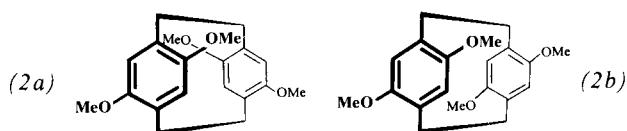
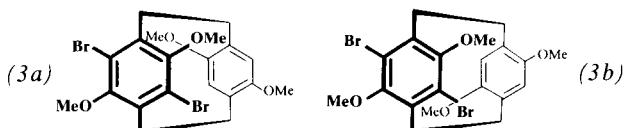


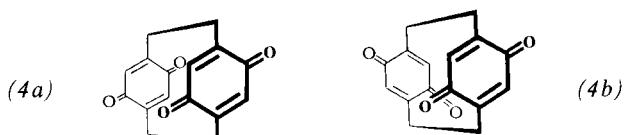
methoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophe auf drei Wegen jeweils nur das chirale 4,7,12,15-Tetramethoxy[2.2]paracyclophane (*2a*)^[11], nicht jedoch das achirale pseudogeminale (*2b*) ergab. Die ausschließliche Bildung von (*2a*) erklären wir damit, daß in dieser Verbindung die vier Methoxy-Gruppen sterisch günstiger („auf Lücke“) angeordnet sind und daß ein zweistufiger Radikalmechanismus bei allen drei Methoden der Ringverengung der Dithia[3.3]paracyclophe die Bildung des thermodynamisch stabileren Stereoisomeren durch Rotation eines Aryl-Restes um 180° zuläßt^[3]. Diese Annahme führte uns zu der folgenden (*2b*)-Synthese.



1,4-Dibrom-2,5-dimethoxy-3,6-dimethylbenzol^[4] (aus 1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol^[5] durch elektrophile Bromierung, 80%, $F_p = 125\text{--}126^\circ\text{C}$) ergab mit *N*-Bromsuccinimid/Tetrachlorkohlenstoff 1,4-Dibrom-2,5-dimethoxy-3,6-bis(brommethyl)benzol^[4] (85%, $F_p = 194\text{--}195^\circ\text{C}$), das mit 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol analog^[11] zu 5,8-Dibrom-6,9,14,17-tetramethoxy-2,11-dithia[3.3]paracyclophe^[4] (7–15%, $F_p = 235\text{--}237^\circ\text{C}$) cyclisiert wurde^[6]. Bestrahlung in Triäthylphosphit (450 W-Hg-Hochdrucklampe, 16 h) ergab in 35–40% Ausbeute ein Gemisch der beiden stereoisomeren 4,7-Dibrom-5,8,12,15-tetramethoxy[2.2]paracyclophe (*3a*) und (*3b*), in dem das nun sterisch begünstigtere (*3b*) mit pseudogeminaler Anordnung der Methoxy-Gruppen etwa im Verhältnis 2:1 überwog. Durch Chromatographie an Kieselgel (Benzol/CCl₄, 2:1) wurden (*3a*)^[4] ($F_p = 137\text{--}138^\circ\text{C}$) und (*3b*)^[4] ($F_p = 157\text{--}159^\circ\text{C}$) rein erhalten. (*3b*) ergab durch Halogen-Metall-Austausch mit n-Butyllithium (Äther/n-Hexan) und Hydrolyse in 56% Ausbeute (*2b*)^[4] [$F_p = 229\text{--}230^\circ\text{C}$; ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 4.15$ (s, 4 arom. H), 7.6–6.35 (AA'BB', 8 Methylen-H)], während die entsprechende Umsetzung von (*3a*) zu dem früher beschriebenen (*2a*)^[11] führte.



Die Entmethylierung von (*2b*) und die Oxidation des Tetrahydroxy[2.2]paracyclophe zum Bis-chinon (*4b*) folgte mit einigen Abänderungen (wegen der Schwerlöslichkeit der pseudogeminalen Verbindungen) den entsprechenden Schritten der (*4a*)-Synthese^[11] (Ausb. 60%). Für (*4b*)^[4] (gelbe Nadeln, Zers. > 200°C) konnte die angenommene achirale pseudogeminale Struktur durch Röntgen-Analyse bewiesen werden^[7] [¹H-NMR (CF₃COOH): $\tau = 3.44$ (s, 4 Ring-H), 7.55–6.08 (m, 8 Methylen-H); MS: M⁺ 268, Fragmentierung ähnlich (*4a*)^[11]].



