

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

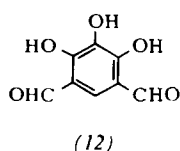
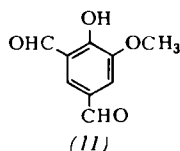
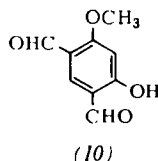
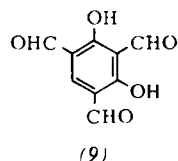
(7)	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%]	t [min]
a	CH ₃	H	CH ₃	30	180
b	H	N(CH ₃) ₂	CH ₃	65	40
c	H	N(CH ₃) ₂	H	53	60
d	—N=CH—CH=CH—	H	H	76	420 [a]
e	H	4-Methyl-5-phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl	H	67	30
f	H	4-Phenyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl	H	46	60
g	H	4-Ethyl-5-methyl-2H-1,2,3-triazol-2-yl	H	56	90
h	H	2H-Naphtho[1,2-d]-triazol-2-yl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

[a] In siedendem Toluol.

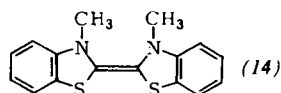
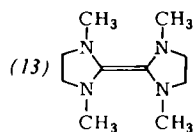
[b] Mit 100% Überschuß an (2).

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 Aminoaldehyd: (9), 65 und 96%; (10), 57 und 87%; (11), 54 und 81%; (12), 82 und 50%].



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)

4.44 g (0.01 mol) (2) und 2.44 g (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 4.0 g (58%) schwach gelbe Nadeln vom Fp=166 bis 167°C.

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

2.0 g (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 0.7 g (80%) farblose Kristalle vom Fp=110–111°C.

Eingegangen am 8. Januar 1976 [Z 378]

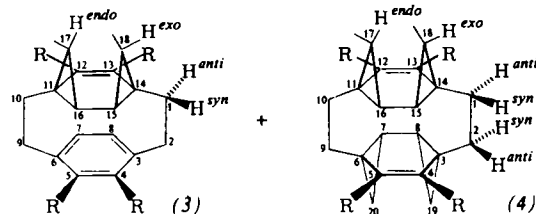
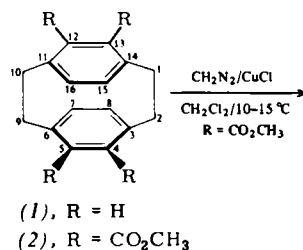
- [1] Zur Reaktivität elektronenreicher Olefine, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: J. Hocker u. R. Merten, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 1409.
- [2] O. Bayer in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl. Bd. VII/1. Thieme, Stuttgart 1954.
- [3] H.-W. Wanzlick, Org. Synth. 47, 14 (1967).
- [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 Molekülinnere^[2]. Dieses ungewöhnliche Strukturmerkmal wird auf eine partielle Rehybridisierung der Benzolkohlenstoffatome zurückgeführt (sp²→sp³). 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)



[*] Dipl.-Chem. K. Menke und Prof. Dr. H. Hopf
Institut für organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee 2, 7500 Karlsruhe 1

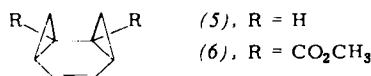
Tabelle 1. IR-, UV-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von (3) und (4).

