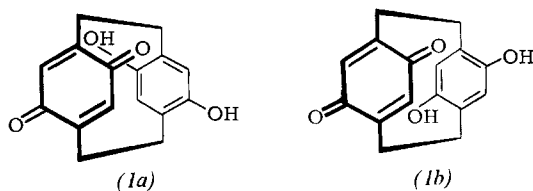


- [8] Neuere Übersicht über langlebige Carbokationen s. G. A. Olah, Angew. Chem. 85, 183 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 173 (1973).
 [9] Versuche, (4a) aus den (3c) und (5d) entsprechenden Hydroxy- und Methoxy-Derivaten zu erzeugen, führten offenbar unter Protonierung des Cyclopropanrings und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

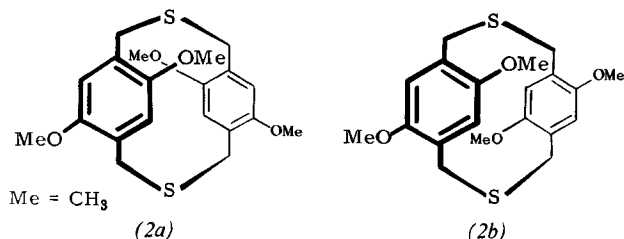
Ein „intramolekulares Chinhydron“^[*]

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 Chinhydron“^[13] 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].

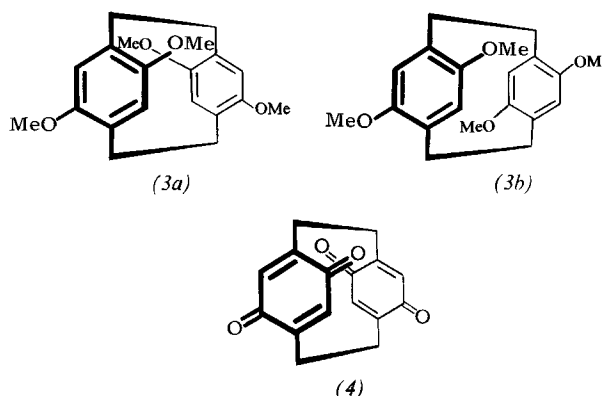


1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-dimethoxybenzol (0.1 M in Tetrahydrofuran) und 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol (0.1 M in Dimethylformamid) wurden durch gleichzeitiges Eintropfen in eine Suspension überschüssigen wasserfreien Kaliumcarbonats in siedendem Tetrahydrofuran/Dimethylformamid (1:1) (Apparatur 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 Fp = 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 (H₂O₂, 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 (Fp = 121–122 °C; ¹H-NMR (CDCl₃): 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-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenyliden-aminooxy)propionsäure („(–)-TAPA“; 10%) / Kieselgel aus Cyclohexan/Methylenchlorid (3:1) gelang eine partielle Enantiomerentrennung: maximale Drehwerte [α]_D²⁵ = +17.8° (1.03 g/100 ml; CHCl₃) und –18.0° (0.4 g/100 ml; CHCl₃); (–)-(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 (CDCl₃): 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 H₂-Menge) ergab nach Chromatographie (Kieselgel, aus Äther/Chloroform) und Umkristallisation aus Benzol/Äther das intramolekulare Chinhydron (1a)^[6] in 70% Ausbeute. Massenspektrum: M⁺ gef. 270.0868, ber. 270.0891; ¹H-NMR ([D₆]-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 D₂O und CD₃OD)); IR (KBr): νOH = 3420 cm⁻¹, νCO = 1645 cm⁻¹.

Im Gegensatz zu dem in Lösung partiell dissoziierenden Chinhydron 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 ^1H -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 0.1N Natronlauge Farbumschläge von weinrot über grün nach rotbraun, die durch Zusatz entsprechender Mengen 0.1N 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-Radikalanion vorliegen kann.

Eingegangen am 2. Juli 1973 [Z 881]

[1] Transannuläre 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 „*contradictio in adiecto*“ enthält: Chinhydrone sind als dissoziationsfähige Komplexe aus chinoiden Acceptor- und benzoiden 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 quinydrone*“ 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; ^1H -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.

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

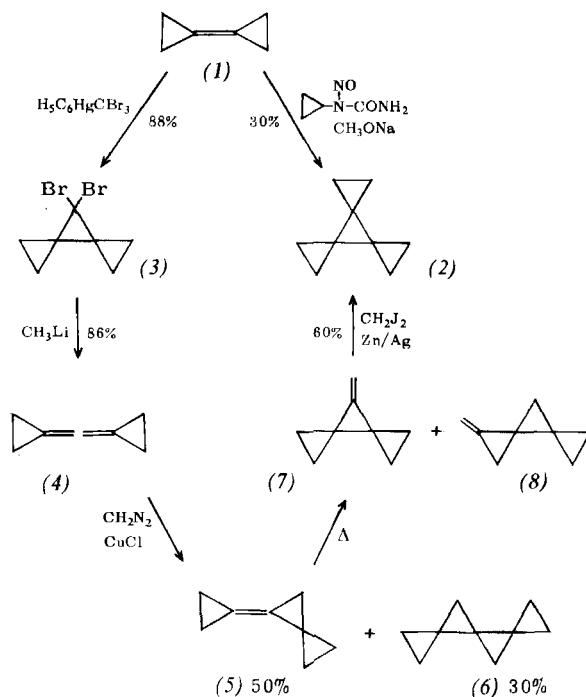
Von Lutz Fitjer und Jean-Marie Conia^[*]

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

Behandelte man Bicyclopropylden (1)^[4] mit Phenylquecksilber-tribrommethan als Dibromcarbenquelle^[5], so erhielt man 7,7-Dibrom-dispiro[2.0.2.1]heptan (3) (Fp = 71°C), das mit ätherischer Methyllithium-Lösung in 86% Ausbeute in das äußerst polymerisationsfreudige Dicyclopropylden-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% Cyclopropylden-spiropentan (5). Das hierbei mit anfallende Trispiro[2.0.0.2.1.1]nonan (6) konnte bei Verwendung eines Überschusses an Diazomethan

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 ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- und UV-spektroskopischen Daten abgeleiteten Folgerung^[1], daß (2) kein cyclisch delokalisiertes Elektronensystem besitzt.



Die Thermolysen von (5) wurden bei 210°C und (zur Vermeidung von Dimerisierungen^[8]) bei $150\text{--}200$ 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 Tricyclopropylden ([3]-Rotan) (2), das durch Vergleich mit authentischem Material^[1] identifiziert wurde.

Die IR-, ^1H -NMR- und UV-spektroskopischen Daten sowie die hochaufgelösten 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 Perchec 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. Bézaquet u. M. Santelli, Chem. Commun. 1970, 717; W. R. Dolbier Jr., K. Akiba, J. M. Riemann, M. Bertrand u. A. Bézaquet, ibid. 1970, 718; W. R.