

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

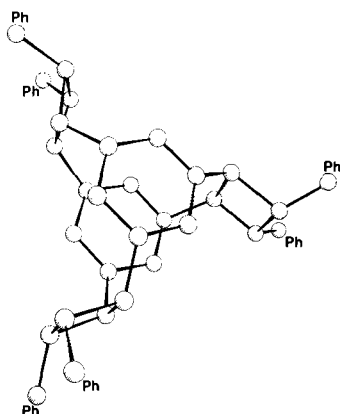
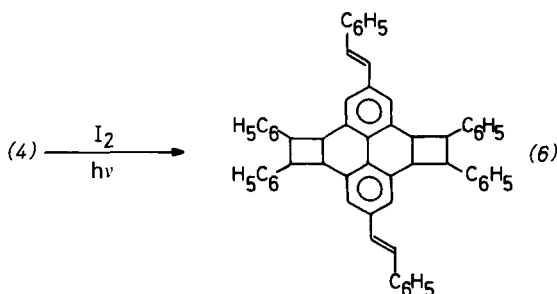


Abb. 1. Struktur des Cyclophanes (5) im Kristall. Der Übersichtlichkeit halber ist nur das zentrale Cyclophangerüst abgebildet.

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]Cyclophanes auf 1.64(2) Å aufgeweitet. Das durch drei Ringe diagonal verbrückte [3₃]Cyclophan (5a) sollte wesentlich weniger gespannt sein. Wir führen die regio- und



stereoselektive Bildung von (5) auf die oben erwähnte Eximerbildung zurück. Die Photoreaktion wird durch Iod auf der Stufe (4) blockiert, da dort eine Dehydrierung zum Pyren-Derivat (6) eintritt (Fp = 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]

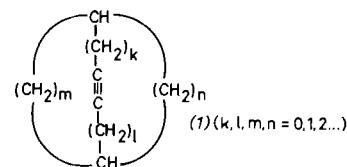
- [1] M. Pellegrin, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 18, 458 (1899).
- [2] Neuere Übersichten: F. Vögtle, G. Hohner, Top. Curr. Chem. 74, 1 (1978); S. Misumi, T. Otsubo, Acc. Chem. Res. 11, 251 (1978); H. Hopf, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28, 311 (1980); V. Boekelheide, Acc. Chem. Res. 13, 65 (1980).
- [3] L. 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. Boronenko, Zh. Obshch. Khim. 45, 1481 (1975).
- [4] A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer, K. Weber, Helv. Chim. Acta 52, 2521 (1969).
- [5] A. E. Lutsii, 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 Fehlergrenze 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. I. Beurskens, W. H. Laarhoven, J. Cryst. Mol. Struct. 4, 227 (1974); T. S. Skorochodova, G. N. Iwanov, V. I. Luk'yanov, J. Juriew, V. F. Kam'yanov, E. B. Merkushev, Neftekhimiya 19, 839 (1979).

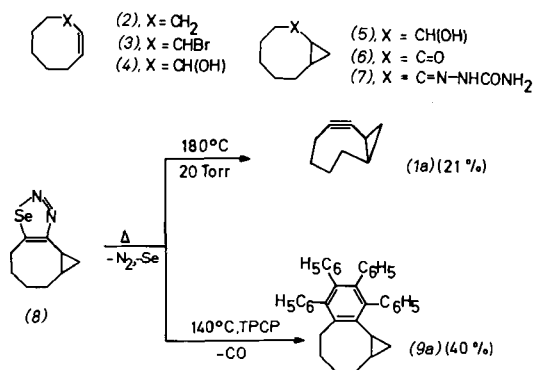
Isolierung eines hochgespannten bicyclischen Alkins^[**]

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

Gespannte bicyclische Kohlenwasserstoffe (1) mit einer Dreifachbindung sind mit Ausnahme des Norbornins ($k=1=0$, $m=1$, $n=2$)^[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-



