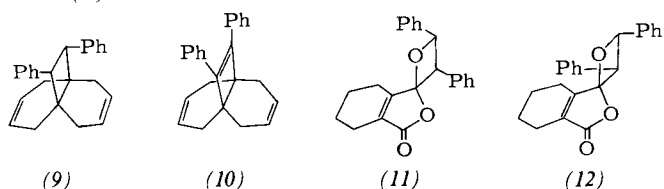


Mechanistische Befunde bei [2+2]-Photocycloadditionen von *trans*-Stilben (1) und Diphenylacetylen (5)^[5] ließen vorhersehen, daß (1*) und (5*) von Bicycloalkenen mit zweifach überbrückten Doppelbindungen wirkungsvoller zu Propellanen als von einfachen Cycloalkenen zu bicyclischen [2+2]-Addukten abgefangen 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 Molekülmodellen 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 Diastereomergemischs (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 Propellanen 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 Propellanen. Beispielsweise entstehen aus 3,4,5,6-Tetrahydrophthalsäureanhydrid mit (1*) die Spirooxetane (11) (40 %; Fp = 143 °C) und (12) (13 %; Fp = 154 °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 N₂ bei 25 °C belichtet. Nach destillativer Rückgewinnung des überschüssigen (2) wird der Rückstand an 200 g SiO₂ 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), Fp = 76 °C] und anschließend 690 mg (21 %) eines 3:2-Gemischs der Diastereomere (4a), (4b) [¹H-NMR-Analyse^[10]; Trennung durch präp. DC an SiO₂ 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 N₂ rückfließend erhitzt. (8) wird nach Filtration über 30 g SiO₂ mit Cyclohexan durch präp. DC (SiO₂/Cyclohexan) und Kurzwegdestillation (5 · 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 SiO₂ 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 (Fp = 79 °C). In der Mutterlauge und der zweiten Chromatographie-Fraktion (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 ¹H-NMR-Analyse^[10] wird das Gemisch durch präp. DC (SiO₂/Cyclohexan) getrennt. Zur Gewinnung von (8) wird das Gemisch erst wie oben mit DDQ behandelt, dann mit PtO₂ in Essigester katalytisch hydriert; Ausbeute nach präp. DC 0.48 g.

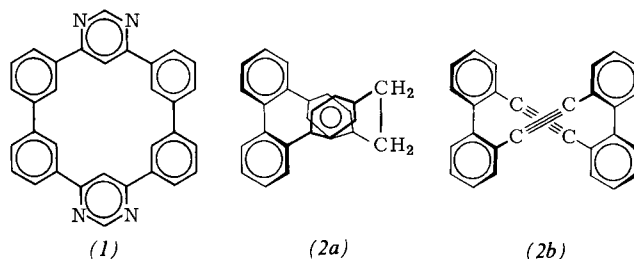
Eingegangen am 21. Juni 1978,
ergänzt am 14. August 1978 [Z 48]

- [1] D. Ginsburg: Propellanes. Structure and Reactions. Verlag Chemie, Weinheim 1975, S. 193 ff.
- [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 Liebig's Ann. Chem. 1973, 844; b) Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1975, Bd. IV/5a, S. 478 ff.; 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. 405 f.; 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] Bezugsquelle: EGA-Chemie KG, Katalog Nr. 14, 937-3.
- [7] Übersichten: Siehe [3b], dort S. 278 ff., 360 ff.; 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. 462 f.
- [10] G. Kaupp, M. Stark, noch unveröffentlicht; Professor H. Fritz, CIBA-GEIGY AG, CH-4002 Basel, danken wir für die Messung von NMR-Spektren.

Heterocyclohexaaronat mit „face-to-face“-Anordnung zweier Benzolringe^[**]

Von Thomas Kauffmann und Herbert Lexy^[*]

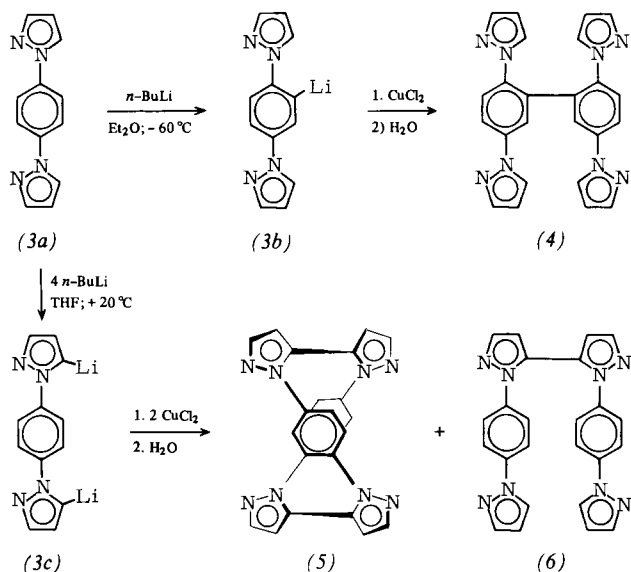
Als erste Heterocyclohexaaronaten hatten wir 4,6,4'',6'''-Tetraaza-hexa-*m*-phenylen (1)^[1a] und 4,6,4',6',4'',6'''-Octaaza-hexa-*m*-phenylen^[1b] synthetisiert. Bei diesen Makrocyclen sind die Ringglieder kranzartig und ohne Verdrehung ihrer Ebenen gegeneinander^[1c] angeordnet. Da die Verbindungen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



