

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

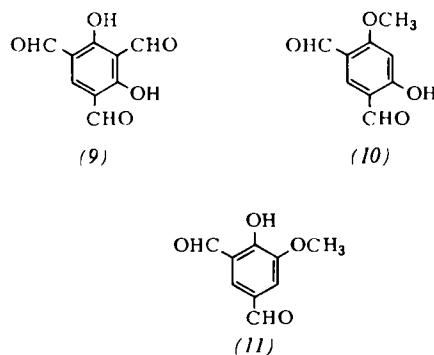
(7)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausb. [%]	t [min]
a	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	30	180
b	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	65	40
c	H	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	53	60
d	—N=CH—CH=CH—		H	76	420 [a]
e	H	4-Methyl-5-phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl	H	67	30
f	H	4-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl	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.

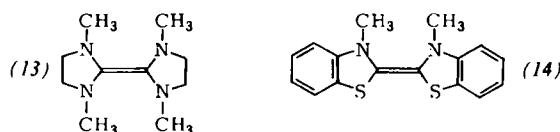
[b] Mit 100% Überschuß an (2).

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%].



Auch andere elektronenreiche Olefine wie (13)<sup>[4]</sup> (erhöhte Reaktivität, aber schwerere Zugänglichkeit und hohe Oxidationsempfindlichkeit) und (14)<sup>[5]</sup> (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]

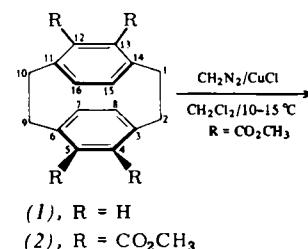
- [1] Zur Reaktivität elektronenreicher Olefine, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: *J. Hocker u. R. Merten*, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 1409.
- [2] *O. Bayer* in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl. Bd. VII/1. Thieme, Stuttgart 1954.
- [3] *H.-W. Wanzlick*, Org. Synth. 47, 14 (1967).
- [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<sup>[1]</sup>

Von Klaus Menke und Henning Hopf<sup>[\*]</sup>

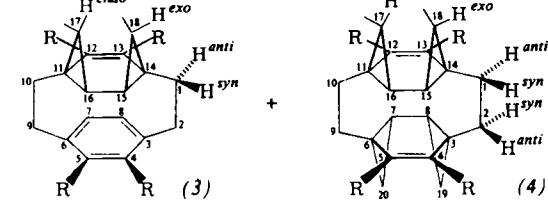
Wie die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, liegen die aromatischen Wasserstoffatome in [2.2]Paracyclophan-1,9-dien<sup>[2]</sup> und vermutlich auch im Stammkohlenwasserstoff [2.2]Paracyclophan (1)<sup>[3]</sup> nicht in den Ebenen der Benzolringe, sondern weisen in das Moleküllinnere<sup>[2]</sup>. Dieses ungewöhnliche Strukturmerkmal wird auf eine partielle Rehybridisierung der Benzolkohlenstoffatome zurückgeführt ( $sp^2 \rightarrow sp^3$ ). Dadurch wird ein Teil der  $\pi$ -Elektronendichte auf die Außenseite dieser Moleküle verschoben und die energetisch ungünstige transannulare Durchdringung der  $\pi$ -Systeme der beiden aufeinandergepreßten Benzolringe verkleinert<sup>[3]</sup>. 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<sup>[4]</sup> 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 = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>



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

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

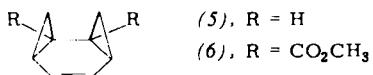
Tabelle 1. IR-, UV-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von (3) und (4).

