

- [73] C.-A. Sjöblom, D. Andreasson u. A. Behn, Z. Naturforsch. 25a, 700 (1970).
 [74] J. Richter, Z. Naturforsch. 28a, 492 (1973).
 [75] P. Duby u. E. Townsend, Jr., J. Electrochem. Soc. 115, 605 (1968).
 [76] J. Richter, Z. Naturforsch. 25a, 1757 (1970).

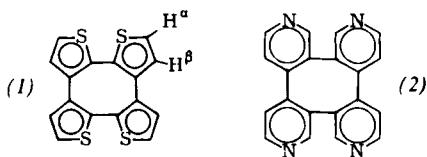
- [77] B. R. Sundheim u. J. D. Kellner, J. Phys. Chem. 69, 1204 (1965).
 [78] A. Klemm, Z. Naturforsch. 8a, 397 (1953); 17a, 805 (1962).
 [79] J. Richter, noch unveröffentlicht.
 [80] L. V. Woodcock in: The Applications of Computer Techniques in Chemical Research. The Institute of Petroleum, London W1M 8AR, 1972.

ZUSCHRIFTEN

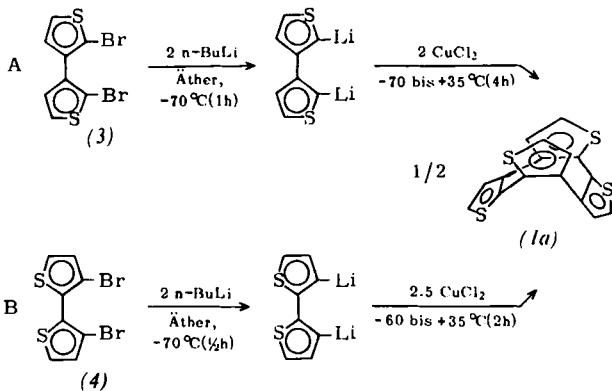
Darstellung und Eigenschaften von Cycloocta[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen^{[1][**]}

Von Bernd Greving, Anneliese Woltermann und Thomas Kauffmann^[a]

Durch formales Verknüpfen von Arenen^[2] zu Makrocyclen entstehen Cyclopolyarene. Es kann kaum zweifelhaft sein, daß man im heterocyclischen Bereich dieser Substanzklasse Vertreter mit ausgeprägt nucleophiler bzw. elektrophiler Aktivität^[3] antreffen wird, wenn wie bei den Cyclotetraarenen (1) bzw. (2)^[4] ausschließlich Kerne einer Kategorie cyclisch verbunden sind. Wo dies nicht der Fall ist, kann vermutet werden, daß es zu einer gewissen Kompensation der für die Einzelkerne typischen nucleophilen bzw. elektrophilen Eigenschaften kommt^[5, 6].

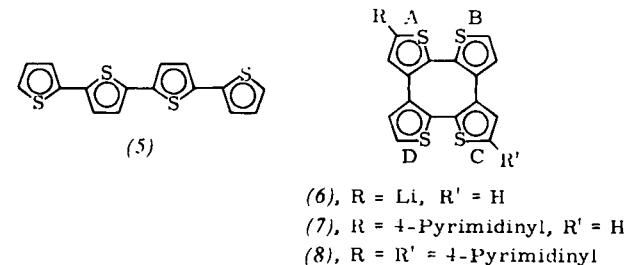


Zur Klärung der Verhältnisse haben wir zunächst das farblose Cyclotetraaren (1) [$F_p = 254^\circ\text{C}$ (aus Chloroform/Äther 2:1)] wie angegeben aus dem Dibromid (3)^[7] (Weg A) oder (4)^[8] (Weg B) synthetisiert^[9]. Das in 25- bzw. 18proz. Ausbeute erhaltene (1) ist nach Molekülmodellen nicht eben, sondern besitzt die „Doppelwannenstruktur“ (1a).



Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [(CDCl₃, TMS, 100 MHz), 2 Doublets bei $\delta = 6.93$ (H^β) und 7.34 (H^α) (1:1); $J_{\alpha,\beta} = 5.2$ Hz] handelt es sich bei den Kernen von (1) um typische π -Elektro-

nenüberschuß-Kerne (Thiophen: $\delta = 7.00$ bis 7.40). Sie stehen miteinander in elektronischer Wechselwirkung, denn im UV-Spektrum (10^{-4} M Chloroformlösung) ist das Absorptionsmaximum im Vergleich zu Thiophen bathochrom verschoben [(1): $\lambda_{\max} = 278$ nm ($\epsilon = 18000$); Thiophen: $\lambda_{\max} = 239$ nm ($\epsilon = 5600$)]. Da das Absorptionsmaximum zwischen dem des 2,2'-Bithienyls [$\lambda_{\max} = 297$ nm ($\epsilon = 12300$)] und 3,3'-Bithienyls [$\lambda_{\max} = 263$ nm ($\epsilon = 19000$)] liegt, ist anzunehmen, daß sich die Mesomerie im wesentlichen jeweils auf zwei benachbarte Kerne beschränkt. Wie bei den beiden Bithienylen findet sich im Spektrum von (1) zusätzlich eine starke Bande bei 242 nm ($\epsilon = 11000$), die einen separaten Elektronenübergang in den einzelnen Thiophenkernen anzeigen.



Während am vergleichbaren offenkettigen Tetraaren (5) bisher ein Wasserstoff-Lithium-Austausch nicht gelungen ist^[10], konnte (1) glatt lithiiert werden. Die Reaktion mit 1 mol Butyllithium in THF bei 0 °C (1/2 h) verlief praktisch quantitativ. Es dürfte sich hauptsächlich die Monolithiumverbindung (6) gebildet haben, denn durch anschließendes Umsetzen mit 1.2 mol Pyrimidin (3 h bei 0 °C, dann 1 h bei 65 °C) und Oxidation der hydrolysierten Reaktionsprodukte mit KMnO₄ in Aceton bei 20 °C (ein Teil des Produkts (7) ist schon vor der Oxidation nachweisbar) wurden neben unverändertem (1) (52%) als Hauptprodukte das gelbe Monopyrimidinyl-Derivat (7) [$F_p = 245-247^\circ\text{C}$ (aus Äthanol/Chloroform 1:1); Ausb. 79% bez. auf umgesetztes (1)] und ein ebenfalls kristallines gelbes Dipyrimidinyl-Derivat [$F_p = 205-207^\circ\text{C}$ (aus Äthanol); Ausb. 9% bez. auf umgesetztes (1)] isoliert. Eine sichere Entscheidung, ob im Dipyrimidinyl-Derivat der zweite Substituent gemäß (8) am Kern C oder in α -Stellung des Kerns B oder D haftet, steht noch aus. Bei zwei weiteren gelben Substanzen (vermutlich ebenfalls Dipyrimidinyl-Derivate) verhinderte ihre äußerst geringe Menge bisher die Reindarstellung.

In der Lithiumverbindung (6), in deren Pyrimidin-Addukt und in (7) ist einer der vier Thiophenkerne durch den Substituenten elektronisch modifiziert. Da Dipyrimidinyl-Derivate offenbar in weit geringerer Menge als das Monopyrimidinyl-Derivat entstanden, scheint sich diese Modifizierung elektronisch auf die übrigen drei Thiophenkerne auszuwirken und die Zweitsubstitution zu erschweren.

[*] Dipl.-Chem. B. Greving, A. Woltermann und Prof. Dr. Th. Kauffmann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Die Struktur der neuen Verbindungen ist mit der beim Dipyrimidinyl-Derivat gemachten Einschränkung durch Spektren (MS, $^1\text{H-NMR}$, UV) und Elementaranalysen gesichert.

Eingegangen am 3. April 1974 [Z 24a]

[1] Protophane und Polyarene, 16. Mitteilung. – 15. Mitteilung: Th. Kauffmann u. H.-J. Knieß, Tetrahedron Lett. 1973, 4043.

[2] Unter „Arenen“ sollen in dieser Zuschrift monocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und entsprechende Heterocyclen verstanden werden.

