

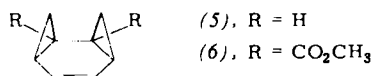
Tabelle 1. IR-, UV-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von (3) und (4).

	(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]

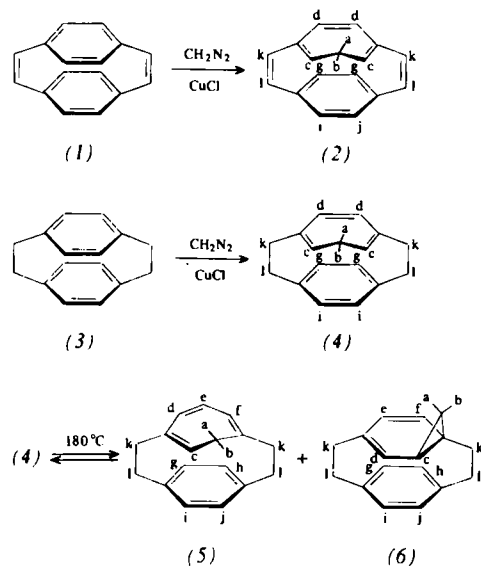
- [1] Cyclophane, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 2. Mitteilung: H. Hopf u. F. Th. Lenich, Chem. Ber. 107, 1891 (1974).
- [2] C. L. Coulter u. K. N. Trueblood, Acta Crystallogr. 16, 667 (1963).
- [3] D. J. Cram u. J. M. Cram, Acc. Chem. Res. 4, 204 (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 Ethenbrücken 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.

(1) reagierte glatt mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid. Bereits nach der Umsetzung mit geringen Mengen Diazomethan waren mehrere Produkte entstanden, bei denen es sich nach ihrer relativen Molekülmasse (GC-MS-Kombination) um mono-, di- und trimethylenierte Derivate von (1) handeln mußte. Bei weiterer Umsetzung veränderte sich die Produktverteilung stetig zugunsten der di-, tri- und höher methylenierten Produkte, obwohl (1) stets im Überschuß vorhanden war. Demnach wird das Monoaddukt leichter methyliert als das Ausgangsmaterial. Dieser Befund ist nur so zu erklären, daß primär ein Benzolring und nicht eine olefinische Doppelbindung angegriffen wird; wegen der damit verbundenen Aufhebung der Aromatizität reagiert dieser Ring rascher weiter als der noch aromatische Ring.

Bisher konnte durch präparative Gaschromatographie nur ein Monoaddukt^[5] rein isoliert werden. Nach seinen ¹H-NMR-spektroskopischen Daten (Tabelle 1) wurde ihm die Struktur (2)^[6] zugeordnet. Strukturen mit einem überbrück-

- [1] R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4453, und dort zit. Lit.; vgl. auch *Angew. Chem.* 86, 770 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 696 (1974).
- [2] R. Gleiter, persönliche Mitteilung.
- [3] K. C. Dewhurst u. D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3115 (1958).
- [4] Siehe z. B.: D. Wendisch in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart 1971, Bd. IV/3.
- [5] Bei einem Versuch wurden im Reaktionsgemisch gaschromatographisch zwei Monoaddukte nachgewiesen; eins davon war nach dreitägigem Stehen der Reaktionslösung im Kühlschrank fast vollständig verschwunden. Es kann nur vermutet werden, daß es sich dabei um das Norcaradien-Tautomer von (2) handelte.
- [6] Die Summenformel der Verbindung wurde durch ein Hochauflösungs-Massenspektrum bestätigt.
- [7] Vgl. G. Maier, *Angew. Chem.* 79, 446 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 402 (1967).
- [8] Die 270-MHz-¹H-NMR-Spektren verdanken wir Herrn Dr. E. Grell, Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen.
- [9] D. J. Cram u. J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* 4, 204 (1971).

Tabelle 1. 270-MHz-¹H-NMR-Daten [8] der Monomethylenierungsprodukte von (1) und (3).

