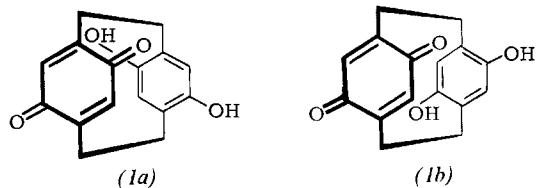


- [8] Neuere Übersicht über langlebige Carbokationen s. G. A. Olah, *Angew. Chem.* 85, 183 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 173 (1973).
 [9] Versuche, (4a) aus den (3c) und (5d) entsprechenden Hydroxy- und Methoxy-Derivaten zu erzeugen, führten offenbar unter Protonierung des Cyclopropanrings 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).

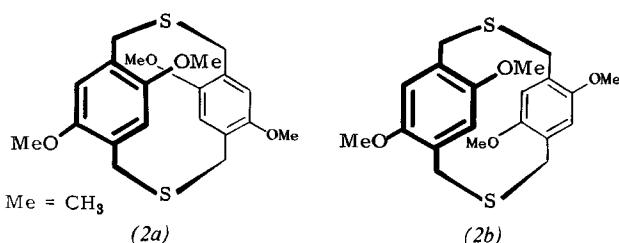
Ein „intramolekulares Chinhydrion“^[1]

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].

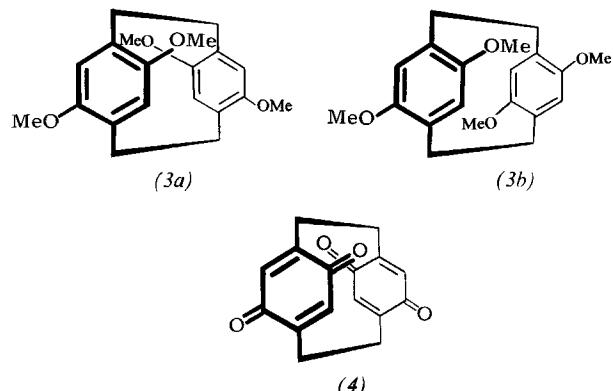


1,4-Bis(brommethyl)-2,5-dimethoxybenzol (0.1 M in Tetrahydrofuran) und 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol (0.1 M in Dimethylformamid) wurden durch gleichzeitiges Eintropfen in eine Suspension überschüssigen wasserfreien Kaliumcarbonats in siedendem Tetrahydrofuran/Dimethylformamid (1:1) (Apparatur 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 =211–213°C und 243–246°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, ≈ 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 =121–122°C; 1H -NMR ($CDCl_3$): τ =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, 170–185°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) ≈ 50%]. (4) bildet gelbe Kristalle, die sich oberhalb 200°C zersetzen. 1H -NMR ($CDCl_3$): τ =7.8–6.5 (m, 8 Methylen-H), 3.70 (d, 4 arom. H; J ≈ 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): 1660 cm^{-1} st.

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; 1H -NMR ($[D_6]$ -Aceton): τ =7.8–6.5 (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): νOH = 3420 cm^{-1} , νCO = 1645 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 (λ_{max} = 515 nm, ϵ 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

sich durch Koaleszenz der $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei $\tau = 3.95$ und 3.80 bis 200°C (in Hexamethylphosphorsäuretriamid) nicht nachweisen lassen. Die (1a)-Lösung in Methanol gibt mit wässriger 0.1 N Natronlauge Farbumschläge von weinrot über grün nach rotbraun, die durch Zusatz entsprechender Mengen 0.1 N Salzsäure rückgängig zu machen sind. Vermutlich entsteht über die Stufe des Monoanions das Dianion, das als diamagnetischer Donor-Acceptor-Komplex oder – durch vollständigen Elektronenübergang – als doppeltes Semichinon-Radikal anion vorliegen kann.

Eingegangen am 2. Juli 1973 [Z 881]

- [1] Transanulare Wechselwirkungen bei [2.2]Phanen, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: M. Haenel u. H. A. Staab, *Chem. Ber.* 106, 2203 (1973).
 [2] H. A. Staab u. M. Haenel, *Chem. Ber.* 106, 2190 (1973); s. a. M. Haenel u. H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3585.

[3] Wir verwenden diesen Begriff wegen seiner Anschaulichkeit, obwohl er eine „contradiccio in adiecto“ enthält: Chinhydrone sind als dissoziationsfähige Komplexe aus chinoiden Acceptor- und benzoïden Donor-Molekülen definiert, während sich in (1a) und (1b) Donor und Acceptor innerhalb eines Moleküls befinden.

[4] D. J. Cram u. A. C. Day [vgl. *J. Org. Chem.* 31, 1227 (1966)] haben die Synthese dieser „exotic quinhydrone“ bereits vor längerer Zeit in Angriff genommen, aber offenbar nicht verwirklichen können.

