

Abb. 1. Bindungslängen (Å, Standardabweichung 0.002 Å) und Bindungswinkel (°, Standardabweichung 0.1–0.2 °) von (1). Die ORTEP-Zeichnung der Schwingungsellipsoide ist mit 50% Wahrscheinlichkeit für die C- und O-Atome durchgeführt; die H-Atome wurden auf 0.1 Å festgesetzt.

(1) mit den Werten für 2,5-Dimethyl-1,4-benzochinon^[5] gut übereinstimmen, ist die Bindung C⁷—C⁸, die parallel zu den Abstoßungskräften innerhalb des Moleküls verläuft, auf 1.581 Å gedehnt. Aufgrund der transanalaren Abstoßung erfolgt ferner eine beträchtliche bootförmige Deformation der Chinon-Ringe (Abb. 2). Zur Ebene E1 durch die Atome C¹, C², C⁴ und C⁵ sind die Ebenen E2 durch C¹, C⁵ und C⁶ bzw. C², C³ und C⁴ um durchschnittlich 16° geneigt (bei [2.2]Paracyclophan beträgt die entsprechende Deformation 12.6°^[3b]). Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen weichen in entgegengesetzter Richtung um 5.5° von E1 ab (O¹...O²: 3.37 Å). Besonders kurze Kontakte von 2.73 Å und 3.11 Å werden für C³...C⁶ und C²...C⁵, d. h. für die einander paarweise gegenüberliegenden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen der beiden *p*-Benzochinon-Systeme, gefunden. Da diese Doppelbindungen zudem in der Projektion auf E1 parallel zueinander angeordnet sind (in der durch sie festgelegten Ebene bilden sie einen Winkel von 16.5° miteinander), liegen hier günstige Voraussetzungen für intramolekulare photochemische [2+2]-Cycloadditionen vor.

Demgegenüber sind die Bedingungen für die sonst bei *p*-Benzochinonen beobachteten zwischenmolekularen Photo-Cycloadditionen wesentlich ungünstiger; zwar wird ein Mittelpunktsabstand zwischen der Doppelbindung C²—C³ und der

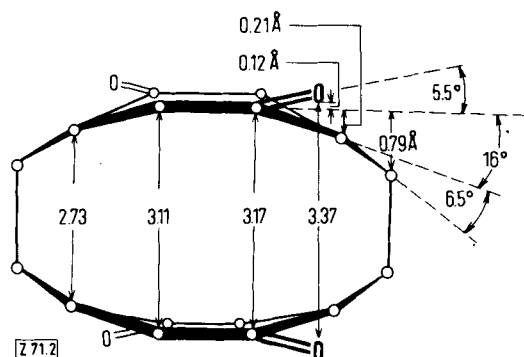
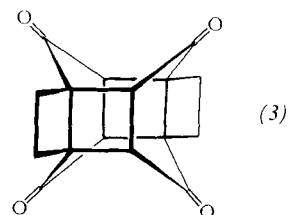


Abb. 2. Transannuläre Abstände (Å) und gemittelte Abweichungen von der Ebene E1 durch C¹, C², C⁴ und C⁵ in (1).

Doppelbindung C⁵—C⁶ eines Nachbarmoleküls mit 3.80 Å unterhalb des topochemischen Maximalabstands von 4.2 Å^[6] gefunden, doch kreuzen sich diese beiden Doppelbindungen unter einem Winkel von 53.3°.

Die Festkörper-Bestrahlung von (1) (900 W-Hg-Hochdrucklampe, Duran-Filter, 24 h) ergibt in der Tat durch doppelte