[3] Die Ausdrücke nucleo- und elektrophil sollen in dieser Zuschrift das vorherrschende Verhalten bei der Summe der bekannten Reaktionen kennzeichnen.

[4] Bei formal aus $2p/2\pi$ -Elektronensystemen [5] aufgebauten Cyclen hängen Stabilität und Regenciescenz (nach Addition von Reagentien) stark von der Zahl der zum Aufbau verwendeten Gruppen ab (Hückel-Regel). Beispiele für solche Gruppen sind $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{N}^-$, $>\text{C}=\text{C}<$, $>\text{C}=\text{N}<$. Bei Cyclopolarenen dürften diese Eigenschaften dagegen wenig durch die Zahl der Einheiten bestimmt werden, da letztere aromatischen Charakter mitbringen und, wie bei Polyphenylenen gefunden [vgl. H. A. Staab u. F. Binnig, Chem. Ber. 100, 293 (1967)], im Verband sicherlich allgemein beibehalten.

[5] Th. Kauffmann, Chimia 26, 511 (1972).

[6] Th. Kauffmann, A. Mitschker u. H.-J. Streicherger, Angew. Chem. 84, 829 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 847 (1972); H. P. Mackowiak, Diplomarbeit, Universität Münster 1974; A. Mitschker, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1974.

[7] S. Gronowitz u. H. O. Karlsson, Ark. Kemi 17, 89 (1960); R. M. Kellogg, A. P. Schaap u. H. Wijnberg, J. Org. Chem. 34, 343 (1969); R. Hakansson, Acta Chem. Scand. 25, 1313 (1971).

[8] S. Gronowitz, Acta Chem. Scand. 15, 1393 (1961).

[9] Vgl. die analoge Tetraphenylen-Synthese: G. Wittig u. G. Klar, Liebigs Ann. Chem. 704, 91 (1967).

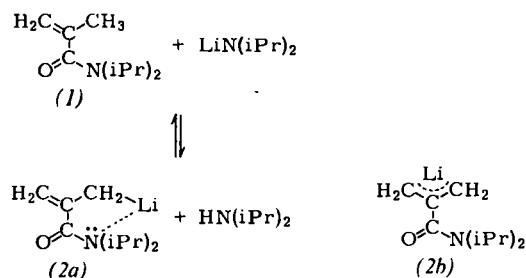
[10] H.-J. Streicherger, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1974.

1,3-Anionische Cycloadditionen von 2-(*N,N*-Diisopropylcarbamoyl)-allyllithium mit Zweistufenmechanismus^{[1][**]}

Von Willi Bannwarth, Rudolf Eidenschink und Thomas Kauffmann^[*]

Wird eine Lösung von 1 mol Methacrylsäurediisopropylamid (1) ($\text{Fp}=47-47.5^\circ\text{C}$) und 2 mol *trans*-Azobenzol in THF bei -60°C mit 1 mol Lithiumdiisopropylamid versetzt, so bildet sich 2-(*N,N*-Diisopropylcarbamoyl)-allyllithium (2), für das am ehesten die Strukturen (2a) und (2b) in Betracht kommen. Die Lithierung von (1) verläuft vermutlich deshalb bereits bei -60°C , weil der Wasserstoff-Metall-Austausch durch das γ -ständige N-Atom der Säureamid-Gruppe unterstützt wird (γ,γ -Effekt^[2]).

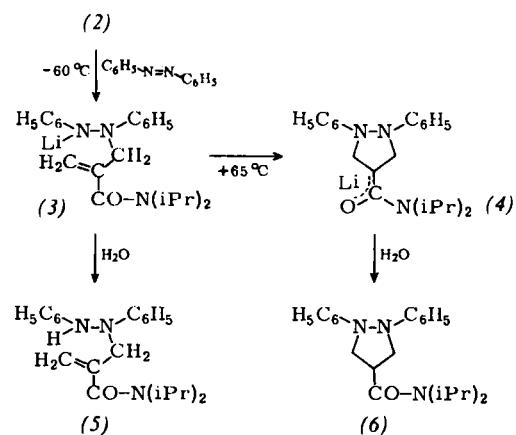
(2) addiert sich an das zugesetzte Azobenzol, denn die Aufarbeitung des mit Wasser hydrolysierten Ansatzes ergab in 53proz. Ausbeute 2-(1,2-Diphenylhydrazinomethyl)-acrylsäure-*N,N*-diisopropylamid (5) ($\text{Fp}=110-111^\circ\text{C}$). Bei einer ent-



