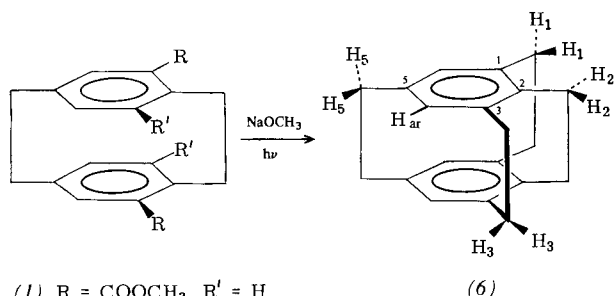


Der Diester (1)<sup>[3]</sup> wurde mit Chlormethyl-methylether/Aluminiumtrichlorid bei 70°C zum Dichlorid (2) alkylert<sup>[4]</sup> (farblose Blättchen aus Chloroform/Ether, Fp=142°C) und dieses mit Disobutylhydridoaluminium in Benzol bei Raumtemperatur zum Diol (3) reduziert<sup>[5]</sup> (farblose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

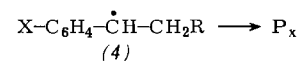
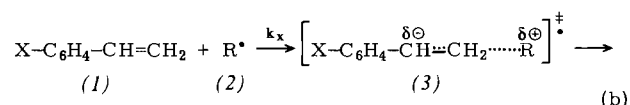
## Polare Effekte bei der Addition von Alkyl-Radikalen an Olefine<sup>[\*\*]</sup>

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

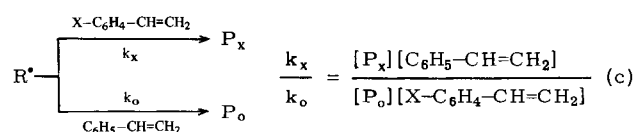
Alkyl-Radikale (2) addieren sich rascher an elektronenarme Olefine<sup>[1a]</sup> und Aromaten<sup>[1b]</sup> als an elektronenreiche π-Systeme. Gedeutet werden diese Reaktivitätsunterschiede durch die von polaren Effekten<sup>[1c]</sup> hervorgerufene Stabilisierung der Übergangszustände (3). Eine quantitative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

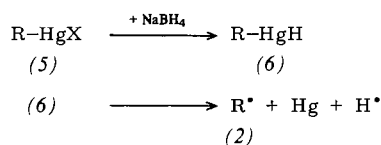
Die gaschromatographisch ausgeführte Produktanalyse zeigte, daß bei der Umsetzung ethanolischer Lösungen von 1-Hexyl- (5a) und von Cyclohexylquecksilberacetat (5b) mit NaBH<sub>4</sub> in Gegenwart der Styrole (1) die 1:1-Addukte (7) als Folgeprodukte von (4) auftreten. Allein tert-Butylquecksilberchlorid (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

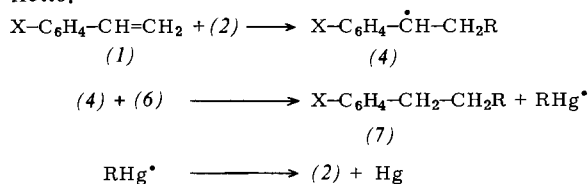
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Disproportionierungsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden<sup>[5]</sup>.

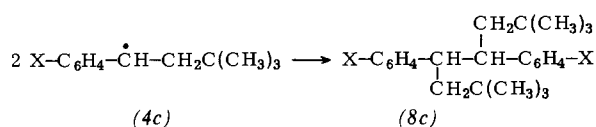
Start:



Kette:



Beim Auftragen der relativen Reaktivitäten ( $k_{\text{Styrol}} \equiv 1$ ) von 4-Chlor- (1a), 3-Chlor- (1b), 4-Methyl- (1c) und 4-Methoxystyrol (1d) gegen die  $\sigma^+$ -Parameter<sup>[6]</sup> wurden für 14 Reaktionsserien lineare Beziehungen erhalten, deren Korrelationskoeffizienten  $r$  jeweils etwa 0.95 betragen. Die für prim.,



sek. und tert. Radikale (2) zwischen  $-56$  und  $+42^\circ\text{C}$  erhaltenen positiven Reaktionsparameter  $\rho$  (Abb. 1) beweisen, daß im Übergangszustand (3) eine negative Partialladung am benzyllischen Kohlenstoff-Atom vorliegt. Die Alkyl-Radikale zeigen also – wie bei den H-Abstraktionen aus Toluol-Derivaten<sup>[7]</sup> – bei den Additionen an Olefine nucleophile Eigenschaften.

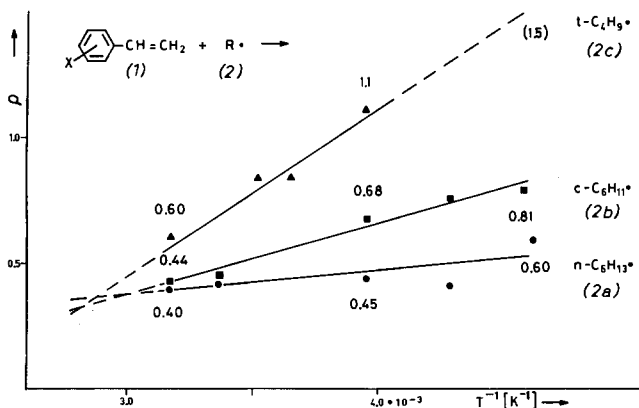


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der  $\rho$ -Werte ( $-56$  bis  $+42^\circ\text{C}$ ) für die Addition der Alkyl-Radikale (2a) bis (2c) an die Styrole (1a) bis (1d) in Ethanol.

