,2] interessierten Verbindungen, bei denen hohe Elektronenaffinität des einen und niedrige Ionisierungsenergie des anderen Molekülteils intramolekulare Donor-Acceptor-Wechselwirkungen begünstigen. Ideale Voraussetzungen hierfür sollte das „intramolekulare Chinhydrion“^[3] der [2.2]Paracyclophan-Reihe bieten, für das sich die pseudoortho-Konfiguration (1a) und die pseudogeminale Konfiguration (1b) voraussehen lassen. Wir berichten hier über die Synthese von (1)^[4].

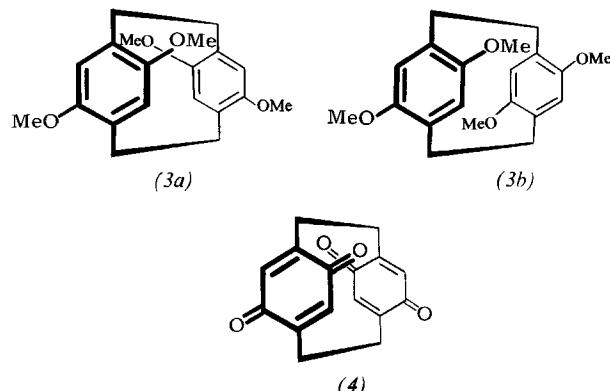


1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dimethoxybenzol (0.1 M in Tetrahydrofuran) und 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol (0.1 M in Dimethylformamid) wurden durch gleichzeitiges Eintropfen in eine Suspension überschüssigen wasserfreien Kaliumcarbonats in siedendem Tetrahydrofuran/Dimethylformamid (1:1) (Apparatur siehe^[5]) zu 5,8,14,17-Tetramethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophan (2a)/(2b) cyclisiert (20–23% Ausb.). Chromatographie aus Chloroform an Kieselgel ergab die beiden Stereoisomeren vom $F_p = 211\text{--}213^\circ\text{C}$ und $243\text{--}246^\circ\text{C}$ ^[6] im Verhältnis von etwa 2:1; die Zuordnung zum chiralen (2a) und zum achiralen (2b) ist noch nicht eindeutig geklärt.



Die Ringverengung zum 4,7,12,15-Tetramethoxy[2.2]paracyclophan (3a) oder (3b) wurde auf drei Wegen erreicht: 1. über die aus (2a) und (2b) oder dem (2a)/(2b)-Gemisch erhaltenen Disulfone (H_2O_2 , Chloroform/Eisessig, $\approx 70\%$ Ausb.) durch Gasphasenpyrolyse (440°C , 10^{-3} Torr, 30–45% Ausb.); 2. durch Photolyse der Disulfone

(Suspension in Benzol, Hg-Hochdrucklampe, 75 min, 50% Ausb.); 3. durch direkte photolytische Desulfurierung von (2a)/(2b) in Triäthylphosphit in Abwandlung eines Verfahrens von Bruhin und Jenny^[7] (Hg-Hochdrucklampe, 1 h, 45–65% Ausb.). Bei allen Ringverengungsreaktionen entstand – gleichgültig, ob von (2a), (2b) oder dem (2a)/(2b)-Gemisch ausgegangen wurde – nur ein Produkt ($F_p = 121\text{--}122^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\tau = 3.91$ (s, 4 arom. H), 6.34 (s, 12 Methoxy-H), 7.6–6.6 (AA'BB', 8 Methylen-H)^[6]). Die Entscheidung zwischen (3a) und (3b) fiel zugunsten des chiralen (3a), denn durch Chromatographie an (–)-2-(4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidien-aminoxy)-propionsäure (,(–)-TAPA“; 10%)/Kieselgel aus Cyclohexan/Methylenchlorid (3:1) gelang eine partielle Enantiomerentrennung: maximale Drehwerte $[\alpha]_{D}^{25} = +17.8^\circ$ (0.4 g/100 ml; $CHCl_3$) und -18.0° (0.4 g/100 ml; $CHCl_3$); (–)-(3a) bildet mit (–)-TAPA den stabileren Komplex. Mit großer Wahrscheinlichkeit haben auch die Folgeprodukte von (3a) die pseudoortho-Konfiguration.



Die Entmethylierung von (3a) gelang nur durch Erhitzen mit Methylmagnesiumjodid (15 min, $170\text{--}185^\circ\text{C}$, unter Stickstoff)^[8]. Das entstandene wenig stabile Tetrahydroxy-[2.2]paracyclophan wurde ohne weitere Reinigung mit Natriumperjodat in Tetrahydrofuran (20°C , 40–60 min) zum Bis-chinon (4) oxidiert [Ausb. (3a) → (4) $\approx 50\%$]. (4) bildet gelbe Kristalle, die sich oberhalb 200°C zersetzen. $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\tau = 7.8\text{--}6.5$ (m, 8 Methylen-H), 3.70 (d, 4 arom. H; $J \approx 0.9$ Hz); MS: M^+ 268 (Basis-Massenlinie); die Fragmentierung entspricht weitgehend der der einfachen *p*-Benzochinone (keine Fragmentierung in die Molekülhälften wie bei echten [2.2]Paracyclophanen); IR (KBr): $vOH = 3420\text{ cm}^{-1}$, $vCO = 1645\text{ cm}^{-1}$.

Katalytische Hydrierung von (4) (Pd/C, Dioxan, berechnete H_2 -Menge) ergab nach Chromatographie (Kieselgel, aus Äther/Chloroform) und Umkristallisation aus Benzol/Äther das intramolekulare Chinhydrion (1a)^[6] in 70% Ausbeute. Massenspektrum: M^+ gef. 270.0868, ber. 270.0891; $^1\text{H-NMR}$ ($[D_6]$ -Aceton): $\tau = 7.8\text{--}6.5$ (m, 8 Methylen-H), 3.95 (s, 2 H), 3.80 (s, 2 H), 2.22 (s, 2 H (OH, konzentrationsabhängig, Austausch mit D_2O und CD_3OD)); IR (KBr): $vOH = 3420\text{ cm}^{-1}$, $vCO = 1645\text{ cm}^{-1}$.

Im Gegensatz zu dem in Lösung partiell dissoziierenden Chinhydrion bilden die schwarzvioletten (1a)-Kristalle in polaren Lösungsmitteln weinrote Lösungen. Das Absorptionsspektrum von (1a) in Methanol hat eine extrem breite Absorptionsbande ($\lambda_{max} = 515\text{ nm}$, $\epsilon = 170$), die sich auf der langwelligen Seite bis weit über 600 nm erstreckt.

(1a) wird in Lösung durch Luft-Sauerstoff zu (4) oxidiert. Ein schneller Wechsel der Oxidationsstufen zwischen beiden Ringen unter Austausch der Wasserstoffatome hat

[*] Dipl.-Chem. W. Rebafka und Prof. Dr. H. A. Staab
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7