[*] Dipl.-Chem. W. Bannwarth, Dr. R. Eidenschink und Prof. Dr. Th. Kauffmann

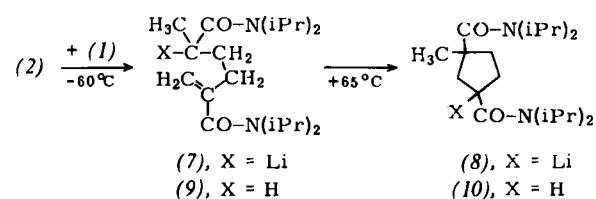
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

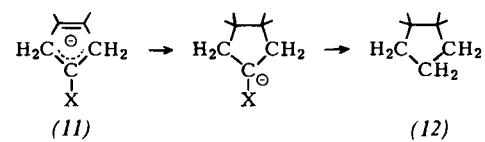


sprechenden Umsetzung bei 65°C entstand in langsamer, nachweislich^[3] über die Zwischenstufe (3) ablaufender Reaktion das anionische Cycloaddukt (4). Nach Zusatz von Wasser konnte nämlich in 65proz. Ausbeute 1,2-Diphenyl-pyrazolidin-4-carbonsäure-*N,N*-diisopropylamid (6) ($\text{Fp}=140-140.5^\circ\text{C}$) gewonnen werden, das sich auch durch Umsetzen von (5) mit 1 mol Lithiumdiisopropylamid bei 65°C in THF und anschließende Hydrolyse mit Wasser darstellen ließ (92%).

Wird die oben beschriebene Umsetzung bei -60°C in Abwesenheit von *trans*-Azobenzol vorgenommen, entsteht durch Michael-Addition von (2) an (1) das Addukt (7), denn nach Wasserzusatz wurde in 98proz. Ausbeute 2-Methyl-5-methylen-hexanidisäure-*bis(N,N*-diisopropylamid) (9) (säulenchromatographisch gereinigtes Öl; $\text{Kp}=135^\circ\text{C}/10$ Torr, $n_{D}^{20}=1.4760$) gewonnen. Die entsprechende Umsetzung bei $+65^\circ\text{C}$ führt – nachweislich über das offenkettige Addukt (7)^[3] – zum anionischen Cycloaddukt (8), wie die Isolierung von 1-Methylcyclopentan-1,3-dicarbonsäure-*bis(N,N*-diisopropylamid) (10) ($\text{Fp}=114.5-116^\circ\text{C}$) in 27-proz. Ausbeute zeigt.



Es gelang bisher nicht, das Lithium-Derivat (2) in erwähnenswertem Maße an andere Olefine als (1) zu cycloaddieren. Verbindung (2), an der günstig erscheint, daß sie eine relativ leicht abbaubare, den Cycloadditionsprozeß ermöglichte Helfersgruppe $-\text{CO}-\text{N}(\text{iPr})_2$ und sonst keine weiteren Substituenten trägt^[4], ist daher noch nicht das von uns angestrebte Reagens für eine „Cyclopentanierung“ von CC-Doppelbindungen gemäß (11) \rightarrow (12), aber möglicherweise eine Etappe auf dem Weg dorthin und ein Reagens zur Darstellung von Heterocyclen.



Mit den beschriebenen Reaktionen wurden erstmals 1,3-anionische Cycloadditionen beobachtet, die nachweislich stufenweise, also nicht synchron ablaufen.

Eingegangen am 3. April 1974 [Z 24b]

[1] 1,3-Anionische Cycloaddition, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: Th. Kauffmann, Angew. Chem., im Druck.