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

[**] Heterocyclopolyaromaten. 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. Mitschker, A. Woltermann, Chem. Ber. 111, 1330 (1978).

Das als Ausgangsstoff benötigte 1,4-Phenylendi(1-pyrazol) (**3a**), bisher durch eine ringbildende Synthese in nur geringer Ausbeute zugänglich^[5], konnte aus *p*-Dibrombenzol und Pyrazol durch Ringverknüpfung in 79prozent. Ausbeute erhalten werden. (**3a**) wurde bei -60°C in Ether durch 1 mol *n*-Butyllithium bevorzugt am Benzolring zu (**3b**) lithiiert (kinetische Kontrolle), das mit CuCl_2 hauptsächlich in (**4**) (28 %; Fp = $208\text{--}212^{\circ}\text{C}$) überging. Dagegen reagierte (**3a**) in THF bei $+20^{\circ}\text{C}$ und Anwendung von 4 mol *n*-Butyllithium praktisch quantitativ zu (**3c**)^[6], dessen Kupplung mit CuCl_2 im Bereich -70 bis $+20^{\circ}\text{C}$ das gewünschte Produkt (**5**) in der überraschend guten Ausbeute von 43 % ergab. Als Nebenprodukt fiel (**6**) (5 %; Fp = $238\text{--}243^{\circ}\text{C}$) an. Die Strukturen sind durch Elementaranalyse, MS- und ^1H -NMR-Daten gesichert, die Schmelzpunkte sind korrigiert.



Die Benzolringe von (**5**) liegen nach dem Stuart-Briegleb-Modell mit der Breitseite aufeinander. Die daraus resultierende Wechselwirkung zwischen ihren π -Orbitalen äußert sich im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) durch Hochfeldverschiebung der Protonensignale (s, $\delta = 6.97$) im Vergleich zu (**3a**) ($\delta = 7.80$). Dies entspricht den Verhältnissen beim [2.2]Paracyclophan^[7], bei (**2a**)^[2] sowie bei anderen gespannten Phanen und kann mit dem Anisotropie-Einfluss des benachbarten Benzolrings erklärt werden^[8].

Da die Phenylprotonen von (**5**) trotz unterschiedlicher chemischer Umgebung im ^1H -NMR-Spektrum als scharfes Singulett auftreten, ist zu vermuten, daß (**5**) und sein Spiegelbild sich rasch ineinander umlagern. Bei -80°C [in Ethanol/ CDCl_3 (1:3)] konnte keine Aufspaltung des Singulets beobachtet werden^[9]; weiteres Senken der Temperatur war wegen der geringen Löslichkeit von (**5**) unmöglich.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (**3a**): 2.36 g (10.0 mmol) 1,4-Dibrombenzol, 6.80 g (100.0 mmol) Pyrazol, 16.60 g (120.0 mmol) K_2CO_3 und 5.00 g CuI werden in 20 ml Nitrobenzol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert die flüchtigen Bestandteile bei 0.2 Torr (Badtemp. 100°C) ab und chromatographiert (Kieselgelsäule, Dichlormethan) den Rückstand. Als dritte Fraktion werden 1.64 g (79 %) reines (**3a**), Fp = 182°C (180°C ^[5]) erhalten.

Synthese von (**5**): 4.0 mmol *n*-BuLi in 5 ml Ether werden innerhalb von 15 min tropfenweise mit 210 mg (1.0 mmol) (**3a**) in 20 ml THF bei 25°C versetzt. Man rührt noch 30 min, wobei sich ein gelber Niederschlag abscheidet, fügt bei -70°C 670 mg (5.0 mmol) scharf getrocknetes CuCl_2 zu, läßt innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur kommen, protonolysiert mit

5 ml Methanol, komplexiert die Kupfersalze mit 100 ml konz. Ammoniak und extrahiert mehrmals mit heißem Chloroform. Nach Eindampfen des getrockneten Extrakts wird der Rückstand chromatographiert [Kieselgelsäule, Dichlormethan/Methanol (100/1)]. Umkristallisieren der dritten Fraktion aus Chloroform ergibt 90 mg (43 %) (**5**) in Form farbloser Kristalle, die bei $300^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr sublimieren und sich zwischen 420 und 450°C zersetzen.

