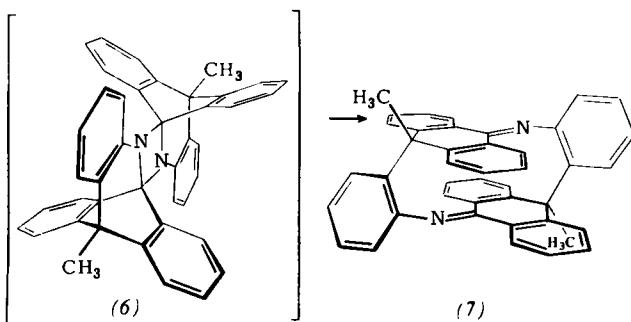


orangen, gelb fluoreszierenden, bei $310^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-5}$ Torr sublimierbaren Produkts vom Zers.-P. 325°C , das formal ein Dimer von (2a) ist. Unter den gleichen Bedingungen lieferte (1b) zwei Dimere von (2b). Während die Struktur der farblosen Verbindung (Ausb. 29%, Zers.-P. $376\text{--}380^{\circ}\text{C}$) noch unbekannt ist, konnte das gelbe Produkt (Ausb. 21%, $\text{Fp} = 339^{\circ}\text{C}$) aufgeklärt werden^[3].

Das 270-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum^[8] in $\text{D}_6\text{-Dioxan}$ zeigte nur ein Singulett (1.87 ppm) für die beiden Methylgruppen und ein (ABCD)₂-System, das mit $\delta_A = 8.040$, $\delta_B = 7.276$, $\delta_C = 7.124$, $\delta_D = 6.555$ ppm und $J_{AB} = 7.76$, $J_{AC} = 1.85$, $J_{AD} = 0$, $J_{BC} = 7.04$, $J_{BD} = 1.44$, $J_{CD} = 8.65$ Hz simuliert werden konnte. Die übrigen Protonen gaben nur zwei merkwürdig breite, kaum aufgelöste Signale bei 6.6 (4 H) und 7.1 ppm (12 H). Daß die vorhandenen 42 C-Atome im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (25.2 MHz, $\text{D}_6\text{-Dioxan}$) nur 15 Signale zeigten, war ein weiteres Indiz für eine symmetrische Struktur. Das bei tiefstem Feld (151.1 ppm) erscheinende Signal und eine starke IR-Absorption bei 1648 cm^{-1} wiesen auf C=N-Bindungen und damit auf eine Abbaumöglichkeit hin.

Die glatte hydrolytische Spaltung durch Erhitzen mit Methanol/2 N Salzsäure lieferte schließlich zwei mol (5) und sicherte damit Struktur (7). Unbekannt ist jedoch, ob die abgebildete *trans*-Konfiguration oder eine *cis*-Konfiguration mit C_2 -Symmetrie bevorzugt ist. Nach den NMR-Spektren findet bereits bei Raumtemperatur rasche Diastereomerisierung statt.



Die überraschende Bildung der Phan-Struktur (7) mit 14gliedrigem Ring läßt sich durch (2b) \rightarrow (6) \rightarrow (7) deuten. Die analoge säurekatalysierte Umwandlung eines siebengliedrigen cyclischen Imins ist bekannt^[9].

Die Parallelität im photochemischen Verhalten so verschiedener Brückenkopfazide wie 1-Azidoadamantan und (1) zeigt, daß Solvatationseffekte keine entscheidende Rolle spielen und Brückenkopfazide wohl allgemein einfache Vorstufen stark gespannter „Brückenkopfimine“ sind.

