

(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), Fp=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), Fp=235 bis 236°C, Ausbeute 80%].

Das 360-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[2]</sup> (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) des 4,13;6,11-Dimethano[15]annulens führte zu folgender Zuordnung:  $\tau$ =2.59 und 2.65 (H<sub>8</sub>, H<sub>9</sub> bzw. H<sub>7</sub>, H<sub>10</sub>; AA'BB'-System mit J<sub>7,8</sub>=7.5 und J<sub>8,9</sub>=9.2 Hz), 2.61 (H<sub>5</sub>, H<sub>12</sub>; s), 2.79 und 3.85 (H<sub>3</sub>, H<sub>14</sub> bzw. H<sub>2</sub>, H<sub>15</sub>; AB-System mit J<sub>2,3</sub>=12.3 Hz), 7.28 und 8.31 (H<sub>16endo</sub> bzw. H<sub>16exo</sub>; AB-System mit J=15.8 Hz), 7.64 und 10.92 (H<sub>17endo</sub> bzw. H<sub>17exo</sub>; AB-System mit J=13.0 Hz).

Bei Aufnahme des Spektrums in CF<sub>3</sub>COOH 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<sub>a</sub>-Wert des Annulenons von  $-0.4 \pm 0.2$  (Tropon: pK<sub>a</sub> =  $-0.6 \pm 0.3$ ).

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

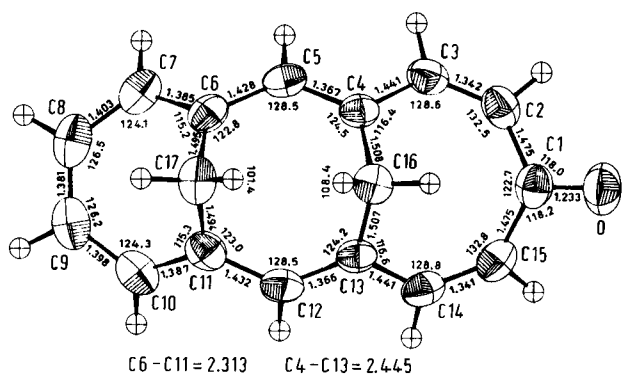


Abb. 1. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] im syn-4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon (2a). Die Fehler betragen höchstens  $\pm 0.003$  Å bzw.  $\pm 0.2^\circ$ .

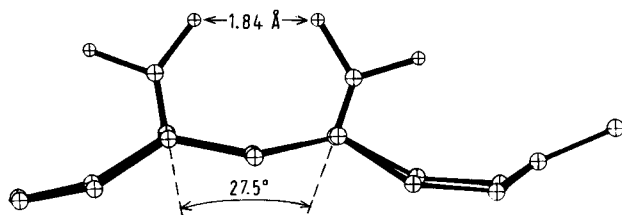


Abb. 2. Längsseiten-Ansicht von syn-4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon (2a).

wurde im italienischen Arbeitskreis eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt<sup>[5]</sup>.

Die Analyse bestätigte die Vermutung, daß das 4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon-Stereoisomer die *syn*-Konfiguration (2a) besitzt. Nähere Auskunft über die Molekülstruktur geben die Abbildungen 1 und 2. Wie vor allem aus der in Abbildung 2 gezeigten Längsseiten-Ansicht des Moleküls hervorgeht, sind die inneren Brückenwasserstoffatome relativ stark gepreßt, so daß sich die Abbeugung des Annulenon-Rings in Grenzen hält. Interessanterweise nimmt nach Abbildung 1 im [15]Annulenon-Ring das Ausmaß der Alternanz von Einfach- und Doppelbindungen mit zunehmender Entfernung der Bindungen von der CO-Gruppe ab<sup>[7]</sup>. Die Ursache dieses Trends, der sich auch in einer gewissen Nivellierung der vicinalen Kopplungskonstanten der Ring-Protonen H(7) bis H(10) spiegelt, ist Gegenstand der Untersuchung.

