

tionsprodukte des Acetons entstehen. Da die Gasentwicklung während der Reaktion jedoch sehr gering ist, kann angenommen werden, daß tatsächlich annähernd 98 % der Cellulose verflüssigt wurden. Durch Vergleich mit authentischem Material ließen sich als Hauptprodukte insbesondere Anhydrozucker identifizieren. Folgende Anteile (bezogen auf eingesetzte Cellulose) wurden durch quantitative Gaschromatographie der Acetate bestimmt (Carlo Erba Fractovap 2300, Säule 2 m XE 60, $T=473\text{ K}$, Einspritzblock 523 K, 20 ml He/min, Triacetyl-1,6-anhydrogalactofuranose als interner Standard):

38.8 % 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose („Glucosan“), 4.3 % 1,6-Anhydro- β -D-glucofuranose, 4.0 % 1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose, ca. 1 % 1,6-Anhydro-3,4-didesoxy- β -glycerohex-3-enopyranos-2-ulose.

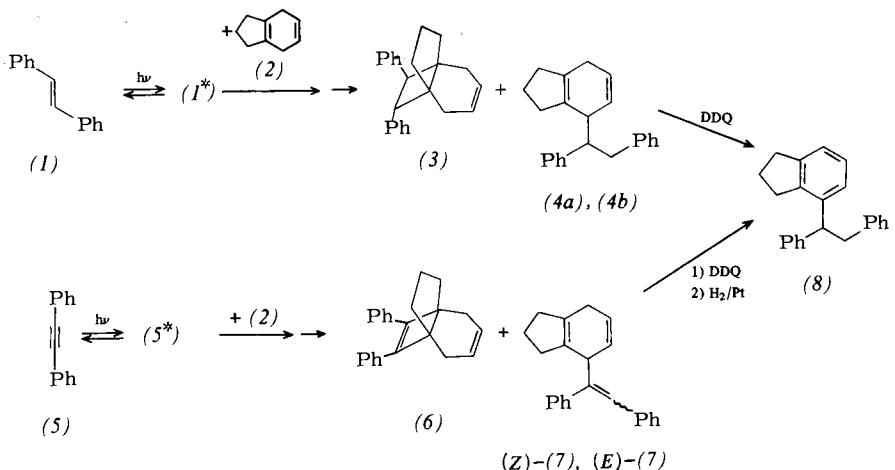
Die Glucosan-Ausbeute kann im Vergleich zur Ausbeute bei der Vakuumpyrolyse als ausgezeichnet gelten^[5]. Die Cellu-

- [4] Y. Rabinsohn, A. J. Acher, D. Shapiro, J. Org. Chem. 38, 202 (1973); F. Schmitt, P. Sinay, Carbohydr. Res. 29, 99 (1973).
- [5] F. Shafizadeh, Y. L. Fu, Carbohydr. Res. 29, 113 (1973); F. Shafizadeh, Adv. Carbohydr. Res. 23, 419 (1968).

Eine neue photochemische Propellansynthese^[**]

Von Gerd Kaupp und Michael Stark^[*]

Die bisherigen photochemischen Propellansynthesen^[1] nutzen intramolekulare [2+2]^[1,2], [4+2]^[11] und [4+4]-Cycloadditionen^[3] oder Afsangreaktionen zweifach überbrückter elektronisch angeregter konjugierter Alkene mit einfachen Alkenen^[1,4]. Wir konnten jetzt acyclische Chromophore nach der Lichtabsorption mit bicyclischen Alkenen zu Propellanan abfangen.



lose wird von Aceton trotz der hohen Temperatur außerordentlich schonend abgebaut. So besitzt der Rückstand bei 50proz. Zersetzung nach Diffraktometeraufnahmen noch die Kristallinität der eingesetzten Cellulose. Auch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten in diesem Stadium keine tiefgreifenden Veränderungen der ursprünglichen Struktur.

Chitin (Fluka, pract., Aschegehalt 5%; 15.0 g) wurde in gleicher Weise wie Cellulose im Temperaturbereich 250–340°C bei 250 bar durch Aceton bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 5.0 ml/min während 7.5 h abgebaut. Der Rückstand betrug 2.3 g (15.3%). Einengen der Acetonlösung lieferte 16.4 g eines leichtbeweglichen schwarzen Öls. In diesem Öl konnten durch GC/MS-Kopplung Acetamid und Diacetamid identifiziert werden. Weiterhin zeigte die Dünnenschichtchromatographie die Anwesenheit der 1,6-Anhydro-3,4-didesoxy- β -D-glycero-hex-3-enopyranos-2-ulose. Verteilung des Sirups zwischen Wasser und Chloroform lieferte 4.1 g wasserlöslichen Anteil und 12.3 g Chloroformextrakt. Aus dem wasserlöslichen Anteil konnten durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Aceton als Eluierungsmittel 0.8 g (5.6 %) der Hauptzuckerkomponente 2-Acetamido-1,6-anhydro-2-desoxy- β -D-glucopyranose^[3] kristallin gewonnen werden. Der tatsächliche Anteil dieses Zuckers im Pyrolysat ist höher; allerdings ist die weitergehende Kristallisation durch Verunreinigung mit Acetamid erschwert. Trotzdem kann die Ausbeute im Hinblick auf die gute Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials und die relativ einfache Reaktionsführung und Isolierung als präparativ interessant gelten.