Eingegangen am 29. Dezember 1975 [Z 377]

- [1] H. Quast u. Ph. Eckert, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 1727.
- [2] J. O. Reed u. W. Lwowski, J. Org. Chem. 36, 2864 (1971).
- [3] Die Strukturen aller neuen Verbindungen wurden aus Elementaranalysen, IR-, UV-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren abgeleitet. Die Summenformeln der „Dimere“ von (2) wurden zusätzlich durch hochauflöste Massenspektren gesichert.
- [4] G. Wittig u. W. Tochtermann, Justus Liebigs Ann. Chem. 660, 23 (1962); G. Wittig, Acc. Chem. Res. 7, 6 (1974).
- [5] Diese Azidsynthese ist im Prinzip bekannt: G. Ito, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 635 (1966); S. J. Weininger, S. Kohen, S. Mataka, G. Koga u. J.-P. Anselme, J. Org. Chem. 39, 1591 (1974).
- [6] Corex-Filter, 450 W-Hanovia Lampe, vgl. [1].
- [7] C. K. Bradsher u. D. J. Beavers, J. Org. Chem. 21, 1067 (1956).
- [8] Wir danken Dr. D. F. Hillenbrand, University of Wisconsin, Madison, Wis. (USA), für die Aufnahme dieser Spektren.
- [9] I. M. Goldman, J. K. Larson, J. R. Tretter u. E. G. Andrews, J. Am. Chem. Soc. 91, 4941 (1969); vgl. G. Tóth, I. Pintér u. A. Messmer, Tetrahedron Lett. 1974, 735.

Synthese von Phenolaldehyden mit elektronenreichen Olefinen^[1]

Von Jürgen Hocker, Henning Giesecke und Rudolf Merten^[1]

Die üblichen Synthesen für Phenolaldehyde liefern häufig Gemische von *o*- und *p*-Isomeren in zum Teil mäßigen Ausbeuten^[2].

Wir fanden nun, daß man cyclische Aminale von Phenolaldehyden (3) in oft guten Ausbeuten erhält, wenn man Phenole (1) mit elektronenreichen Olefinen wie 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinyliden (2)^[3] umsetzt. (2) ist leicht aus *N,N'*-Diphenylethylendiamin und Orthoameisensäure-triethylster zugänglich und infolge seiner geringen Oxidationsempfindlichkeit leicht zu handhaben.

Die cyclische Aminalgruppe tritt bevorzugt in *p*-Stellung zur phenolischen OH-Gruppe ein (Tabelle 1).

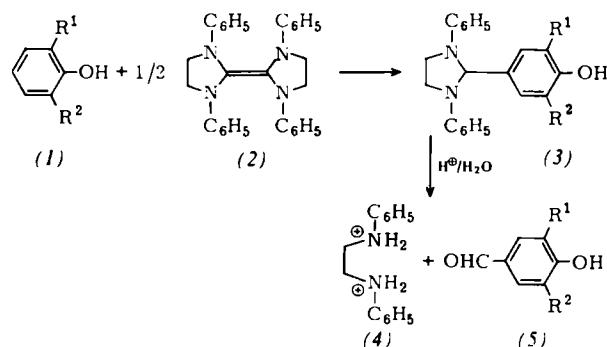
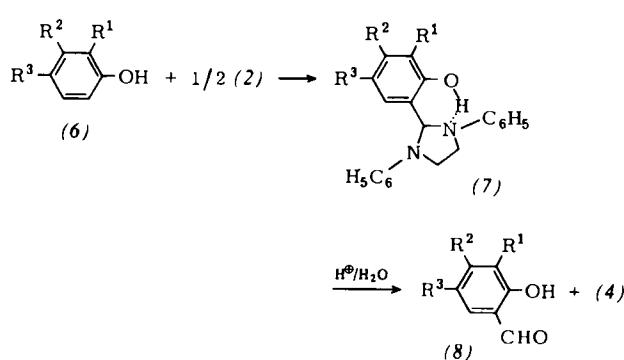


Tabelle 1. 4-Aminale (3) aus Phenolen (1) und 1,1',3,3'-Tetraphenyl-2,2'-biimidazolidinyliden (2) in siedendem Dimethylformamid.