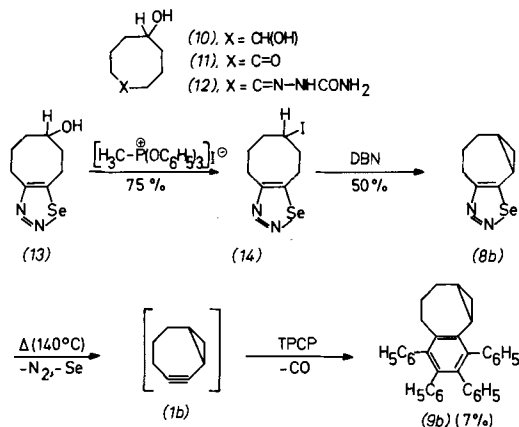
clische Keton (6) erhalten^[7], das über das Semicarbazon (7) in das Selenadiazol (8) umgewandelt werden kann. Die Thermolyse von (8) führt zu (1a) das direkt in eine Kühlfalle destilliert wird. Die in-situ-Herstellung in siedendem Xylol verläuft mit höheren Ausbeuten, wie die Abfangreaktion mit Tetraphenylcyclopentadienon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

Für das in reiner Form bei Raumtemperatur mäßig stabile (1a) ist neben dem Raman-Spektrum (CDCl_3 , $\nu_{\text{C-C}} = 2204$, 2220 cm^{-1}) vor allem das ¹³C-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.

14.1 (C-9) und 22.5 (C-8). C-4 ergibt ein Signal bei $\delta = 19.9$. Die Signale für C-5, C-6 und C-7 ($\delta = 36.5, 31.6$ und 22.7) wurden nicht zugeordnet. Die Ringspannung von Cycloalkinen führt – am markantesten bei den acetylenischen C-Atomen – zu einer Tieffeldverschiebung der ^{13}C -Absorptionen^[4a]; die für (1a) gefundenen δ -Werte beweisen somit eine starke geometrische Ringspannung.



Das nächste niedrigere Homologe (1b) wird aus 1,5-Cyclooctadien über (10), (11), (12) und das Selenadiazol (13) hergestellt. Umwandlung in das Iodid (14) und 1,3-Eliminierung von HI^[8], bei der regioselektiv mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) deprotoniert wird, führen zu (8b). Die Thermolyse von (8b) ergibt (1b), das jedoch nicht rein isoliert werden kann. Die enorme Spannung und die damit verbundene kurze Lebensdauer machen sich auch bei der Abfangreaktion mit TPCP bemerkbar, bei der mit nur 7% Ausbeute (9b) (Fp = 217 °C) entsteht (Cycloheptin kann mit dieser Methode mit 29%, Cyclohexin mit 6% Ausbeute abgefangen werden^[9]). (1a) ist damit das erste bicyclische Alkin, das sich trotz hoher geometrischer Ringspannung isolieren ließ.

Eingegangen am 20. August 1980 [Z 704b]

- [1] a) P. G. Gassman, T. J. Atkins, Tetrahedron Lett. 1975, 3035; b) P. G. Gassman, J. J. Valcho, J. Am. Chem. Soc. 97, 4768 (1975); c) zum Grundgerüst mit $k=0, l=m=n=2$ vgl. H. D. Carnadi, P. Hildenbrand, J. Richter, G. Schröder, Justus Liebigs Ann. Chem. 1978, 2074; zum Grundgerüst mit $k=0, l=2, m=4, n=1$ vgl. W. A. Böll, Angew. Chem. 78, 755 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 733 (1966).
 [2] Vgl. D. J. Cram, M. F. Antar, J. Am. Chem. Soc. 80, 3109 (1958).
 [3] Zum Begriff der geometrischen Ringspannung vgl. [4a].
 [4] a) H. Meier, H. Petersen, H. Kolshorn, Chem. Ber. 113, 2398 (1980); b) vgl. auch H. Petersen, H. Meier, ibid. 113, 2383 (1980), zit. Lit.
 [5] A. C. Cope, L. L. Estes, J. Am. Chem. Soc. 72, 1129 (1950).
 [6] N. Heap, G. H. Whitlam, J. Chem. Soc. B 1966, 164.
 [7] Vgl. C. D. Poulter, E. C. Friedrich, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 92, 4274 (1970).
 [8] Zur 1,2-Eliminierung unter Einführung einer Doppelbindung vgl. [4b].
 [9] H. Meier, E. Voigt, Tetrahedron 28, 187 (1972).

Bemerkenswerte nucleophil katalysierte elektrophile Reaktionen von Aryl- und Heteroaryltrimethylsilanen^[**]

Von Franz Effenberger und Wolfgang Spiegler^[*]

Professor Gerhard Pfeleiderer zum 60. Geburtstag gewidmet

Eaborn et al.^[1] haben die Bedeutung der elektrophilen Substituierbarkeit der Trimethylsilylgruppe in Aryltri-

thylsilanen erkannt und dafür einen der elektrophilen Substitution an Arenen analogen Mechanismus vorgeschlagen. Die großen *ipso*-Geschwindigkeitsfaktoren bei elektrophilen Desilylierungsreaktionen^[2] ließen eine erfolgreiche Anwendung von Aryl- und Heteroaryltrimethylsilanen^[3] in der Synthese erwarten, was durch die regiospezifische Herstellung mehrfach substituierter Benzole bestätigt wurde^[4].