Eingegangen am 9. September 1976 [Z 610b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 55759-42-7 / (2a): 61232-09-5 /

Acetondicarbonsäure-dimethylester: 1830-54-2 /

2-Oxo-5,14;7,12-dimethano[15]annulen-1,3-dicarbonsäure-dimethylester:

61232-10-8 /

2-Oxo-5,14;7,12-dimethano[15]annulen-1,3-dicarbonsäure: 61232-11-9.

[1] E. Vogel, J. Sombroek u. W. Wagemann, *Angew. Chem.* 87, 591 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 564 (1975).

[2] Für die Aufnahme des 360-MHz-Spektrums danken wir Prof. K. Wüthrich und Frau A. Frey, ETH Zürich.

[3] W. Grimme, J. Reisdorff, W. Jünemann u. E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6335 (1970).

[4] Vgl. die Unterschiede in den Eigenschaften von *syn*-[1] und *anti*-1,6;8,13-Dimethano[14]annulen: E. Vogel, U. Haberland u. H. Günther, *Angew. Chem.* 82, 510 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 513 (1970).

[5] Das 4,13;6,11-Dimethano[15]annulenon-Stereoisomer kristallisiert monoklin (vier Moleküle pro Einheitszelle) in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n, Gitterkonstanten a = 9.854(2), b = 10.903(2), c = 11.259(2) Å;  $\beta$  = 92.42(2)°;  $d_{\text{ber}}$  = 1.288,  $d_{\text{exp}}$  = 1.287 g/cm<sup>3</sup>. Auf einem Syntex P1-Diffraktometer wurden mit MoK $\alpha$ -Strahlung 2784 symmetrieunabhängige Reflexe ( $2\theta_{\text{max}}$  = 54.9°) gemessen. Die Struktur wurde durch direkte Methoden anhand von 275 Reflexen mit E > 1.65[6] bestimmt und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. In die letzten Verfeinerungszyklen waren die Koordinaten sämtlicher Atome, anisotrope Temperaturfaktoren für die 18 schwereren Atome und isotrope B-Werte für die 14 Wasserstoffatome einbezogen. Der resultierende Übereinstimmungsfaktor R (für 2549 Reflexe mit I > 0) betrug 0.054, der gewichtete Faktor R (=R<sub>w</sub>) 0.046. Am Ende wies die Differenzelektronendichte einen maximalen Wert von 0.25 e/Å<sup>3</sup> auf.

[6] R. E. Long, Dissertation, University of California, Los Angeles 1965.

[7] Der gleiche Trend ist, wenn auch in abgeschwächter Form, beim 4,9-Methano[11]annulenon festzustellen: D. W. Hudson u. O. S. Mills, *Chem. Commun.* 1971, 153.

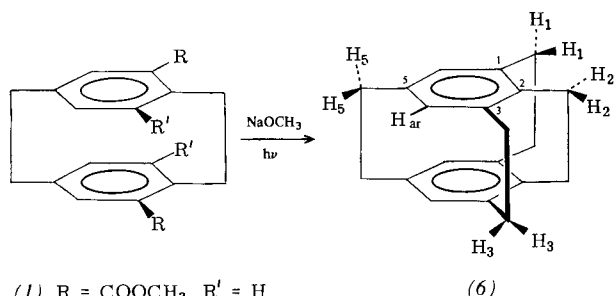
### [2.2.2.2](1,2,3,5)Cyclophan<sup>[1]</sup>

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

Vor kurzem beschrieben Boekelheide und Gray<sup>[2]</sup> die Synthese von [2.2.2.2](1,2,4,5)Cyclophan, des ersten Phans, in dem zwei Benzolringe durch vier Ethanobrücken miteinander verknüpft sind. Wir haben nun auf analoge Weise ein Isomer dargestellt, den Kohlenwasserstoff [2.2.2.2](1,2,3,5)Cyclophan (6), in dem erstmals drei Ethanobrücken in konsekutiver Anordnung vorliegen. Mehrfach verklammerte Cyclophane sind von Interesse, weil sie eine stärkere transannuläre Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen als [2.2]Paracyclophan aufweisen sollten, was sich in den chemischen und spektroskopischen Eigenschaften widerspiegeln müßte. Auch die Geometrie der (nichtplanaren) Benzolringe sollte durch zusätzliche Brücken, insbesondere wenn sie unmittelbar aufeinanderfolgen, modifiziert werden.