intramolekulare Cycloaddition in etwa 90-proz. Ausbeute eine farblose Verbindung (Zers. >230°C, aus Dioxan), der die Käfig-Struktur (3) zukommt: ¹H-NMR (PFT, 3540 Durchläufe, in D₂O): δ = 2.0–3.6 (m, 8 Methylen-H), 3.76 (s, 4 Methin-H); IR: ν_{C=O} = 1710 cm⁻¹ (in Dioxan); UV: kein Maximum oberhalb 200 nm; MS: M⁺ ber. für C₁₆H₁₂O₄ 268.0734, gef. 268.0736. Für die massenspektrometrische Fragmentierung ist die sukzessive Abspaltung der vier Carbonyl-Gruppen bis zu C₁₂H₁₂ und entsprechend in der um 1 H ärmeren Reihe typisch; weitere wichtige Fragment-Ionen sind m/e = 214 (80%), 201 (100%), 115 (43%). (1) nimmt ähnlich wie die strukturverwandten, durch Photodimerisierung von Dimethylbenzochinonen erhaltenen Käfig-Verbindungen^[7] Wasser zu einem Dihydrat auf.



Im Gegensatz zu (1) ließ sich beim Diastereomeren (2) bei der Festkörper-Bestrahlung unter den gleichen Bedingungen und auch nach längerer Bestrahlungszeit erwartungsgemäß keine intramolekulare Cycloaddition der *p*-Benzochinon-Einheiten beobachten. In einer wesentlich langsameren Umsetzung tritt vielmehr eine zwischenmolekulare Photoreaktion zu einem Produkt höheren Molekulargewichts ein (nach 72 h Bestrahlung 40% Ausb.). Eine Deutung dieser Photoreaktion aufgrund der topochemischen Verhältnisse ist bisher nicht möglich, da bei der Röntgen-Aufnahme von (2) [a = 9.09, b = 23.65, c = 11.44 Å; β = 90.9°; Raumgruppe: P2₁/c, Z = 8; D_{ber.} = 1.45] ebenfalls Veränderungen auftraten.

Eingegangen am 3. Juli 1974 [Z 71]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52729-66-5 / (2): 50874-32-3 / (3): 52571-23-0.

- [1] Transannuläre Wechselwirkungen bei [2.2]Phanen, 7. Mitteilung. - 6. Mitteilung: M. Haenel, Tetrahedron Lett., im Druck.
- [2] W. Rehak u. H. A. Staab, Angew. Chem. 85, 831 (1973); 86, 234 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 776 (1973); 13, 203 (1974).
- [3] a) C. J. Brown, J. Chem. Soc. 1953, 3265; b) H. Hope, J. Bernstein u. K. N. Trueblood, Acta Crystallogr. B 28, 1733 (1972).
- [4] Programm LSAM von G. Germain, P. Main u. M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. A 27, 368 (1971).
- [5] D. Rabinovich u. G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc. 1964, 2030.
- [6] G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc. 1964, 2014; Pure Appl. Chem. 27, 647 (1971).
- [7] R. C. Cookson, D. A. Cox u. J. Hudec, J. Chem. Soc. 1961, 4499; s. auch H. Hopf u. H. Musso, Chem. Ber. 106, 143 (1973).

Photoisomerisierung des Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-2,5,8-triens (Triquinacens)^[**]

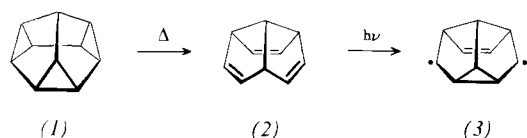
Von Dieter Bosse und Armin de Meijere^[*]

Die thermische Isomerisierung des Diademans (1)^[1] führt zum Triquinacen (2). Die Umkehrreaktion (2) → (1) dagegen ist nur über einen photochemischen Mehrstufenprozeß denk-

[*] Dipl.-Chem. D. Bosse und Doz. Dr. A. de Meijere
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

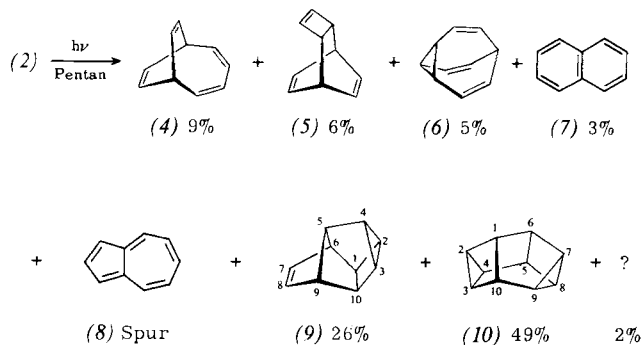
[**] Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Stuttgart, 31.3.–4.4.1974 und auf der 15th Conference on Reaction Mechanisms in Fort Collins, Colorado (USA), 24.6.–28.6.1974. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