(3)	R ¹	R ²	Ausb. [%]	t [min]
a [a]	H	H	55	10
b	CH ₃	CH ₃	58	15
c	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	26	15
d	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	84	15
e	CH ₃	Cl	74	5
f	Cl	Cl	58	10

[a] Man erhält das Bis-aminal 1-(1,3-Diphenyl-2-imidazolidinyl)-4-(1,3-diphenyl-2-imidazolidinyl)benzol, das sich glatt zu *p*-Hydroxybenzaldehyd hydrolysiert läßt.

Ist die *p*-Stellung des Phenols blockiert oder sterisch behindert, so verläuft die Reaktion sehr selektiv über die 2-Aminale (7) zu den Salicylaldehyden (8) (Tabelle 2).



[*] Dr. J. Hocker [†], Dr. H. Giesecke und Dr. R. Merten
Bayer AG, Zentrale Forschung, WHL
5090 Leverkusen 1

[†] Korrespondenzautor.

Tabelle 2. 2-Aminale (7) aus Phenolen (6) und 1,1,3,3-Tetraphenyl-2,2'-bi-imidazolidinyliden (2) in siedendem Dimethylformamid.

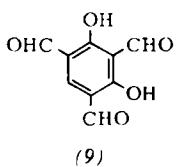
(7)	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%]	t [min]
a	CH ₃	H	CH ₃	30	180
b	H	N(CH ₃) ₂	CH ₃	65	40
c	H	N(CH ₃) ₂	H	53	60
d	—N=CH—CH=CH—		H	76	420 [a]
e	H	4-Methyl-5-phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl	H	67	30
f	H	4-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl	H	46	60
g	H	4-Ethyl-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl	H	56	90
h	H	2H-Naphtho[1,2-d]-triazol-2-yl	H	68 [b]	110

[a] In siedendem Toluol.

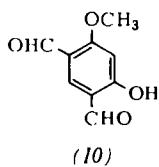
[b] Mit 100% Überschuß an (2).

Die cyclischen Aminale (3) und (7) lassen sich mit Mineralsäuren quantitativ zu den Aldehyden (5) bzw. (8) und dem Salz des *N,N*'-Diphenyl-ethylendiamins (4) hydrolysieren.

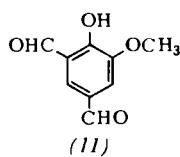
Polyhydroxyverbindungen oder deren Ether, die mindestens eine freie phenolische OH-Gruppe enthalten, sind ebenfalls der neuen Aldehydsynthese zugänglich, wobei vorzugsweise mehr als eine Aldehydgruppe in den Kern eingeführt wird. Beispiele sind die Aldehyde (9)–(12) [Ausbeuten an Aminal und Aldehyd: (9), 65 und 96%; (10), 57 und 87%; (11), 54 und 81%; (12), 82 und 50%].



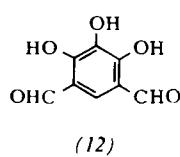
(9)



(10)

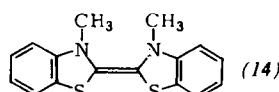
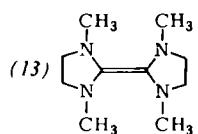


(11)



(12)

Auch andere elektronenreiche Olefine wie (13)^[4] (erhöhte Reaktivität, aber schwerere Zugänglichkeit und hohe Oxidationsempfindlichkeit) und (14)^[5] (schwerer verlaufende Hydrolyse der NS-Aminale) sind mit Erfolg für die neue Synthese eingesetzt worden.



4-(1,3-Diphenyl-2-imidazolidinyl)-2,6-dimethylphenol (3b)

4.4g (0.01 mol) (2) und 2.44g (0.02 mol) 2,6-Dimethylphenol werden in 15 ml Dimethylformamid 10 min unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert. Man erhält 4.0g (58%) schwach gelbe Nadeln vom Fp = 166 bis 167°C.