[\*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. K. Menke, cand. chem. W. Gilb  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

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



- (1), R = COOCH<sub>3</sub>, R' = H  
 (2), R = COOCH<sub>3</sub>, R' = CH<sub>2</sub>Cl (62%)  
 (3), R = CH<sub>2</sub>OH, R' = CH<sub>3</sub> (42%)  
 (4), R = CHO, R' = CH<sub>3</sub> (82%)  
 (5), R = CH=NNH<sub>2</sub>, R' = CH<sub>3</sub>

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

[2.2.2.2](1,2,3,5)Cyclophan (6) zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>/int. TMS) für die Brückenprotonen H<sub>2</sub> bei δ=2.67 (4H) und H<sub>5</sub> bei δ=2.88 (4H) scharfe Singulett, während die Protonen der „flankierenden“ Brücken (H<sub>1</sub> und H<sub>3</sub>) zwischen δ=3.33 und 2.55 ein AA'BB'-Multiplett (8H) bilden. Das Signal der aromatischen Protonen H<sub>ar</sub> (δ=5.96, 4H, s) stimmt mit demjenigen des 1,2,4,5-Isomers überein<sup>[2]</sup>, ist aber gegenüber den H<sub>ar</sub>-Signalen von [2.2]Paracyclophan (δ=6.46) und [2.2.2](1,2,4)Cyclophan (δ=6.41 bis 6.08)<sup>[1]</sup> 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<sup>-1</sup> (m)] und Elektronenspektrum [Ethanol; λ<sub>max</sub>=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<sup>[2,7]</sup>.

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.

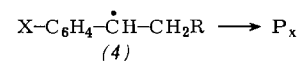
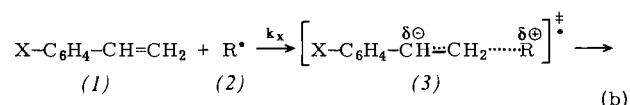
## Polare Effekte bei der Addition von Alkyl-Radikalen an Olefine<sup>[\*\*]</sup>

Von Bernd Giese und Jürgen Meister<sup>[\*]</sup>

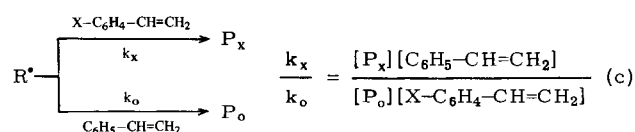
Alkyl-Radikale (2) addieren sich rascher an elektronenarme Olefine<sup>[1a]</sup> und Aromaten<sup>[1b]</sup> als an elektronenreiche π-Systeme. Gedeutet werden diese Reaktivitätsunterschiede durch die von polaren Effekten<sup>[1c]</sup> hervorgerufene Stabilisierung der Übergangszustände (3). Eine quantitative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

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

Der Reaktionsparameter ρ gibt gemäß Gl. (a) den Einfluß der Substituenten X auf die Geschwindigkeitskonstante k<sub>x</sub> in Gl. (b) an. k<sub>0</sub> gilt für X=H.



Wenn die Folgereaktionen der Addukt-Radikale (4) quantitativ erfaßt werden können (Bildung der Produkte P<sub>x</sub>), dann lassen sich beim Arbeiten in überschüssigem (1) die Selektivitätswerte (lg k<sub>x</sub> – lg k<sub>0</sub>) nach Gl. (c) ermitteln<sup>[3]</sup>.



Zur Erzeugung der Radikale (2) und zum Abfangen der Addukt-Radikale (4) eignet sich die Umsetzung von Organoquecksilbersalzen (5) mit NaBH<sub>4</sub> in Gegenwart substituierter Styrole (1)<sup>[4a]</sup>. Als Radikalgeneratoren sollen die Hydride (6) wirken<sup>[4a, 4b]</sup>. Die so erzeugten Radikale (2), die typische Radikalreaktionen eingehen können<sup>[4]</sup>, 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 NaBH<sub>4</sub> 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.