bar. Wegen der im Molekül (2) vorhandenen Di- π -Methansysteme^[2] sollte bei der Lichtanregung von (2) als erste Zwischenstufe ein Diradikal der Struktur (3) gebildet werden. Es stellt sich somit die interessante Frage, ob in (3) eine intramolekulare Cycloaddition zu (1) eintreten kann.



Dazu haben wir eine 0.8-proz. Pentanlösung von (2) in einer Fallfilm-Umlaufapparatur bei -40°C mit einer 150-Watt-Hg-Mitteldrucklampe (Hanau TQ 150, Quarztauchkühler) bestrahlt. Nach 30–50 h hatten sich ca. 39–45% des Ausgangsmaterials umgesetzt. Neben polymerem Material ließen sich im Reaktionsgemisch mindestens acht neue Komponenten gaschromatographisch nachweisen. Bisher konnten sieben dieser Produkte identifiziert werden.

Es handelt sich um die drei bekannten $(\text{CH})_{10}$ -Isomeren Bicyclo[4.2.2]decatetraen (4) (rel. Anteil 9%), Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien (5) (6%), Bullvalen (6) (5%) sowie Naphthalin (7) (3%) und Azulen (8) (Spur). Die beiden Hauptprodukte waren nach massenspektrometrischer Molekulargewichtsbestimmung ebenfalls Isomere der Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$; ihnen wurden aufgrund ihres spektroskopischen und chemischen Verhaltens die bislang unbekannten Strukturen des Pentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,10}.0^{5,9}]dec-7-ens (9)^[3] und des Hexacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,10}.0^{5,8}.0^{7,9}]decans (10)^[4] zugeordnet (s. Tabelle 1).



Das Molekül (10) ($\text{Fp}=42^{\circ}\text{C}$) ist zwar hochgespannt, doch thermisch relativ stabil; nach 5 h Erhitzen in Toluollösung auf 200°C war keine Umlagerung festzustellen.

Tabelle 1. NMR-Spektren von (9) und (10) [a].

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (τ) in CCl_4	$^{13}\text{C-NMR}$ (δ) [b] [5]
(9)	4.56 (A ₂ -Teil eines A ₂ X ₂ -Systems, H ⁷ , H ⁸) 7.11 (m, H ⁵) 7.22 (m, H ⁶ , H ⁹) 7.84 (dt, H ² , H ³) 7.99 (m, H ¹ , H ¹⁰) 8.79 (m, H ⁴)	
(10)	7.13 (m, H ¹ , H ⁶ , H ⁵ , H ¹⁰) 8.11 (m, H ³ , H ⁸) 8.47 (m, H ² , H ⁷) 9.03 (m, H ⁴ , H ⁹)	14.39 (d, C ³ , C ⁸ ; J _{13C3-H3} =179 Hz) 19.10 (d, C ⁴ , C ⁹ ; J _{13C4-H4} =163 Hz) 22.24 (d, C ² , C ⁷ ; J _{13C2-H2} =183 Hz) 36.83 (d, C ⁵ , C ¹⁰ ; J _{13C5-H5} =143 Hz) 52.66 (d, C ¹ , C ⁶ ; J _{13C1-H1} =149 Hz)

[a] Die Zuordnung wurde zusätzlich durch Doppelresonanzexperimente gestützt.

[b] Relativ zu Tetramethylsilan.

Bei der katalytischen Hydrierung (10% Pd/C) nahm (10) rasch 2 mol Wasserstoff auf und ergab das bekannte Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]decan ($\text{Fp}=158^{\circ}\text{C}$), das durch Vergleich seines charakteristischen NMR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe^[7] identifiziert wurde.

Diademan (1) ist bei der Photolyse von (2) mit Sicherheit nicht gebildet worden. Mit (9) und (10) sind von den 91 theoretisch möglichen $(\text{CH})_{10}$ -Isomeren^[6] nunmehr 23 bekannt.