4-Hydroxy-3,5-dimethylbenzaldehyd (5b)

2.0g (3b) werden in 50 ml halbkonz. Salzsäure suspendiert und 1 h bei 80°C gerührt. Man schüttelt die Suspension mit

Ether aus, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man erhält 0.7g (80%) farblose Kristalle vom Fp = 110–111°C.

Eingegangen am 8. Januar 1976 [Z 378]

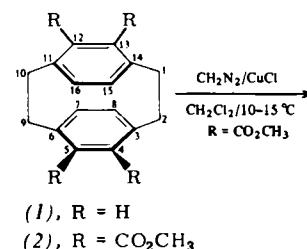
- [1] Zur Reaktivität elektronenreicher Olefine, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: *J. Hocker u. R. Merten*, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 1409.
- [2] *O. Bayer* in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl. Bd. VII/1. Thieme, Stuttgart 1954.
- [3] *H.-W. Wanzlick*, Org. Synth. 47, 14 (1967).
- [4] *H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman u. M. Brown*, J. Am. Chem. Soc. 87, 2055 (1965).
- [5] *J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilauler, R. Baralle u. C. Gaurat*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 2857.

Cyclopropanierung von [2.2]Paracyclophanen^[1]

Von Klaus Menke und Henning Hopf^[*]

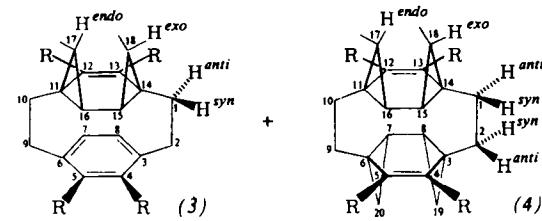
Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, liegen die aromatischen Wasserstoffatome in [2.2]Paracyclophan-1,9-dien^[2] und vermutlich auch im Stammkohlenwasserstoff [2.2]Paracyclophan (1)^[3] nicht in den Ebenen der Benzolringe, sondern weisen in das Moleküllinnere^[2]. Dieses ungewöhnliche Strukturmerkmal wird auf eine partielle Rehybridisierung der Benzolkohlenstoffatome zurückgeführt ($sp^2 \rightarrow sp^3$). Dadurch wird ein Teil der π -Elektronendichte auf die Außenseite dieser Moleküle verschoben und die energetisch ungünstige transannulare Durchdringung der π -Systeme der beiden aufeinandergepreßten Benzolringe verkleinert^[3]. Als Folge dieser erhöhten externen Elektronendichte sollten (1) und seine Derivate mit divalenten Spezies – Carbenen, Nitrenen, unter Umständen Sauerstoff bei der Epoxidierung – leicht Additionsreaktionen eingehen. Die hier beschriebene Cyclopropanierung von Tetramethyl[2.2]paracyclophan-4,5,12,13-tetracarboxylat (2) bestätigt diese Vermutung.

(2) reagiert mit einem 40fachen Überschuß von Diazomethan^[4] in Dichlormethan in Gegenwart katalytischer Mengen Kupfer(I)-chlorid schon bei 10–15°C zu einem Produktgemisch, das laut Kernresonanz- und Massenspektrum neben Ausgangsmaterial vorwiegend Mono- bis Tetraaddukte sowie Spuren der Penta- bis Octaaddukte von Methylen an (2) enthält. Durch säulenchromatographische Trennung an neutralem Kieselgel (Merck, Type 60; Benzol/Essigester = 9:1 (v/v)) und mehrfache Kristallisation aus Benzol konnten hieraus das Diaddukt (3) (rel. Molekülmasse 468 laut Massenspektrum, 7.9%, Fp = 194–196°C) und das Tetraaddukt (4)



(1), R = H

(2), R = CO₂CH₃



[*] Dipl.-Chem. K. Menke und Prof. Dr. H. Hopf

Institut für organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee 2, 7500 Karlsruhe 1