

Drastische Bindungsaufweitung wegen Homöopolarität polymethinischer Bindungspartner wurde bereits beschrieben^[4b, 9]. Diese Erscheinung steht in engem Zusammenhang mit dem erörterten Problem.

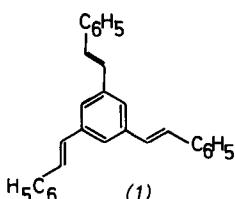
Eingegangen am 1. August 1980,
in geänderter Fassung am 8. Januar 1981 [Z 703]

- [1] K. Wallenfels, W. Draber, *Angew. Chem.* 70, 313 (1958).
 [2] K. Wallenfels, W. Draber, *Tetrahedron* 20, 1889 (1964).
 [3] J. Trotter, *Acta Crystallogr.* 13, 86 (1960).
 [4] a) S. Dähne, S. Kulpe, *Abh. Akad. Wiss. DDR N 8*, 1 (1977); b) *Acta Crystallogr. B* 34, 3616 (1978); c) J. Fabian, G. Tröger-Naake, *J. Prakt. Chem.* 318, 801 (1976).
 [5] S. Dähne, S. Kulpe, *J. Prakt. Chem.* 320, 395 (1978).
 [6] K.-D. Nolte, *Dissertation, Humboldt-Universität Berlin* 1972.
 [7] S. Kulpe, *Z. Chem.* 20, 377 (1980).
 [8] a) S. Dähne, D. Leupold, *Angew. Chem.* 78, 1029 (1960); b) H. Dorn, A. Otto, *Chem. Ber.* 101, 3287 (1968).
 [9] S. Dähne, *Z. Chem.*, im Druck.
 [10] Die beiden zusätzlichen Elektronen in (2b) und (2c) stammen aus dem angrenzenden Chromophorbereich.

Ein einfacher Weg zu einem neuen Cyclophantyp^[**]

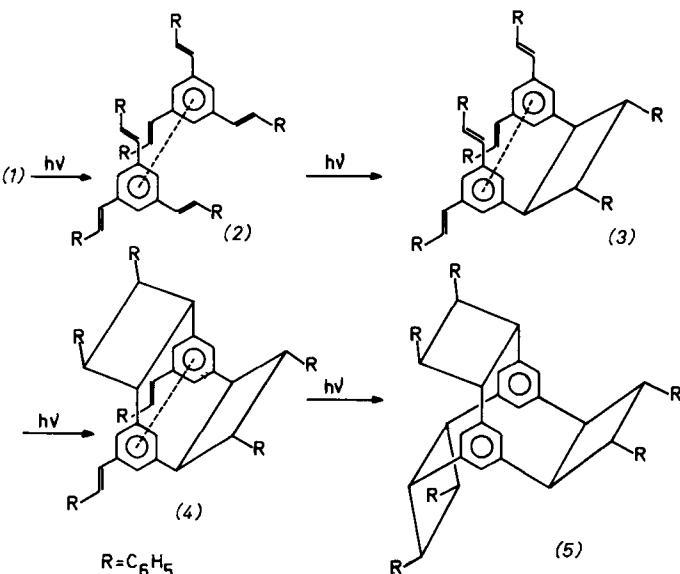
Von Juri Juriew, Tatjana Skorochodowa, Jewgeni Merkushev,
Werner Winter und Herbert Meier^[+]

Obwohl das erste Cyclophan bereits 1899^[1] synthetisiert wurde, hat diese Verbindungsklasse erst in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit gefunden^[2]. Der schrittweise Aufbau von mehreren Brücken zwischen zwei aromatischen Ringsystemen ist synthetisch recht aufwendig. Besonders bewährt haben sich daher Methoden, mit denen mehrere Brücken in einem Schritt geschlossen werden^[2]. Um zu prüfen, ob dies auch durch photochemische Cycloaddition möglich ist, haben wir das aus 1,3,5-Trimethylbenzol nach mehreren Methoden^[3, 4] direkt zugängliche (E,E,E)-1,3,5-Tristyrylbenzol (1) untersucht.