Interessant ist die Abstufung der  $\rho$ -Werte für tert., sek. und prim. Radikale: Mit  $\rho = 1.1$  besitzt das *tert*-Butyl-Radikal (2c) bei  $-20^\circ\text{C}$  einen erheblich größeren Wert als das Cyclohexyl-Radikal (2b) ( $\rho = 0.68$ ) und das 1-Hexyl-Radikal (2a) ( $\rho = 0.45$ ). Dagegen unterscheiden sich die  $\rho$ -Werte bei  $+42^\circ\text{C}$  (0.60, 0.44 bzw. 0.40) nicht mehr sehr stark (Abb. 1). Gut in Übereinstimmung hiermit ist der bei Copolymerisationen bestimmte Reaktionsparameter von 0.51 für benzyllische Radikale bei  $+60^\circ\text{C}$ <sup>[8]</sup>.

Wie die sterischen Reaktionsparameter der radikalischen Halogenabstraktionen<sup>[9]</sup> sind auch die  $\rho$ -Werte der Additionen von Radikalen an Olefine ganz wesentlich von der Temperatur abhängig.

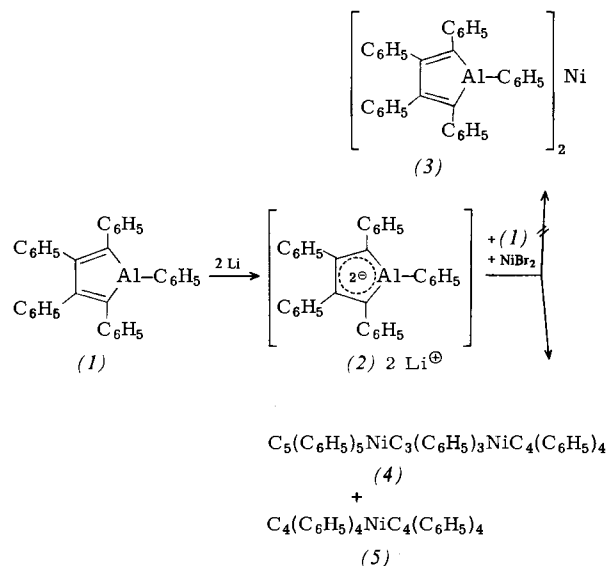
Eingegangen am 13. Dezember 1976 [Z 630]

- [1] a) P. I. Abell in C. H. Bamford, C. F. H. Tipper: Comprehensive Chemical Kinetics. Bd. 18, Elsevier, Amsterdam 1976; b) F. Minisci, Top. Curr. Chem. 62, 1 (1976); c) P. I. Abell in J. K. Kochi: Free Radicals. Bd. 2, Wiley, New York 1973; G. A. Russell in *ibid.* Bd. 1.
- [2] L. P. Hammett: Physikalische Organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- [3] K. Schwetlick: Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- [4] a) B. Giese, J. Meister, Chem. Ber., im Druck; b) C. L. Hill, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 96, 870 (1974); c) B. Giese, Angew. Chem. 88, 159 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 173 (1976); A. J. Bloodworth, G. S. Bylina, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1972, 2433; V. M. A. Chambers, W. R. Jackson, G. W. Young, Chem. Commun. 1970, 2433.
- [5] Bei Benzyl-Radikalen ist die Rekombinationsgeschwindigkeit 10mal größer als die Disproportionierungsgeschwindigkeit: M. J. Gibian, R. C. Corbey, J. Am. Chem. Soc. 94, 4178 (1972).
- [6] N. B. Chapman, J. Shorter: Advances in Linear Free Energy Relationships. Plenum Press, London 1972.
- [7] R. W. Henderson, R. D. Ward, J. Am. Chem. Soc. 96, 7556 (1974); W. A. Pryor, W. H. Davies, *ibid.* 96, 7557 (1974); A. A. Zavitsas, G. M. Hanna, J. Org. Chem. 40, 3782 (1975).
- [8] C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc. 70, 1537 (1948).
- [9] B. Giese, Angew. Chem. 88, 723 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 688 (1976).

## Neuartige Organonickelverbindungen aus (Pentaphenyl)aluminacyclopentadien

Von Heinz Hoberg<sup>[\*]</sup> und Reinhild Krause-Göing sowie Carl Krüger<sup>[\*\*]</sup> und Janine C. Sekutowski<sup>[\*\*\*]</sup>

(Pentaphenyl)aluminacyclopentadien (1)<sup>[1]</sup> bildet als cyclisches Dien mit Übergangsmetallen Olefin-Komplexe. Aus (1) und (COD)<sub>2</sub>Ni erhielten wir nach Verdrängung von 1 mol COD einen 1:1-Komplex<sup>[2]</sup>. Die noch unbekannte 2:1-Verbindung (3) sollte durch Reduktion von NiBr<sub>2</sub> mit dem dilithiierten Al-Fünfring (2) in Gegenwart von (1) zugänglich sein.



Bei der Reaktion von NiBr<sub>2</sub> mit (2) in Gegenwart von (1) im Molverhältnis 1:1:1 erhielten wir jedoch nicht die Verbindung (3), sondern die Al-freien Ni-Komplexe (4) und (5).

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. R. Krause-Göing, Dr. C. Krüger, Dr. J. C. Sekutowski  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim

[\*\*] Röntgenstrukturanalyse.

[\*\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.