Partielle katalytische Hydrierung von (*4b*) (Pd/C, 1 Äquiv. H₂, Dioxan) ergab nach Umkristallisation in 75-proz. Aus-

beute (*1b*)^[4] in schwarzen Kristallen (aus Dioxan, Zers. > 350°C); MS: M⁺ gef. 270.0898, ber. 270.0891; ¹H-NMR (D₆-DMSO): $\tau = 6.5\text{--}8.0$ (m, 8 Methylen-H), 4.14 und 3.98 (Singulets für je 2 Ring-H), 1.30 (s, 2 Hydroxy-H). Das IR-Spektrum (in KBr) von (*1b*) weist im Gegensatz zu dem von (*1a*)^[11] eine sehr breite v(OH)-Bande um 3200 cm⁻¹ und eine auf 1620 cm⁻¹ erniedrigte v(CO)-Bande auf, was für starke Wasserstoffbrücken spricht.

Außer UV-Absorptionsbanden bei 246 ($\epsilon = 9350$), 277 (5150) und 320 nm (3200) hat (*1b*) ähnlich wie (*1a*)^[11] zwischen 400 und 600 nm eine breite Charge-transfer-Bande, die jedoch bei $\lambda_{\max} = 500$ nm eine zehnfach höhere Extinktion als bei (*1a*) besitzt ($\epsilon \approx 1700$, in Methanol). Im Gegensatz zum pseudoortho-Chinhydrion (*1a*), dessen ¹H-NMR-Spektrum in D₆-DMSO bis 200°C unverändert bleibt, findet beim pseudogeminalem Stereoisomeren (*1b*) im gleichen Lösungsmittel bei 160°C eine reversible Koaleszenz der beiden Singulets bei $\tau = 4.14$ und 3.98 statt. Diese Koaleszenz kommt offenbar durch Austausch der Oxidationsstufen zwischen beiden Ringen bei gleichzeitiger Protonenübertragung zustande ($\Delta G_{160^\circ\text{C}}^+ \approx 22$ kcal/mol).

Die „intramolekularen Chinhydronen“ (*1a*) und (*1b*) sowie die Bis-chinone (*4a*) und (*4b*) bilden paramagnetische Anionen, für die nach ESR-Messungen ein schneller Elektronenaustausch zwischen beiden Ringen anzunehmen ist^[8].

Eingegangen am 27. Dezember 1973 [Z 972]

[1] Transanulare Wechselwirkungen bei [2.2]Phanen, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: W. Rebafka u. H. A. Staab, Angew. Chem. 85, 831 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 776 (1973).

[2] Erste Versuche zur Darstellung dieser „exotic quinhydrone“ wurden von D. J. Cram u. A. C. Day, [J. Org. Chem. 31, 1227 (1966)] beschrieben.

[3] Siehe auch H. A. Staab u. M. Haenel, Chem. Ber. 106, 2190 (1973); M. Haenel u. H. A. Staab, ibid. 106, 2203 (1973).

[4] Für diese Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten; ¹H-NMR- und Massenspektren sowie andere spektroskopische Daten sind mit der angenommenen Struktur im Einklang.

[5] 1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol wurde aus 1,4-Dimethoxybenzol durch Chlormethylierung und anschließende Hydrogenolyse (LiAlH₄/Tetrahydrofuran) in 47% Gesamtausbeute erhalten.

[6] Bei dieser Reaktion wurde nur das eine der beiden möglichen stereoisomeren Dithia[3.3]paracyclophe – wahrscheinlich die (*3b*) – entsprechend Verbindung mit pseudogeminaler Anordnung der Methoxy-Gruppen – erhalten.

[7] (*4b*) kristallisiert in der Raumgruppe P₂₁/n mit zwei Molekülen in der Elementarzelle ($a = 7.930$, $b = 9.280$, $c = 8.024$ Å, $\beta = 93.30^\circ$) und muß daher auf einem Symmetriezentrum liegen (H. Irngartinger, unveröffentlicht).

[8] J. Valenzuela, F. A. Neugebauer, W. Rebafka u. H. A. Staab, unveröffentlicht.

