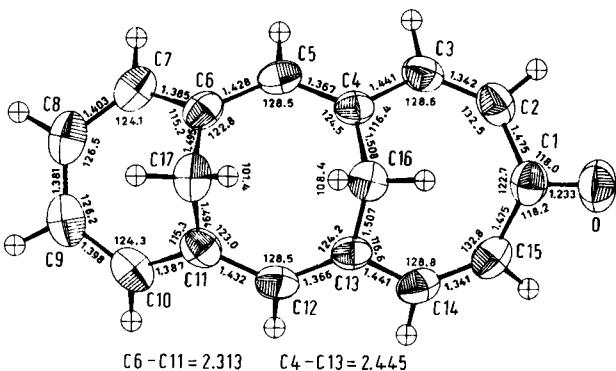


(1) ergibt bei der Kondensation mit Acetondicarbonsäure-dimethylester in Benzol mit Piperidinacetat als Katalysator (3 h, 80°C) erwartungsgemäß 2-Oxo-5,14;7,12-dimethano-[15]annulen-1,3-dicarbonsäure-dimethylester, der sich durch Chromatographie an Aluminiumoxid (Ether) leicht als sterisch einheitliche Verbindung abtrennen läßt [orangefarbene Prismen (aus Chloroform/Ether), $F_p = 244$ bis 245°C, Ausbeute 28%]. Behandelt man den Diester mit 10proz. methanolischer Kalilauge (Rückfluß, 1 h) und erhitzt anschließend die durch Ansäuern mit HCl in Freiheit gesetzte rohe Dicarbonsäure in siedendem Dimethylformamid (30 min), so entsteht glatt das dem Diester sterisch entsprechende 4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon [an der Luft beständige rote Rhomben (aus Chloroform/n-Hexan), $F_p = 235$ bis 236°C, Ausbeute 80%].

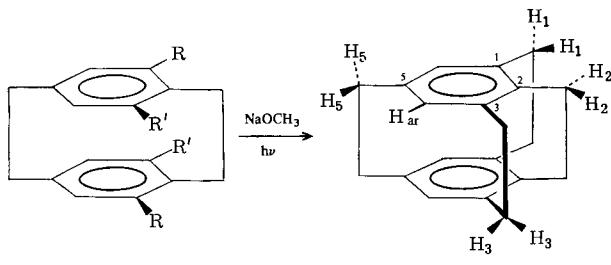
Das 360-MHz-¹H-NMR-Spektrum^[2] (CD_2Cl_2) des 4,13;6,11-Dimethano[15]annulenons führte zu folgender Zuordnung: $\tau = 2.59$ und 2.65 (H_8, H_9 bzw. H_7, H_{10} ; AA'BB'-System mit $J_{7,8} = 7.5$ und $J_{8,9} = 9.2$ Hz), 2.61 (H_5, H_{12} ; s), 2.79 und 3.85 (H_3, H_{14} bzw. H_2, H_{15} ; AB-System mit $J_{2,3} = 12.3$ Hz), 7.28 und 8.31 (H_{16endo} bzw. H_{16exo} ; AB-System mit $J = 15.8$ Hz), 7.64 und 10.92 (H_{17endo} bzw. H_{17exo} ; AB-System mit $J = 13.0$ Hz).

Bei Aufnahme des Spektrums in CF_3COOH erfahren die Signale der Annulenon- und Brücken-Protonen einander entgegengesetzte drastische Verschiebungen nach tiefem bzw. hohem Feld, was darauf schließen läßt, daß Protonierung zu einem delokalisierten 13-Hydroxy-1,10;3,8-dimethano[15]annulenium-Ion stattgefunden hat. Dafür sprechen auch die Änderungen im UV-Spektrum, wenn man von Ethanol zu Ethanol/Perchlorsäure als Solvens übergeht, sowie der relativ hohe pK_a -Wert des Annulenons von -0.4 ± 0.2 (Tropen: $pK_a = -0.6 \pm 0.3$).