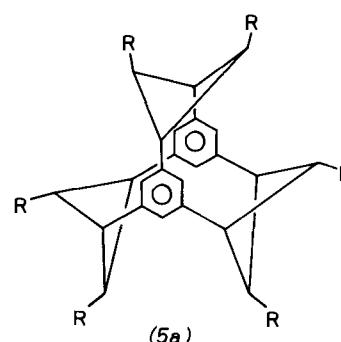
Das UV-Spektrum von (1) [$\lambda_{\max} = 317$ nm ($\log \epsilon = 4.96$)] zeigt den charakteristischen π, π^* -Übergang des *trans*-Stilbens; die Wechselwirkung der drei Styrylgruppen ist gering^[5]. Bestrahlt man bei dieser Wellenlänge, dann kann man außer der Fluoreszenz ($\lambda_{\max} = 410$ nm) eine Photoreaktion beobachten, bei der die olefinischen Doppelbindungen verschwinden. Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen Signal-

gruppen gesättigter aliphatischer Protonen. Es ist anzunehmen, daß sich durch $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen unter Erhaltung der E-Konfigurationen Dimere mit einem, zwei und schließlich drei Vierringen bilden (Schema 1). Dabei sind Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Addukte möglich. Die stereochemische Vielfalt ergibt sich daraus, daß z. B. zwei Kopf-Substituenten zueinander *cis* oder *trans* angeordnet sein können. Die sukzessive Vierringbildung schränkt diese Möglichkeiten jedoch stark ein.



Schema 1

Über lose Singulett-Excimere (2), die eine effiziente Photoreaktion unter Kontrolle der Stereochemie gewährleisten, verläuft die Reaktion über (3) und (4) zu (5). Als Hauptprodukt (25–30%) läßt sich nach der Bestrahlung von (1) in ca. 0.02 M benzolischer Lösung eine Verbindung vom $F_p = 280$ °C isolieren. Das FD-Massenspektrum deutet auf ein Dimer; nach dem UV-Spektrum enthält das Produkt keine Stilben-Gruppen mehr. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum kann man auf drei Vierringe mit 12 Protonen (scharfes Signal bei $\delta = 4.45$) schließen. Im ¹³C-NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) treten im Hochfeldteil lediglich zwei Signale ($\delta = 56.2$ und 43.0) auf, die unter „off-resonance-Bedingungen“ in je ein Dublett aufspalten. Mit diesen Ergebnissen ist neben (5) (C_{3h} -Symmetrie) noch (5a) (D_{3h} -Symmetrie) vereinbar; (5a) würde bei dreifacher stereospezifischer Kopf-Schwanz-Cycloaddition entstehen. Sowohl (5) als auch (5a) sind Cyclophane eines neuen Typs, bei dem die beiden Benzolringe durch Ringe verbrückt werden.



Es gelang nicht, mit spektroskopischen Methoden zwischen (5) und (5a) zu entscheiden. Die Röntgen-Struktur-

[*] Prof. Dr. H. Meier^[+], Doz. Dr. W. Winter
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Doz. Dr. J. Juriew, Doz. Dr. J. Merkushev, T. Skorochodowa
Polytechnisches Institut der Chemisch-technologischen Fakultät
634004 Tomsk (UdSSR)

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. J. J. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium.

analyse^[6] (Abb. 1) bewies schließlich die „laterale“ Verknüpfung der Cyclobutanringe, also die Konstitution (5).