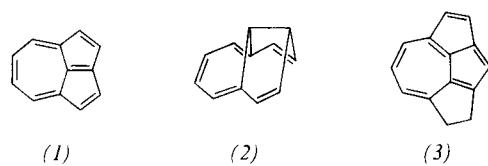
Cyclopent[cd]azulen und 1,2-Dihydro-dicyclopent[cd,ij]azulen

Von Klaus Hafner, Klaus-Peter Meinhardt und
Winfried Richarz^[*]

Alkyl- sowie Aryl-Derivate^[11] des Cyclopent[cd]azulens (*1*) zeichnen sich durch eine bemerkenswerte Reaktivität bei Cycloadditionen mit Alkenen, Alkinen und Carbenen aus^[21]. Eine Untersuchung des bislang unbekannten Grundkohlenwasserstoffs (*1*), dessen 2a,8b-Dihydro-Derivat (*2*) jüngst Paquette et al.^[3] sowie Vogel et al.^[4] darstellten, war daher wünschenswert. Wir berichten über eine einfache Synthese von (*1*) sowie des gleichfalls durch eine hohe Reaktivität der Doppelbindun-

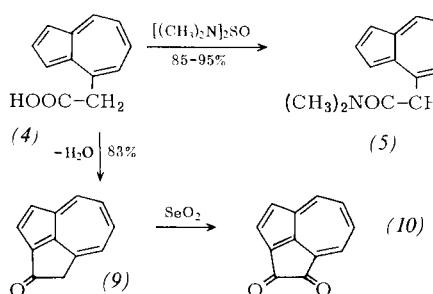
[*] Prof. Dr. K. Hafner, Dipl.-Chem. K.-P. Meinhardt und Dipl.-Ing. W. Richarz
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

gen in den fünfgliedrigen Ringen ausgezeichneten 1,2-Dihydro-dicyclopent[cd,ij]azulens (3).



Zur Gewinnung von (1) bewährte sich die durch Umsetzung von 4-Methyl-azulen^[5] mit Natrium-N-methylanilid und folgende Carboxylierung des Natrium-4-methylen-azulenids^[6] in 75proz. Ausbeute zugängliche 4-Azulenyl-Essigsäure (4) ($F_p=122^\circ\text{C}$, Zers.)^[7]. Diese lässt sich mit Sulfinyl-bis(dimethylamin)^[8] (in Benzol, 60°C , 2 h) nahezu quantitativ in das Carbonsäureamid (5) überführen, dessen Cyclisierung in POCl_3 (60°C , 2 h) 95% des tricyclischen Ketimonium-chlorids (6) (Perchlorat: rotbraune Kristalle vom $F_p=243$ bis 244°C , Zers.) liefert. Die Reduktion von (6) mit NaBH_4 in Methanol bei 20°C und anschließende Quarternierung mit Methyljodid ergibt das Jodid (7) (Ausb. 90%; blau-violette Kristalle, Zers.-P. $>110^\circ\text{C}$), dessen Hofmann-Abbau mit 2 n NaOH bei 20°C schließlich zu 90% des in Lösung gelbbraunen, autoxidationsempfindlichen, jedoch thermisch beständigen Kohlenwasserstoffs (1) (braune, metallisch glänzende Blättchen vom $F_p=69$ – 70°C , Zers.) führt.

Das die Struktur von (1) beweisende $60\text{ MHz}^{-1}\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CCl_4) zeigt neben den Signalen der beiden AB-Systeme für die Protonen der fünfgliedrigen Ringe bei $\tau=3.18$ und

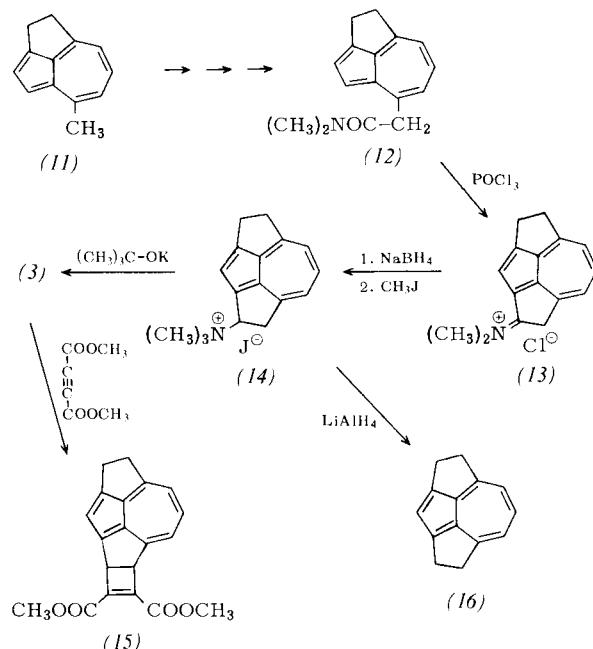


2.54 ($J_{AB}=4.5\text{ Hz}$) ein Multiplett zentriert bei $\tau=1.93$ für die vier Protonen des siebengliedrigen Rings. Das Elektronenspektrum von (1) (in n-Hexan) weist im UV- und sichtbaren Bereich eine außerordentlich starke Strukturierung auf.