Diese Befunde weisen das 4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon-Stereoisomer als ein 14- π -Analogon des Tropons und des 4,9-Methano[11]annulenons^[3] aus. Damit wird die Gegenwart von (2a) wahrscheinlich gemacht, denn (2b) dürfte aus sterischen Gründen kaum imstande sein, ein delokalisiertes Annulenium-Ion zu bilden^[4]. Zur Klärung der Stereochemie



Der Diester (1)^[3] wurde mit Chlormethyl-methylether/Aluminiumtrichlorid bei 70°C zum Dichlorid (2) alkiliert^[4] (farblose Blättchen aus Chloroform/Ether, Fp=142°C) und dieses mit Diisobutylhydridoaluminium in Benzol bei Raumtemperatur zum Diol (3) reduziert^[5] (farblose Prismen aus Essigester, Fp=197°C). Anschließend wurde (3) mit aktiviertem Braunstein^[6] in Chloroform bei Raumtemperatur zum



- (1), R = COOCH₃, R' = H
(2), R = COOCH₃, R' = CH₂Cl (62%)
(3), R = CH₂OH, R' = CH₃ (42%)
(4), R = CHO, R' = CH₃ (82%)
(5), R = CH=NNHTs, R' = CH₃

Dialdehyd (4) oxidiert^[4] (farblose Prismen aus Tetrachlor-kohlenstoff, Fp=188°C), der in einer Eintopfreaktion zunächst mit Tosylhydrazid in Tetrahydrofuran in Gegenwart katalytischer Mengen Salzsäure in das Bis-tosylhydrazone (5) überführt wurde, dessen Dinatrium-Salz (Zugabe von Natrium-methanolat zur Reaktionslösung) sich durch 22ständiges Bestrahlen mit einer Tageslichtlampe (Osram Vitalux, 300 W) zu (6) zersetzen ließ. Säulenchromatographie an neutralem Kieselgel und Umkristallisation aus Chloroform/Tetrachlor-kohlenstoff lieferten analysenreines (6) (Gesamtausbeute der Cyclisierungsreaktion 35 %) als seidig glänzende Blättchen vom Fp=286°C (verschlossenes Rohr)^[4].

[2.2.2.2](1,2,3,5)Cyclophan (6) zeigt im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃/int. TMS) für die Brückenprotonen H₂ bei δ=2.67 (4H) und H₅ bei δ=2.88 (4H) scharfe Singulets, während die Protonen der „flankierenden“ Brücken (H₁ und H₃) zwischen δ=3.33 und 2.55 ein AA'BB'-Multiplett (8H) bilden. Das Signal der aromatischen Protonen H_{ar} (δ=5.96, 4H, s) stimmt mit demjenigen des 1,2,4,5-Isomers überein^[2], ist aber gegenüber den H_{ar}-Signalen von [2.2]Paracyclophan (δ=6.46) und [2.2.2](1,2,4)Cyclophan (δ=6.41 bis 6.08)^[11] zu höherem Feld verschoben. Ob daraus geschlossen werden darf, daß (6) stärkeren Cyclohexatriencharakter besitzt als seine niedrigeren Homologen, kann erst nach Studium seines chemischen Verhaltens entschieden werden. Im Schwingungs-[KBr; 3020 (w), 2955 (s), 2926 (s), 2890 (s), 2857 (s), 900 (m), 626 (m) und 610 cm⁻¹ (m)] und Elektronenspektrum [Ethanol; λ_{max}=308 (ε=195), 287 (sh, 370), 248 (sh, 2030), 222 (sh, 14100) und 207 nm (71300)] stimmt (6) weitgehend mit seinem 1,2,4,5-Isomer überein^[2,7].

Eingegangen am 10. Dezember 1976 [Z 629]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 53922-65-9 / (2): 61477-00-7 / (3): 61477-01-8 /
(4): 61477-02-9 / (5): 61477-03-0 / Dinatriumsalz von (5): 61520-78-3 /
(6): 61477-04-1 / Chlormethylmethylether: 107-30-2 /
Tosylhydrazid: 1576-35-8 / Natriummethanolat: 124-41-4.