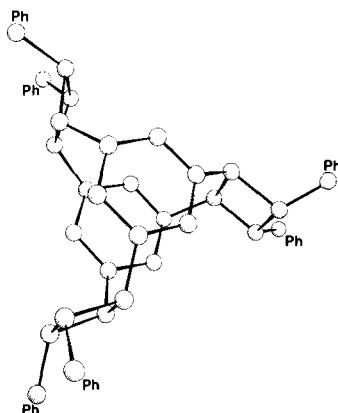
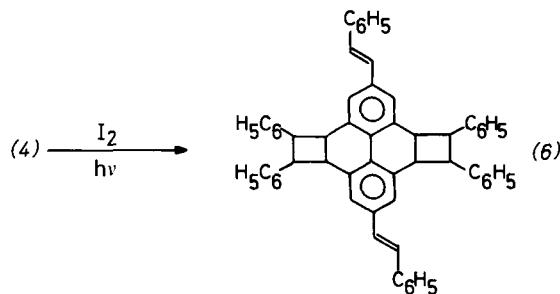


Abb. 1. Struktur des Cyclophanes (5) im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber ist nur das zentrale Cyclophangerüst abgebildet.

Die Packung im Kristall führt bei diesem „Schaufelrad“-Molekül zu einer Symmetrieverzerrung^[7]. Dadurch entstehen „linksdrehende“ und „rechtsdrehende“ Systeme, die eine komplizierte Fehlordnung innerhalb der Elementarzelle bewirken^[8]. Der mittlere Abstand zwischen den beiden zentralen Benzolringen in (5) beträgt 2.85 ± 0.06 Å. Infolge der Spannung sind die Cyclobutanbindungen in den drei Brücken des [2₃]Cyclophan auf $1.64(2)$ Å aufgeweitet. Das durch drei Vierringe diagonal verbrückte [3₃]Cyclophan (5a) sollte wesentlich weniger gespannt sein. Wir führen die regio- und



stereoselektive Bildung von (5) auf die oben erwähnte Excimerbildung zurück. Die Photoreaktion wird durch Iod auf der Stufe (4) blockiert, da dort eine Dehydrierung zum Pyren-Derivat (6) eintritt ($F_p = 312-314$ °C).

Die Dimerisierung von Di- und Tristyrylbenzolen^[9] läuft also in 10^{-2} M-Lösungen selbst in Gegenwart von Iod der dehydrierenden Cyclisierung zu polycyclischen Arenen zunächst den Rang ab. Erst der dritte Ringschluß, der zum gespannten Cyclophan (5) führt, wird durch Iod verhindert.

Eingegangen am 1. August 1980 [Z 704a]

[1] M. Pellegrin, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 18, 458 (1899).

[2] Neuere Übersichten: F. Vögtle, G. Hohner, Top. Curr. Chem. 74, 1 (1978); S. Misumi, T. Otsubo, Acc. Chem. Res. 11, 251 (1978); H. Hopf, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28, 311 (1980); V. Boekelheide, Acc. Chem. Res. 13, 65 (1980).

[3] L. Y. Malkes, N. P. Kovalenko, Zh. Org. Khim. 2, 297 (1966); vgl. auch L. Y. Malkes, N. P. Kovalenko, ibid. 7, 2149 (1971); L. Y. Malkes, V. N. Dmitrieva, L. I. Dmitrievskaya, T. P. Baronenko, Zh. Obsch. Khim. 45, 1481 (1975).

[4] A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer, K. Weber, Helv. Chim. Acta 52, 2521 (1969).

[5] A. E. Lutsik, L. A. Antropova, L. Y. Malkes, N. P. Kovalenko, Z. A. Shevchenko, Vestn. Khar'k Politekh. Inst. 76, 3 (1973).

[6] Orthorhombisch, Raumgruppe Pccn, $Z=4$; $a=9.663(1)$, $b=18.320(2)$, $c=24.170(3)$ Å. Lösung des Phasenproblems: MULTAN 80; Verfeinerung: $R=0.137$ und $R_G=0.117$ für 1905 Reflexe mit $F \geq 3\sigma(F)$ (isotrope Temperaturfaktoren und Phenylreste als „rigid group“, SHELX).