	(3)	(4)
IR (KBr)	1717, 1595, 1432, 1247, 1200, 1108, 1097 (sh), 1008 cm^{-1}	1725, 1708 (sh), 1609 [a], 1430, 1248, 1220, 1093, 1014 cm^{-1}
UV (Ethanol)	$\lambda_{\text{max}} = 219$ ($\epsilon = 23\,100$) und 308 nm (1980)	$\lambda_{\text{max}} = 244$ nm ($\epsilon = 9400$)
^1H -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{int. TMS}$), δ -Werte	-0.37 (2 H, m, 17-, 18- H^{endo}) 0.56 (2 H, m, 17-, 18- H^{exo}) 1.01–1.70 (4 H, m, 1-, 10- H^{exo} , 15-, 16-H) 2.13–3.25 (6 H, m, 1-, 10- H^{endo} , 2-, 9-H) 3.75 (6 H, s, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ an C-12 und C-13) 3.87 (6 H, s, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ an C-4 und C-5) 7.39 (2 H, s, 7-, 8-H)	-0.04 (4 H, m, 17- bis 20- H^{endo}) 0.72 (4 H, m, 17- bis 20- H^{exo}) 1.08 (4 H, m, 1-, 2-, 9-, 10- H^{exo}) 1.85 (4 H, m, 7-, 8-, 15-, 16-H) 2.37 (4 H, m, 1-, 2-, 9-, 10- H^{endo}) 3.78 (12 H, s, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$)
^{13}C -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{int. TMS}$, breitbandenkoppelt), δ -Werte	168.30 } ($\text{C}=\text{O}$ der Estergruppen) 167.97 } 138.85 (C-12, C-13) 137.49 } (C-3 bis C-8) 134.44 } 130.69 } 52.23 ($\text{CH}_3\text{O}-$ der Estergruppen an C-12 und C-13) 51.72 ($\text{CH}_3\text{O}-$ der Estergruppen an C-4 und C-5) 35.54 (C-1, C-10), 30.03 (C-2, C-9) 24.27 (C-17, C-18), 18.38 (C-11, C-14), 17.02 (C-15, C-16)	169.10 ($\text{C}=\text{O}$ der Estergruppen) 138.16 (C-4, C-5, C-12, C-13) 52.06 ($\text{CH}_3\text{O}-$ der Estergruppen) 33.40 (C-1, C-2, C-9, C-10) 23.85 (C-17 bis C-20) 18.33 (C-3, C-6, C-11, C-14) 17.22 (C-7, C-8, C-15, C-16)

[a] $\nu\text{C}=\text{C}$, intensiver als bei (3).

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

Die Ester (3) und (4) sind als stabile carbocyclische *cis*-Bishomobenzol-Derivate von beträchtlichem Interesse^[7]. 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)^[8], um Hetero-*cis*-bishomobenzole, die ihre Stabilität offenbar^[7] Stickstoff,^[9] Sauerstoff,^[10] oder Schwefelatomen^[11] in den dreigliedrigen Ringen verdanken.

Eingegangen am 22. Dezember 1975 [Z 369a]

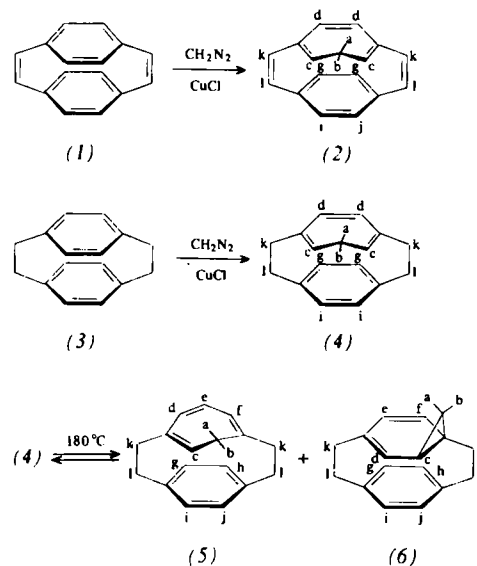
- [1] Cyclophane, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: H. Hopf u. F. Th. Lenich, Chem. Ber. 107, 1891 (1974).
 [2] C. L. Coulter u. K. N. Trueblood, Acta Crystallogr. 16, 667 (1963).
 [3] D. J. Cram u. J. M. Cram, Acc. Chem. Res. 4, 204 (1971).
 [4] W. von E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).
 [5] Für die ^{13}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^[**]

Von Reinhard Näder und Armin de Meijere^[*]

In [2.2]Paracyclophan (3) stehen die $\text{C}-\text{C}-\sigma$ -Bindungsortbitale der beiden Brücken parallel zu den π -Orbitalachsen der Benzolringe; diese Orbitale vermitteln daher eine Wechselwirkung zwischen den beiden nicht konjugierten Benzolringen, die sich beispielsweise im UV-Spektrum von (3) ausdrückt^[1]. Modellrechnungen haben gezeigt, daß diese Wechselwirkung bei einer Überbrückung durch zwei Cyclopropanringe anstelle der Ethylenbrücken beträchtlich zunehmen sollte^[2].

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



[*] 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.