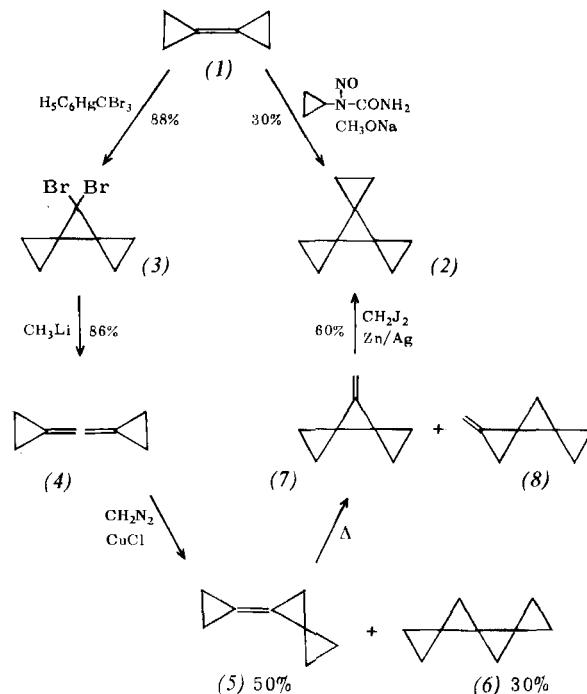
[5] F. Vögtle, *Chem. Ind. (London)* 1972, 346.

[6] Für diese Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten; $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren sowie andere spektroskopische Daten sind mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang.

[7] J. Bruhin u. W. Jenny, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1215.

[8] Vgl. M. S. Kharash u. O. Reinmuth: *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*. Prentice Hall, New York 1954, S. 1013.

leicht als Hauptprodukt erhalten werden; als „offenkettiges“ Isomeres von (2) ist es besonders interessant. So erwarten wir von einer experimentellen Bestimmung der Gesamtspannungsenergien von (2) und (6) eine Bestätigung der aus $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - und UV-spektroskopischen Daten abgeleiteten Folgerung^[11], daß (2) kein cyclisch delokalisiertes Elektronensystem besitzt.



Thermische Isomerisierung von Cyclopropyliden-spiropentan – ein ungewöhnlicher Weg zu Tricyclopropyliden ([3]-Rotan)^[**]

Von Lutz Fitjer und Jean-Marie Conia^[*]

Ausgehend von der Beobachtung, daß Bicyclopropylidene unter geeigneten Thermolysebedingungen selektiv zu Alkylen-spiropentanen isomerisiert werden können^[2,3], haben wir eine zweite Synthese für Tricyclopropylidenen ([3]-Rotan) (2)^[1] entwickelt, deren Schlüsselschritt die thermische Isomerisierung von Cyclopropyliden-spiropentan (5) ist.

Behandelte man Bicyclopropyliden (1)^[4] mit Phenylquecksilber-tribrommethan als Dibromcarbenquelle^[5], so erhielt man 7,7-Dibrom-dispiro[2.0.2.1]heptan (3) ($F_p = 71^\circ\text{C}$), das mit ätherischer Methylolithium-Lösung in 86% Ausbeute in das äußerst polymerisationsfreudige Dicyclopropyliden-methan (4)^[6] überging.

Die anschließende CuCl-katalysierte Umsetzung von (4) mit Diazomethan^[7] wurde gaschromatographisch verfolgt und lieferte bei rechtzeitigem Abbruch der Cyclopropanierung bis zu 50% Cyclopropyliden-spiropentan (5). Das hierbei mit anfallende Trispiro[2.0.0.2.1.1]nonan (6) konnte bei Verwendung eines Überschusses an Diazomethan

Die Thermolysen von (5) wurden bei 210°C und (zur Vermeidung von Dimerisierungen^[8]) bei 150–200 Torr in statischer Gasphase durchgeführt. Die Thermolysate wurden anschließend gaschromatographisch untersucht.

Nach 1 h enthielt das Thermolysat neben 5% unumgesetztem (5) ein Gemisch der Methylen-dispiro[2.0.2.1]heptane (7) und (8) (13:87) als alleinige Reaktionsprodukte. Nach 12 h war kein (5) mehr nachzuweisen, das Produktverhältnis (7)/(8) blieb unverändert. Reines (8) erwies sich unter den angegebenen Thermolysebedingungen als stabil.

Die abschließende Cyclopropanierung von 7-Methylen-dispiro[2.0.2.1]heptan (7) gelang bei Verwendung einer modifizierten Simmons-Smith-Reaktion^[9] und führte in 60% Ausbeute zu Tricyclopropyliden ([3]-Rotan) (2), das durch Vergleich mit authentischem Material^[1] identifiziert wurde.

Die IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und UV-spektroskopischen Daten sowie die hochauflösten Massenspektren der neuen Verbindungen (3)–(8) sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

Eingegangen am 18. Juni 1973 [Z 864]

[*] Dr. L. Fitjer [**] und Prof. Dr. J. M. Conia
 Laboratoire des Carbocycles
 Université de Paris-Sud
 F-91 Orsay (Frankreich)

[**] Ständige Anschrift:
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 34 Göttingen, Windausweg 2

[***] Etude des Rotanes VI. – V. Mitteilung: [1]. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch ein Forschungsstipendium (L. F.) unterstützt.

[1] L. Fitjer u. J. M. Conia, *Angew. Chem.* 85, 349 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 334 (1973).

[2] P. Le Perche u. J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1587.

[3] J. K. Crandall, D. R. Paulson u. C. A. Bunell, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4217; D. R. Paulson, J. K. Crandall u. C. A. Bunell, *J. Org. Chem.* 35, 3708 (1970); W. E. Dolbier Jr., K. Akiba, M. Bertrand, A. Bézaguet u. M. Santelli, *Chem. Commun.* 1970, 717; W. R. Dolbier Jr., K. Akiba, J. M. Riemann, M. Bertrand u. A. Bézaguet, *ibid.* 1970, 718; W. R.