[7] Der in Abb. 1 links oben gezeichnete Cyclobutanring ist leicht gefaltet, die beiden anderen sind innerhalb der Fehlerngrenze planar.

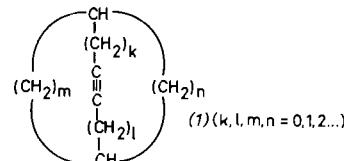
[8] H. Meier, W. Winter et al., noch unveröffentlicht.

[9] Zur komplexen Photochemie dieser Systeme vgl. F. Dietz, M. Scholz, Tetrahedron 24, 6845 (1968); E. Müller, H. Meier, M. Sauerbier, Chem. Ber. 103, 1356 (1970); D. D. Morgan, S. W. Morgan, M. Orchin, Tetrahedron Lett. 1970, 4347; Th. E. M. Van den Hark, P. J. Beurskens, W. H. Laarhoven, J. Cryst. Mol. Struct. 4, 227 (1974); T. S. Skorochodowa, G. N. Iwanov, V. I. Luk'yanov, J. Juriew, V. F. Kam'yanov, E. B. Merkushev, Neftekhimiya 19, 839 (1979).

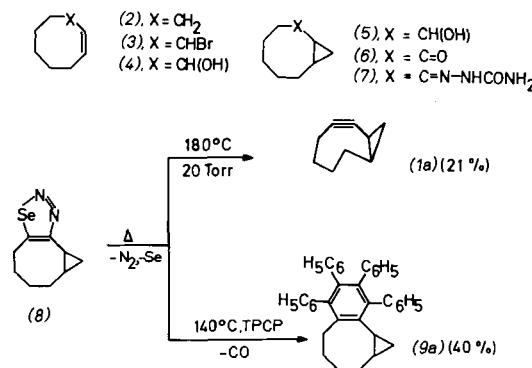
Isolierung eines hochgespannten bicyclischen Alkins^[**]

Von *Herbert Meier, Cornelius Schulz-Popitz und Hermann Petersen^[*]*

Gespannte bicyclische Kohlenwasserstoffe (1) mit einer Dreifachbindung sind mit Ausnahme des Norbornins ($k=1=l=0, m=1, n=2$)^[1] bisher unbekannt. Es sind jedoch höhere Bicycloalkine^[2] ohne geometrische Ringspannung beschrieben worden^[3]. Zur Herstellung hochgespannter und reaktiver Cycloalkine hat sich die Fragmentierung von 1,2,3-Selenadiazolen besonders bewährt^[4].



Wir berichten hier über die Synthese von Bicyclo[6.1.0]non-2-in (1a) ($k=0, l=4, m=0, n=1$) und Bicyclo[5.1.0]oct-2-in (1b) ($k=0, l=3, m=0, n=1$). Ausgehend von Cycloocten (2) wurde über (3)^[5], (4)^[6] und (5) das bicy-



clische Keton (6) erhalten^[7], das über das Semicarbazon (7) in das Selenadiazol (8) umgewandelt werden kann. Die Thermolyse von (8) führt zu (1a) das direkt in eine Kühlfalle destilliert wird. Die in-situ-Herstellung in siedendem Xylool verläuft mit höheren Ausbeuten, wie die Abspaltung mit Tetraphenylcyclopentadienon (TPCP) zeigt, die mit 40% Ausbeute (9a) ($F_p = 231$ °C) ergibt.

Für das in reiner Form bei Raumtemperatur mäßig stabile (1a) ist neben dem Raman-Spektrum ($CDCl_3$, $\nu_{C-C} = 2204, 2220$ cm^{-1}) vor allem das ^{13}C -NMR-Spektrum charakteristisch. Die acetylenischen C-Atome C-2 und C-3 absorbieren bei $\delta = 98.4$ bzw. 89.0, die Dreiring-C-Atome bei 5.8 (C-1),

[*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. C. Schulz-Popitz, Dr. H. Petersen
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

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