Eingegangen am 21. Juli 1978 [Z 54]

- [1] P. F. M. Paul, W. S. Wise: The Principles of Gas Extraction. Mills and Boon, London 1971.
- [2] R. A. A. Muzzarelli: Chitin. Pergamon Press, Oxford 1977.
- [3] F. Micheel, E. Michaelis, Chem. Ber. 96, 1959 (1963).

Tabelle 1. Eigenschaften von (3), (6), (8), (9) und (10). Diese Verbindungen ergeben korrekte Elementaranalysen.

	Fp [°C]	$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4 , δ)	UV (CH_3CN) [nm] ($\log \epsilon$)
(3) [a]	76	7.3–6.9 (10 H, m), 6.0–5.5 (2 H, m), 3.77 (1 H, AB, $J=10.5\text{ Hz}$, $\Delta v_{1/2}=3.5\text{ Hz}$), 3.51 (1 H, BA, $\Delta v_{1/2}=2\text{ Hz}$), 2.51 (1 H, dd, $J=16, 6\text{ Hz}$), 2.15–1.1 (9 H, m)	
(6) [b]	79	7.5–6.95 (10 H, m), 5.9–5.6 (2 H, m), 2.7–2.35 (2 H, m), 2.2–1.5 (6 H, m), 1.5–1.0 (2 H, m)	226 (4.23), 286 (4.02), 293 (sh, 4.01), 310 (sh, 3.93), 330 (sh, 3.59)
(8)		7.2–6.75 (13 H, m), 4.14 (1 H, t, $J=7.5\text{ Hz}$), 3.22 (2 H, d, $J=7.5\text{ Hz}$), 2.77 (2 H, t, $J=7\text{ Hz}$), 2.50 (2 H, t, $J=7\text{ Hz}$), 1.83 (2 H, quin., $J=7\text{ Hz}$)	
(9)	122	7.3–6.9 (10 H, m), 5.95–5.5 (4 H, m), 3.89 (2 H, s), 2.23 (2 H, dAB, $J=16.5, 5.5\text{ Hz}$), 1.99 (2 H, br. AB, $J=16.5\text{ Hz}$), 1.88 (2 H, dBA), 1.64 (2 H, br. BA, $\Delta v_{1/2}$ ca. 7 Hz)	
(10) [c]	85	7.25–6.95 (10 H, m), 5.9–5.55 (4 H, m), 2.35 (4 H, br. AB, $J=16\text{ Hz}$, $\Delta v_{1/2}$ ca. 9 Hz), 2.08 (4 H, br. BA, $\Delta v_{1/2}=3.5\text{ Hz}$)	226, 268 (sh), 275, 283 (sh), 294 (sh), 310 (sh), 332 (sh)

[a] $^{13}\text{C-NMR}$ (90.5 MHz, CDCl_3): $\delta=141.5, 140.6$ (quart., arom. C), 129.4, 127.4 (olefin. C), 128.1, 128.0, 127.8, 127.0 (σ -, m -arom. C), 125.9, 125.7 (p -arom. C), 50.8, 49.4 (Brückenkopf-C), 46.9, 45.3 (benzyl. C), 41.7, 37.2, 35.1, 30.3, 24.9 (allyl. und aliph. C). [b] Fluoreszenz (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}^{\text{Kor}}$ =380 nm, $\Phi_{\text{FI}}=0.60$. [c] Fluoreszenz (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}^{\text{Kor}}$ =380 nm.