Unsere Untersuchungen über die Acylierung von Aryltrimethylsilanen^[5] sowie Literaturhinweise über Umsetzungen von Aldehyden mit Pentahalogen(trimethylsilyl)benzolen^[6a] bzw. Heteroaryltrimethylsilanen^[6b] legten jedoch die Vermutung nahe, daß noch ein anderer Mechanismus möglich ist, bei dem die Ablösung der Trimethylsilylgruppe unter partieller Bildung von Aryl-Anionen geschwindigkeitsbestimmend wird. Danach sollten Aryltrimethylsilane mit anionenstabilisierenden Substituenten besonders gut mit Elektrophilen reagieren.

Trimethyl(2-nitrophenyl)silan (1a) setzt sich mit Benzaldehyd selbst nach drei d in Dimethylformamid (DMF) bei 100 °C nicht um. Bei Zugabe katalytischer Mengen Kalium-*tert*-butylalkoholat findet jedoch schon bei –60 °C elektrophile Substitution unter Bildung von (2a) statt (nach 1 h 92% Ausbeute). Auf ähnliche Weise erhielten wir aus den Trimethyl(phenyl)silanen (1a)–(1h) mit Benzaldehyd die Benzhydrylsilyl ether (2a)–(2h), die sich leicht zu Benzhydrolen (3) hydrolysieren lassen (Tabelle 1).

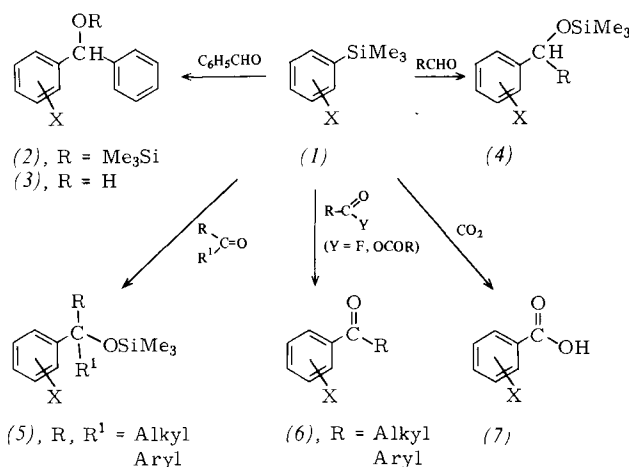


Tabelle 1. Benzhydrylsilyl ether (2) oder Benzhydrolen (3) aus monosubstituierten Trimethylphenylsilanen (1) und Benzaldehyd.

Edukte X	KOC(CH ₃) ₃ [Mol-%]	Bedingungen Solvens	Produkte	Ausb. [%]
(1a) o-NO ₂	10	DMF	(2a)	92 [a]
(1b) o-Cl	20	DMF	(2b)	80 [a]
(1c) o-F	5	DMF	(2c)	76 [b]
(1d) o-C ₆ H ₅ O	14	DMF	(2d)	68 [b]
(1e) o-C ₆ H ₅ SO ₂	7	DMF	(2e)	97 [b]
(1f) o-CH ₃ O	25	HMPT [c]	(2f)	Spur [a]
(1g) m-Cl	30	HMPT [c]	(3g)	78 [d]
(1h) p-Cl	30	HMPT [c]	(3h)	42 [d]

[a] Gaschromatographisch bestimmt. [b] Isoliert. [c] Hexamethylphosphorsäure-triamid. [d] Nach saurer Hydrolyse gaschromatographisch bestimmt.

Die Reaktionsabstufung der Nitro- und Chlorphenyltrimethylsilane korreliert gut mit den σ^1 -Substituentenkonstanten^[7a], weicht jedoch erheblich von der Stabilitätsreihenfolge der für die nucleophile Desilylierung als entscheidende Zwischenstufen angesehenen Phenyl-Anionen ab^[7b]. Auch die

[*] Prof. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. W. Spiegler
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

[**] Zur elektrophilen Aromatensubstitution, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Kottmann danken wir für experimentelle Hilfe. – 19. Mitteilung: F. Effenberger, G. König, H. Klenk, Chem. Ber., im Druck.