- [1] 5. Mitteilung über Cyclophane. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt und zum Teil am Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe ausgeführt. – 4. Mitteilung: S. Trampe, K. Menke, H. Hopf, Chem. Ber., im Druck.
[2] R. Gray, V. Boekelheide, Angew. Chem. 87, 138 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 107 (1975).
[3] H. Hopf, F. Th. Lenich, Chem. Ber. 107, 1891 (1974).

- [4] Die neuen Substanzen ergeben korrekte Elementaranalysen; ihre Strukturzuordnung beruht auf NMR-, IR-, UV- und Massenspektren.
[5] Bei dieser Reaktion kommt es außerdem zu einer Übertragung von Isobutylgruppen auf die ursprünglichen Chlormethylsubstituenten.
[6] J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen, T. Walker, J. Chem. Soc. 1952, 1094.
[7] Wir danken Herrn Prof. V. Boekelheide für die Überlassung von Vergleichsspektren, die Mitteilung experimenteller Einzelheiten und zahlreiche Diskussionen.

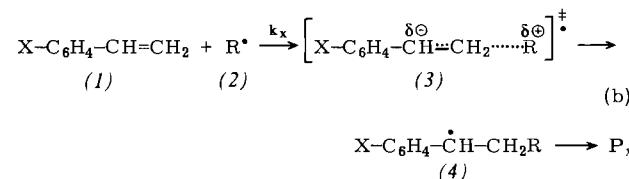
Polare Effekte bei der Addition von Alkyl-Radikalen an Olefine^[**]

Von Bernd Giese und Jürgen Meister^[*]

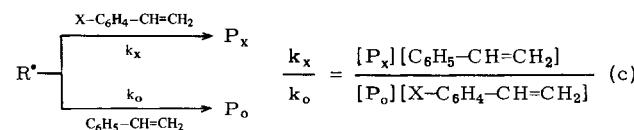
Alkyl-Radikale (2) addieren sich rascher an elektronenarme Olefine^[1a] und Aromaten^[1b] als an elektronenreiche π-Syste-me. Gedeutet werden diese Reaktivitätsunterschiede durch die von polaren Effekten^[1c] hervorgerufene Stabilisierung der Übergangszustände (3). Eine quantitative Methode zur Be-stimmung der Ladungstrennung in (3) ist die experimentelle Bestimmung der Hammettschen ρ-Werte^[2].

$$\lg(k_x/k_0) = \rho \cdot \sigma \quad (a)$$

Der Reaktionsparameter ρ gibt gemäß Gl. (a) den Einfluß der Substituenten X auf die Geschwindigkeitskonstante k_x in Gl. (b) an. k₀ gilt für X=H.



Wenn die Folgereaktionen der Addukt-Radikale (4) quantitativ erfaßt werden können (Bildung der Produkte P_x), dann lassen sich beim Arbeiten in überschüssigem (1) die Selektivitätswerte ($\lg k_x - \lg k_0$) nach Gl. (c) ermitteln^[3].



Zur Erzeugung der Radikale (2) und zum Abfangen der Addukt-Radikale (4) eignet sich die Umsetzung von Organo-quecksilbersalzen (5) mit NaBH₄ in Gegenwart substituierter Styrole (1)^[4a]. Als Radikalgeneratoren sollen die Hydride (6) wirken^[4a, 4b]. Die so erzeugten Radikale (2), die typische Radikalreaktionen eingehen können^[4], addieren sich an die Olefine (1). Anschließender H-Einfang führt zu den 1:1-Addukten (7).

Die gaschromatographisch ausgeführte Produktanalyse zeigte, daß bei der Umsetzung ethanolischer Lösungen von 1-Hexyl- (5a) und von Cyclohexylquecksilberacetat (5b) mit NaBH₄ in Gegenwart der Styrole (1) die 1:1-Addukte (7) als Folgeprodukte von (4) auftreten. Allein *tert*-Butylquecksilberchlorid (5c) lieferte aus den Addukt-Radikalen (4c) neben (7c) die Dimere (8c) in Ausbeuten, die 5 % überstiegen.

[*] Priv.-Doz. Dr. B. Giese und Dipl.-Chem. J. Meister
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.