Eingegangen am 9. Juli 1974 [Z 72]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 6053-74-3 / (9): 52674-18-7 / (10): 52674-19-8.

[1] A. de Meijere, D. Kaufmann u. O. Schallner, Angew. Chem. 83, 404 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 417 (1971).

[2] S. S. Hixson, P. S. Mariano u. H. E. Zimmermann, Chem. Rev. 73, 531 (1973).

[3] E. L. Allred (persönliche Mitteilung) und L. A. Paquette (vgl. M. J. Wyvrat u. L. A. Paquette, Tetrahedron Lett. 1974, 2423) haben den $(\text{CH})_{10}$ -Kohlenwasserstoff (9) unabhängig auf anderen Wegen erhalten.

[4] Nach einem Vorschlag von Prof. W. Walter, Hamburg, nennen wir diesen neuen $(\text{CH})_{10}$ -Kohlenwasserstoff „Baretan“, da seine Molekülgestalt an eine mützenartige Kopfbedeckung erinnert.

[5] Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wurde von Herrn Dr. S. Braun, Darmstadt, aufgenommen.

[6] A. T. Balaban, Rev. Roum. Chim. 11, 1097 (1966); 17, 865 (1972); A. L. Allred u. B. R. Beck, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2393 (1973).

[7] Dargestellt durch katalytische Hydrierung des Pentacyclo[5.3.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}]decans. J. E. Baldwin, Eugene, Oregon, persönliche Mitteilung.

Modifizierte Horeau-Analyse zur Chiralitätsbestimmung von Aminen, Alkoholen und Carbonsäuren^[**]

Von Hans Brockmann jr. und Nikolaus Risch^[*]

Stereospezifische Reaktionen können zu Konfigurationskorrelationen zwischen chiralen Verbindungen herangezogen werden, wenn ihr Verlauf aufgrund empirischer Regeln oder theoretischer Überlegungen vorhersagbar ist. Ist die absolute Konfiguration eines Reaktionspartners bekannt, läßt sich so die Chiralität eines zweiten ableiten. Besonders für die Konfigurationsbestimmung sekundärer Alkohole haben sich zwei auf diesem Prinzip beruhende Verfahren bewährt: Die asymmetrisch induzierte Synthese von Atrolactinsäureestern^[1], die sich mit dem Strukturmodell von Ruch und Ugi^[2] beschreiben läßt, und die von Horeau^[3,4] entwickelte Methode der partiellen kinetischen Racematspaltung von 2-Phenylbuttersäureanhydrid. Leider lassen sich Horeau-Analysen nicht zur Konfigurationsbestimmung von Aminen heranziehen^[5].

Wir ersetzten das 2-Phenylbuttersäureanhydrid durch das aus 2-Phenylbuttersäure und *N,N'*-Carbonyldiimidazol leicht zugängliche 2-Phenylbuttersäureimidazolid (1) und fanden (Tabelle 1), daß dessen Alkoholyse und Aminolyse in Benzol oder THF als Lösungsmittel mit gleicher Stereoselektivität verlaufen.

Während das neue Verfahren – mit reinem (1) oder als „Eintopf-Reaktion“ – bei der Chiralitätsbestimmung von Alkoholen längere Reaktionszeiten beansprucht und etwas niedrigere optische Ausbeuten liefert als die konventionelle Horeau-Analyse, ist die Stereoselektivität bei Aminolysen von (1) meist höher als bei Aminolysen von 2-Phenylbuttersäureanhydrid (die optische Ausbeute bei Versuch Nr. 6, Tabelle 1, beträgt je nach Reaktionstemperatur 14 bis 36%^[6]).

(1) läßt sich aus optisch aktiver 2-Phenylbuttersäure (3) leicht in hoher Enantiomerenreinheit herstellen und zu partiell-

[*] Doz. Dr. H. Brockmann und Dipl.-Chem. N. Risch
Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH
33 Braunschweig-Stöckheim, Mascheroder Weg 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Technologie-Programm des Bundesministeriums für Forschung und Technologie und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.