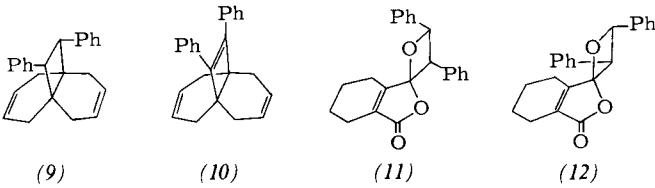
[*] Univ.-Doz. Dr. G. Kaupp, Dipl.-Chem. M. Stark
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Mechanistische Befunde bei [2+2]-Photocycloadditionen von *trans*-Stilben (**1**) und Diphenylacetylen (**5**)^[5] ließen vorhersehen, daß (**1***) und (**5***) von Bicycloalkenen mit zweifach überbrückten Doppelbindungen wirkungsvoller zu Propellananen als von einfachen Cycloalkenen zu bicyclischen [2+2]-Addukten abgefangen werden. So sollte sich im bequem zugänglichen Tetrahydroinden (**2**)^[6] vorzugsweise die (elektronenreichere) zentrale Doppelbindung mit (**1***) oder (**5***) umsetzen. Da die sterische Hinderung beim chemisch produktiven Stoß dieser Partner nach Aussage von Moleküllmodellen nicht übermäßig groß ist, sollte die Propellanbildung auch mit den hier begünstigten substituierenden Additionen^[7] [zu (**4**) bzw. (**7**)] konkurrieren können. Diese Erwartungen ließen sich durch ergiebige Synthesen von (**3**) und (**6**) bestätigen (Tabelle 1).

Die selektive Belichtung ($\lambda > 290$ nm) von in (**2**) gelöstem (**1**) liefert 56 % des [4.3.2]Propellans (**3**) und 21 % des Diastereomerengemisches (**4a**), (**4b**) sowie Spuren 1,2-Diphenylethan und höhermolekulares Material^[8].

Entsprechend erhält man bei der Belichtung von (**5**) in (**2**) (nahezu selektive Anregung, $\lambda = 253.7$ nm) überwiegend das [4.3.2]Propellan (**6**) (41 %) neben (**Z**)-(**7**), (**E**)-(**7**), unverbrauchtem (**5**), drei unbekannten Produkten (ohne Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich) und Photolyseprodukten von (**5**)^[8,9].



Der Anwendungsbereich dieser ergiebigen Synthese von substituierten Propellananen mit unterschiedlicher Anzahl von Doppelbindungen ist nicht auf Tetrahydroinden beschränkt. So erhält man aus 1,4,5,8-Tetrahydronaphthalin und (**1***) bzw. (**5***) die [4.4.2]Propellane (**9**) (35 %) bzw. (**10**) (37 %) (Tabelle 1). Elektronenarme zweifach überbrückte Alkene reagieren mit (**1***) und (**5***) offenbar nicht zu Propellananen. Beispielsweise entstehen aus 3,4,5,6-Tetrahydronaphthalin und (**1***) die Spirooxetane (**11**) (40 %; $F_p = 143^\circ\text{C}$) und (**12**) (13 %; $F_p = 154^\circ\text{C}$)^[10].

Arbeitsvorschrift

trans-10,11-Diphenyl-tricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undec-3-en (**3**): 2.0 g (11.1 mmol) (**1**) werden in 50 g (0.42 mol) (**2**) gelöst und 12 h mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanau, Q-81) durch ein Pyrexfilter unter N_2 bei 25°C belichtet. Nach destillativer Rückgewinnung des überschüssigen (**2**) wird der Rückstand an 200 g SiO_2 mit Cyclohexan chromatographiert. Man eluiert 1.89 g (56 %) (**3**) mit 40 mg (2 %) 1,2-Diphenylethan [Kristallisation aus 5 ml Ethanol ergibt 1.78 g (53 %) (**3**), $F_p = 76^\circ\text{C}$] und anschließend 690 mg (21 %) eines 3:2-Gemisches der Diastereomere (**4a**), (**4b**) [$^1\text{H-NMR}$ -Analyse^[10]; Trennung durch präp. DC an SiO_2 mit Cyclohexan]. (**4a**), (**4b**) wird mit 550 mg (2.4 mmol) DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyan-p-benzochinon) in 30 ml Benzol 3 h unter N_2 rückfließend erhitzt. (**8**) wird nach Filtration über 30 g SiO_2 mit Cyclohexan durch präp. DC (SiO_2 /Cyclohexan) und Kurzwegdestillation ($5 \cdot 10^{-4}$ Torr; Badtemp. 100°C) gereinigt; Ausbeute 0.52 g (75 %).

10,11-Diphenyl-tricyclo[4.3.2.0^{1,6}]undeca-3,10-dien (**6**): 2.0 g (11.1 mmol) (**5**) werden in 20 g (0.17 mol) (**2**) gelöst und in einem Quarzrohr 4 d mit acht Quecksilber-Niederdrucklampen (253.7 nm) in einem Rayonet-Reaktor bei 30 bis 35°C belichtet (nach 2 d wird die Lösung wegen Polymerbelags in ein frisches Quarzrohr umgefüllt). Das überschüssige (**2**)