	(3)	(4)
IR (KBr)	1717, 1595, 1432, 1247, 1200, 1108, 1097 (sh), 1008 $\text{cm}^{-1}$	1725, 1708 (sh), 1609 [a], 1430, 1248, 1220, 1093, 1014 $\text{cm}^{-1}$
UV (Ethanol)	$\lambda_{\text{max}} = 219$ ( $\epsilon = 23100$ ) und 308 nm (1980)	$\lambda_{\text{max}} = 244$ nm ( $\epsilon = 9400$ )
$^1\text{H}$ -NMR (CDCl <sub>3</sub> /int. TMS), $\delta$ -Werte	<ul style="list-style-type: none"> <li>-0.37 (2H, m, 17-, 18-H<sup>endo</sup>)</li> <li>0.56 (2H, m, 17-, 18-H<sup>exo</sup>)</li> <li>1.01–1.70 (4H, m, 1-, 10-H<sup>endo</sup>, 15-, 16-H)</li> <li>2.13–3.25 (6H, m, 1-, 10-H<sup>endo</sup>, 2-, 9-H)</li> <li>3.75 (6H, s, <math>-\text{CO}_2\text{CH}_3</math> an C-12 und C-13)</li> <li>3.87 (6H, s, <math>-\text{CO}_2\text{CH}_3</math> an C-4 und C-5)</li> <li>7.39 (2H, s, 7-, 8-H)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-0.04 (4H, m, 17- bis 20-H<sup>endo</sup>)</li> <li>0.72 (4H, m, 17- bis 20-H<sup>exo</sup>)</li> <li>1.08 (4H, m, 1-, 2-, 9-, 10-H<sup>endo</sup>)</li> <li>1.85 (4H, m, 7-, 8-, 15-, 16-H)</li> <li>2.37 (4H, m, 1-, 2-, 9-, 10-H<sup>endo</sup>)</li> <li>3.78 (12H, s, <math>-\text{CO}_2\text{CH}_3</math>)</li> </ul>
$^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl <sub>3</sub> /int. TMS, breitbandentkoppelt), $\delta$ -Werte	<ul style="list-style-type: none"> <li>168.30 } (C=O der Estergruppen)</li> <li>167.97 } (C=O der Estergruppen)</li> <li>138.85 (C-12, C-13)</li> <li>137.49 }</li> <li>134.44 } (C-3 bis C-8)</li> <li>130.69 }</li> <li>52.23 (CH<sub>3</sub>O – der Estergruppen an C-12 und C-13)</li> <li>51.72 (CH<sub>3</sub>O – der Estergruppen an C-4 und C-5)</li> <li>35.54 (C-1, C-10), 30.03 (C-2, C-9)</li> <li>24.27 (C-17, C-18), 18.38 (C-11, C-14), 17.02 (C-15, C-16)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>169.10 (C=O der Estergruppen)</li> <li>138.16 (C-4, C-5, C-12, C-13)</li> <li>52.06 (CH<sub>3</sub>O – der Estergruppen)</li> <li>33.40 (C-1, C-2, C-9, C-10)</li> <li>23.85 (C-17 bis C-20)</li> <li>18.33 (C-3, C-6, C-11, C-14)</li> <li>17.22 (C-7, C-8, C-15, C-16)</li> </ul>

[a] vC=C, intensiver als bei (3).

(rel. Molekulmasse 496, 6.6 %,  $\text{Fp} = 225\text{--}228^\circ\text{C}$ ) analysenrein erhalten werden. Die Strukturzuordnung beruht auf den spektroskopischen Daten (Tabelle 1)<sup>[5, 6]</sup>.

Die Ester (3) und (4) sind als stabile carbocyclische *cis*-Bishomobenzol-Derivate von beträchtlichem Interesse<sup>[7]</sup>. Zwar gelang in neuerer Zeit die Darstellung mehrerer Derivate des bisher unbekannten und wahrscheinlich sehr instabilen Stammkohlenwasserstoffs *cis*-Bishomobenzol (5), doch handelt es sich bei diesen Verbindungen, mit Ausnahme des als



Zwischenstufe nachgewiesenen Diesters (6)<sup>[8]</sup>, um Hetero-*cis*-bishomobenzole, die ihre Stabilität offenbar<sup>[7]</sup> Stickstoff<sup>[9]</sup>, Sauerstoff<sup>[10]</sup> oder Schwefelatomen<sup>[11]</sup> in den dreigliedrigen Ringen verdanken.