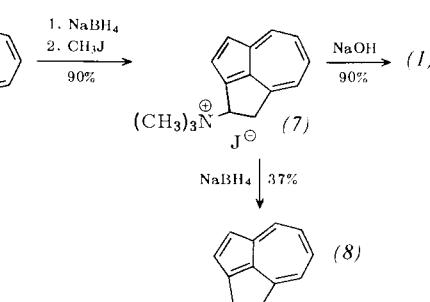
Durch Reduktion des Quartärsalzes (7) mit NaBH_4 in Methanol bei 0°C lässt sich das zu (2) isomere 1,2-Dihydro-dicyclopent[cd]azulen (8) (Ausb. 37%; dunkelblaue Nadeln vom $F_p=71^\circ\text{C}$) gewinnen, dessen 2-Oxo-Derivat (9) durch direkte Cyclisierung von (4) in Acetanhydrid/Pyridin zugänglich ist (Ausb. 83%; rotbraune Kristalle vom $F_p=131$ – 132°C). Durch Oxidation von (9) mit Selendioxid in Dioxan (60 C, 3 h) wird das Cyclopent[cd]azulen-1,2-dion (10) (10% Ausb., dunkelgrüne Nadeln, Zers.-P. $>240^\circ\text{C}$), ein Isomeres des Acenaphthenchinons, erhalten.

Die Darstellung von (3) gelingt ausgehend von 4,8-Dimethyl-azulen^[5] analog der von (1). Das entsprechend (8) bereitete 5-Methyl-1,2-dihydro-dicyclopent[cd]azulen (11) (blaue Nadeln vom $F_p=132^\circ\text{C}$) wird dabei in das Carbonsäureamid (12) (Ausb. 95%; blaue Rhomben vom $F_p=115^\circ\text{C}$) überführt und dieses zum tetracyclischen Ketimonium-Salz (13) (Ausb. 45%; Perchlorat: rotbraune Nadeln, Zers. $>270^\circ\text{C}$) cyclisiert. Reduktion (NaBH_4) und Quarternierung mit Methyljodid liefern schließlich das Jodid (14) (luftempfindliches blaues Pul-

ver), das mit Kalium-tert.-butanolat in Tetrahydrofuran bei -20°C den hochgespannten, thermisch unbeständigen, in Lö-



sung gelbgrünen tetracyclischen Kohlenwasserstoff (3) ergibt, der bisher nur durch Umsetzung mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bei 0°C als Cycloaddukt (15) (dunkelgrüne Kri-



stalle vom $F_p=108^\circ\text{C}$) abgefangen werden konnte. Durch Reduktion von (14) mit Lithium-tetrahydridoaluminat in Äther bei 20°C lässt sich das 1,2,4,5-Tetrahydro-dicyclopent[cd,ij]-azulen (16) als hellblaue Nadeln vom $F_p=180^\circ\text{C}$ (Zers.) (Ausb. 85%) gewinnen.

Eingegangen am 27. Dezember 1973 [Z 976]

- [1] K. Hafner u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 624, 37 (1959); K. Hafner u. K. F. Bangert, ibid. 650, 98 (1961); K. Hafner, Angew. Chem. 75, 1041 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 165 (1964); K. Hafner, Pure Appl. Chem. 28, 153 (1971).
- [2] K. Hafner u. R. Fleischer, Angew. Chem. 82, 217 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 247 (1970); K. Hafner u. W. Rieper, Angew. Chem. 82, 218 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 248 (1970).
- [3] L. A. Paquette, R. E. Wingard, Jr. u. R. K. Russell, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4739 (1972); G. P. Caesar, J. Green, L. A. Paquette u. R. E. Wingard, Jr., Tetrahedron Lett. 1973, 1721.
- [4] E. Vogel, U. H. Brinker, K. Nachtkamp, J. Wassen u. K. Müllen, Angew. Chem. 85, 760 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 758 (1973).
- [5] K. Hafner u. H. Wiedes, Liebigs Ann. Chem. 606, 90 (1957).
- [6] Vgl. K. Hafner, H. Peister u. H. Patzelt, Liebigs Ann. Chem. 650, 80 (1961).
- [7] Die Konstitution der beschriebenen Verbindungen wurde durch Elementaranalyse, UV-, NMR- und MS-Spektren gesichert.
- [8] G. Rosini, G. Baccolini u. S. Cacchi, Farmaco, Ed. Sci. 26, 153 (1971).