wird bei 40°C im Vakuum abdestilliert, der ölige Rückstand wird an 200 g SiO_2 mit Cyclohexan vorgetrennt. Der Rückstand des ersten Eluats (mit 300 ml nach 700 ml Vorlauf) scheidet aus 10 ml Ethanol bei -20°C 1.13 g (34 %) (**6**) ab ($F_p = 79^\circ\text{C}$). In der Mutterlauge und der zweiten Chromatographie-Faktion (500 ml) befinden sich laut GC-Analyse (1 % SE 30, 2 m, 210°C) 0.23 g (7 %) (**6**), 0.60 g (18 %) (**Z**)-(**7**), 0.30 g (9 %) (**E**)-(**7**), 0.26 g (13 %) (**5**) und drei weitere Verbindungen (zusammen ca. 5 %). Zur $^1\text{H-NMR}$ -Analyse^[10] wird das Gemisch durch präp. DC (SiO_2 /Cyclohexan) getrennt. Zur Gewinnung von (**8**) wird das Gemisch erst wie oben mit DDQ behandelt, dann mit PtO_2 in Essigester katalytisch hydriert; Ausbeute nach präp. DC 0.48 g.

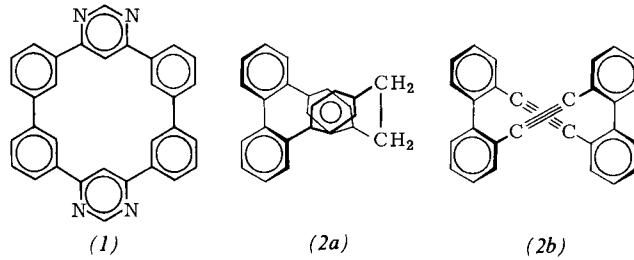
Eingegangen am 21. Juni 1978,
ergänzt am 14. August 1978 [Z 48]

- [1] D. Ginsburg: Propellanes. Structure and Reactions. Verlag Chemie, Weinheim 1975, S. 193ff.
- [2] G. Kaupp, Angew. Chem. 83, 361 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 340 (1971); zit. Lit.; C. W. Shoppee, Y.-s. Wang, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1976, 695; H. A. Staab, C. P. Herz, Angew. Chem. 89, 839 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 799 (1977).
- [3] a) G. Kaupp, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 844; b) Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1975, Bd. IV/5a, S. 478ff.; c) W. R. Bergmark, G. Jones, Nouveau J. Chim. 1, 271 (1977); d) G. Kaupp, I. Zimmermann, Angew. Chem. 88, 482 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 441 (1976).
- [4] Siehe [3b], dort S. 405f.; H.-M. Huttmacher, H.-G. Fritz, H. Musso, Angew. Chem. 87, 174 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 180 (1975); B. Deppisch, H.-G. Fritz, I. Schneider, H. Musso, Chem. Ber. 111, 1497 (1978).
- [5] G. Kaupp, M. Stark, Chem. Ber., im Druck; G. Kaupp, M. Stark, H. Fritz, ibid., im Druck.
- [6] Bezugssquelle: EGA-Chemie KG, Katalog Nr. 14, 937-3.
- [7] Übersichten: Siehe [3b], dort S. 278ff., 360ff.; intramolekulare Fälle: G. Kaupp, Angew. Chem. 90, 161 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 150 (1978).
- [8] Vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Berlin am 4. April 1978.
- [9] Zur Photolyse von (**5**) vgl. [3b], dort S. 462f.
- [10] G. Kaupp, M. Stark, noch unveröffentlicht; Professor H. Fritz, CIBA-GEIGY AG, CH-4002 Basel, danken wir für die Messung von NMR-Spektren.

Heterocyclohexaaromat mit „face-to-face“-Anordnung zweier Benzolringe^{**}

Von Thomas Kauffmann und Herbert Lexy^[*]

Als erste Heterocyclohexaaromataten hatten wir 4,6,4'',6''-Tetraaza-hexa-*m*-phenylen (**1**)^[1a] und 4,6,4',6',4'',6'',4'',6''-Octaaza-hexa-*m*-phenylen^[1b] synthetisiert. Bei diesen Makrocyclen sind die Ringglieder kranzartig und ohne Verdrillung ihrer Ebenen gegeneinander^[1c] angeordnet. Da die Verbindungen (**2a**)^[2] und (**2b**)^[3] bekannt sind, war zu erwarten, daß auch Cyclohexaaromataten, bei denen zwei Ringe mit der Breitseite („face-to-face“^[4]) aufeinander liegen, zugänglich sind. Wir konnten durch die Reaktionsfolge (**3a**) \rightarrow (**3c**) \rightarrow (**5**) die erste derartige Verbindung darstellen.



[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dr. H. Lexy
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Heterocyclopolyaromatens, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ka 144/30) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 6. Mitteilung: Th. Kauffmann, B. Greving, R. Kriegesmann, A. Mitschke, A. Woltermann, Chem. Ber. 111, 1330 (1978).