Eingegangen am 22. Dezember 1975 [Z 369a]

[1] Cyclophane, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: H. Hopf u. F. Th. Lenich, Chem. Ber. 107, 1891 (1974).

[2] C. L. Coulter u. K. N. Trueblood, Acta Crystallogr. 16, 667 (1963).

[3] D. J. Cram u. J. M. Cram, Acc. Chem. Res. 4, 204 (1971).

[4] W. von E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

[5] Für die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. R. Ader (Chemistry Department, Technion, Israel Institute of Technology, Haifa, Israel) und Herrn Dr. Ch. Brown (University Chemistry Laboratory, University of Kent, Canterbury, England).

[6] Anmerkung bei der Korrektur (8. Febr. 1976): Inzwischen wurden auch Mono- und Triaddukt charakterisiert. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um stabile Norcaradiene. Der monocyclopropanierte Tetraester lagert sich beim Erwärmen (70 °C) in ein „Cycloheptatrienophan“ um: vgl. R. Näder und A. de Meijere, Angew. Chem. 88, 153 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 3 (1976).

[7] Überblick: Nachr. Chem. Tech. 20, 188 (1972).

[8] H. W. Whitlock, Jr. u. P. F. Schatz, J. Am. Chem. Soc. 93, 3837 (1971).

[9] D. Stusche, M. Breuninger u. H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 55, 2359 (1972).

[10] H.-J. Altenbach u. E. Vogel, Angew. Chem. 84, 985 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 937 (1972).

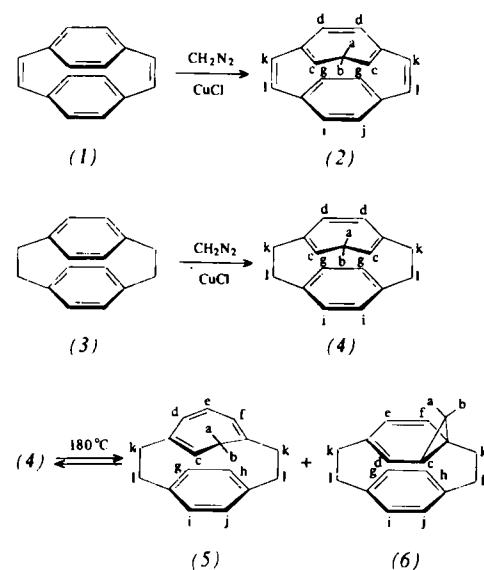
[11] E. Vogel, E. Schmidbauer u. H.-J. Altenbach, Angew. Chem. 86, 818 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 736 (1974).

## Methylenierung von [2.2]Paracyclophan-1,9-dien und [2.2]Paracyclophan<sup>[\*\*]</sup>

Von Reinhard Näder und Armin de Meijere<sup>[\*]</sup>

In [2.2]Paracyclophan (3) stehen die C—C- $\sigma$ -Bindungorbitale der beiden Brücken parallel zu den  $\pi$ -Orbitalachsen der Benzolringe; diese Orbitale vermitteln daher eine Wechselwirkung zwischen den beiden nicht konjuguierten Benzolringen, die sich beispielsweise im UV-Spektrum von (3) ausdrückt<sup>[11]</sup>. Modellrechnungen haben gezeigt, daß diese Wechselwirkung bei einer Überbrückung durch zwei Cyclopropanringe anstelle der Ethylenbrücken beträchtlich zunehmen sollte<sup>[2]</sup>.

[2.2]Paracyclophan-1,9-dien (1)<sup>[3]</sup> erschien uns als geeignete Ausgangsverbindung zur Gewinnung des [0<sup>1,3</sup>,0<sup>10,12</sup>][3.3]Paracyclophans, da in der Regel olefinische Doppelbindungen leichter cyclopropaniert werden als aromatische<sup>[4]</sup>.



[\*] Dipl.-Chem. R. Näder und Prof. Dr. A. de Meijere  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 2, 3400 Göttingen

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