Verbindung	(2)		(4)		(5)		(6)	
Proton	δ [ppm]	J [Hz]	δ [ppm]	J [Hz]	δ [ppm]	J [Hz]	δ [ppm]	J [Hz]
H ^a	1.40	H ^a -H ^b : 13.1	1.34	H ^a -H ^b : 13.1	1.20	H ^a -H ^b : 12.3	0.40	
H ^b	2.63	H ^b -H ^c : 7.1	2.58	H ^b -H ^c : 7.7	2.21	H ^b -H ^c : 8.1	1.00	
H ^c	4.97	H ^a -H ^c : 6.1	4.89	H ^a -H ^c : 6.0	4.13	H ^a -H ^c : 6.5	0.92	
H ^d	5.33		5.56		6.06	H ^d -H ^e : 10.9	5.74	
H ^e	—		—		6.16	H ^c -H ^f : 5.3	5.27	
H ^f	—		—		5.70	H ^f -H ^b : 1.7	5.82	
H ^g	6.52	H ^g -H ⁱ : ≈ 1.5	6.55	H ^g -H ⁱ : 1.1	6.38	H ^g -H ^b : 7.6	5.99	
H ^h	—		—		6.54	H ^b -H ^j : 1.6	5.88	
H ⁱ	6.92		6.92	H ⁱ -H ^j : 1.1	6.98	H ^g -H ^j : 1.8	7.54	
H ^j	—		—		6.82	H ^e -H ^j : 8.0	7.72	
H ^k	6.55		} 2.96-1.73		} 2.96-1.73		} 2.96-1.73	
H ^l	7.13							

ten Norcaradiensystem kommen nicht in Betracht, wie ein Vergleich mit den Daten bekannter Norcaradien-Derivate^[7] zeigt: Die zu (2) isomere Struktur mit einem 1,4-überbrückten Cycloheptatrienring scheidet aufgrund von Doppelresonanzexperimenten aus.

[2.2]Paracyclophan (3) reagierte analog (1) mit Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid zu einem Gemisch von mono-, di-, tri- und höher methylenierten Produkten, wie Bestimmungen der relativen Molekülmasse (GC-MS-Kombination) ergaben. (3) setzt sich langsamer als (1) um, was offenbar auf die stärkere Deformation der Benzolringe in (1) zurückzuführen ist^[9].

Das gaschromatographisch isolierte und auf mehreren analytischen GC-Säulen einheitlich erscheinende Monoaddukt^[6] bestand nach Ausweis seines 270-MHz-¹H-NMR-Spektrums (Tabelle 1) aus den drei Isomeren (4), (5) und (6). Die Strukturzuordnung von (4) und (5) ist in Analogie zu derjenigen von (2) und durch Vergleich mit den ¹H-NMR-Daten des Cycloheptatriens^[7] sichergestellt. Für die Struktur (6) mit einem überbrückten Norcaradiensystem sprechen vor allem die intensitätsschwachen NMR-Signale von H^a, H^b und H^c sowie einige weitere, die weder zu (4) noch zu (5) gehören können [Anteil von (6) < 10%].

Die Zusammensetzung des Gemisches isomerer Monoaddukte von (3) hängt von der Säulentemperatur bei der gaschromatographischen Trennung ab. Eine bei 140°C isolierte Probe enthielt 64% (4) und 36% (5), eine bei 180°C aufgefangene Probe dagegen 44% (4), 47% (5) und 9% (6). Während (4) und möglicherweise auch (6) Primärprodukte sind, kann (5) nur durch [1.5]-Wasserstoffverschiebung aus (4) entstanden sein.

Synthese von 3-Aryl-2,5-di-*tert*-butyl-2,4-cyclopentadienonen durch basenkatalysierte Oxygenierung von 4-Aryl-2,6-di-*tert*-butyl-phenolen

Von Akira Nishinaga, Toshio Itahara, Teruo Matsuura, Anton Rieker und Dieter Koch^[*]

Sterisch gehinderte Phenole werden als Antioxidantien verwendet. Daher ist die Untersuchung ihrer Autoxidation und ihres oxidativen Abbaus von Interesse.

Die mit Kalium-*tert*-butanolat (tBuOK) katalysierte Oxygenierung *tert*-butylierter Phenole hängt stark vom Lösungsmittel ab: in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) oder Dimethylformamid (DMF) greift molekularer Sauerstoff nur in der *p*-Stellung, in *tert*-Butanol (tBuOH) dagegen nur in der *o*-Stellung an, wobei jeweils ausschließlich Epoxy-*p*-chinole bzw. Epoxy-*o*-chinole gebildet werden^[1, 2].

Wir fanden, daß 4-Aryl-2,6-di-*tert*-butyl-phenole (1) in Gegenwart von tBuOK in DMF, HMPA oder Methanol nicht, in tBuOH bei 75°C jedoch sehr leicht oxygeniert werden. Dabei entstehen in einer neuen, bequem durchführbaren Reaktion 3-Aryl-2,5-di-*tert*-butyl-2,4-cyclopentadienone (3). Die analytischen und spektroskopischen Daten (Tabelle 1) belegen ihre Struktur.

[*] Prof. Dr. A. Nishinaga [*], T. Itahara und Prof. Dr. T. Matsuura
Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering
Kyoto University, Kyoto (Japan)
Prof. Dr. A. Rieker [*] und D. Koch
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, 7400 Tübingen 1

[*] Korrespondenzautor.