Eingegangen am 15. Juli 1978 [Z 49]

CAS-Registry-Nummern:

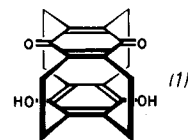
(**3a**): 67673-42-1 / (**3b**): 67673-43-2 / (**3c**): 67673-44-3 / (**4**): 67673-45-4 / (**5**): 67673-46-5 / (**6**): 67673-47-6 / 1,4-Dibrombenzol: 106-37-6 / Pyrazol: 288-13-1.

- [1] a) Th. Kauffmann, B. Muke, R. Otter, D. Tigler, Angew. Chem. 87, 746 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 714 (1975); b) B. Muke, Dissertation, Universität Münster 1976; c) Röntgen-Strukturanalyse von (**1**): H. G. von Schnering, G. Sawitzki 1976/77, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, persönliche Mitteilung. – Das ^1H -NMR-Spektrum läßt darauf schließen, daß auch die Octaaza-Verbindung planar ist.
- [2] F. Vögtle, M. Atzmüller, W. Wehner, J. Grütze, Angew. Chem. 89, 338 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 325 (1977); vgl. auch N. Jacobson, V. Boekelheide, ibid. 90, 49 (1978) bzw. 17, 46 (1978).
- [3] H. A. Staab, E. Wehinger, Angew. Chem. 80, 240 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 225 (1968).
- [4] D. J. Cram, H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. 73, 5691 (1951).
- [5] B. M. Lynch, Y.-Y. Hung, Can. J. Chem. 42, 1605 (1964), Ausbeute nicht angeben. Nacharbeiten ergab 5 % (**3a**).
- [6] Zur Lithiierung zu (**3b**) oder (**3c**) siehe Th. Kauffmann, A. Mitschker, Tetrahedron Lett. 1973, 4039.
- [7] H. Hopf, Angew. Chem. 84, 471 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 419 (1972).
- [8] Vgl. M. Haenel, H. A. Staab, Chem. Ber. 106, 2203 (1973); C. E. Johnson, Jr., F. A. Bovey, J. Chem. Phys. 29, 1012 (1958).
- [9] [2.2]Paracyclophan äquilibriert noch bei -180°C zwischen zwei zu (**5**) analogen Konformationen: D. J. Cram, J. M. Cram, Acc. Chem. Res. 4, 204 (1971).

[2.2.2.2](1,2,4,5)Cyclophan-Chinhydron – ein Donor-Acceptor-Cyclophan mit extrem kurzem transanularem Abstand^[1]

Von Heinz A. Staab und Volker Schwendemann^[*]

[2.2.2.2](1,2,4,5)Cyclophan^[2] enthält extrem kurze Abstände (2.69 \AA) zwischen den vier Paaren von überbrückten Kohlenstoffatomen der aromatischen Ringe^[3]. Für unsere Untersuchungen von Abstands- und Orientierungsabhängigkeiten der Donor-Acceptor-Wechselwirkung in Cyclophan-Chinhydron^[1] war daher das intramolekulare Chinhydron (**1**) dieses Cyclophans von besonderem Interesse.



1,4-Dibrom-2,5-dimethoxy-3,6-dimethylbenzol^[4] wurde über 2,5-Dimethoxy-3,6-dimethylterephthalsäure (**2**)^[5] (*n*-Butyllithium/Ether, CO_2 ; 84 %; Fp = 250°C) und den Dimethylester (**3**)^[5] (K-Salz, Dimethylsulfat/Aceton; 90 %; Fp = 96°C) in 2,5-Bis(bromomethyl)-3,6-dimethoxyterephthalsäure-dimethylester (**4**)^[5] umgewandelt (*N*-Bromsuccinimid/ CCl_4 ; 79 %; Fp = 140°C). (**4**) ließ sich mit 1,4-Bis(mercaptomethyl)-2,5-dimethoxybenzol^[4] cyclisieren (simultanes Eintropfen der Lösungen von je 5 mmol in 200 ml Dioxan zu 400 ml siedendem Methanol und 4.5 g Kaliumcar-

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dipl.-Chem. V. Schwendemann
Abteilung Organische Chemie, Max-Planck-Institut für
medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1