

$\text{Et}_3\text{N}/1 \text{ cm}^3$  *tert*-Butylhydroperoxid (10 mmol; 80proz. mit Di-*tert*-butylperoxid) zugegeben und nach Aufwärmenlassen 60 h bei Raumtemperatur gerührt. Man versetzte nun sukzessive mit 5  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ , nach 30 min mit 5  $\text{cm}^3$  konz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, nach 15 min mit 1 g  $\text{NaHSO}_3$  und extrahierte nach weiteren 15 min viermal mit Ether. Nach Waschen (1 N NaOH, halbkonz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , dreimal halbkonz. NaCl-Lösung), Trocknen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), Einengen und Kristallisation aus Cyclohexan/Pentan wurden 138 mg (5b) vom  $\text{Fp}=68-73^\circ\text{C}$  erhalten, weitere 79 mg (5b) vom  $\text{Fp}=47-50^\circ\text{C}$  (Hauptteil; Rest bis  $69^\circ\text{C}$ ) nach Chromatographie ( $\text{SiO}_2$ -Fertigsäule, Merck, Elutionsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O} 4:1$ ) und Kristallisation wie oben; Gesamtausb. 55.5%. – (5c): Aus 3 mmol (4c) analog, jedoch Oxidation mit 0.9  $\text{cm}^3$  (ca. 12 mmol) konz. Ammoniakwasser/0.78  $\text{cm}^3$  85proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; wiederholte Kristallisation aus Cyclohexan lieferte jeweils analysenreine Fraktionen von 375 mg ( $\text{Fp}=63-64^\circ\text{C}$ ), 103 mg ( $\text{Fp}=60-65^\circ\text{C}$ ) und 85 mg ( $\text{Fp}=60-63^\circ\text{C}$ ; laut  $^{13}\text{C}$ -NMR mit einer Spur Edukt); Gesamtausb. 50.8%. – *Reduktion*: a) (5b) wurde wie in [1] beschrieben reduziert; THP wurde mit  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$  in 1.5 h bei  $60^\circ\text{C}$  abgespalten. Aus 360 mg (5b) wurden 89.5% analysenreines (6a)·HCl vom  $\text{Fp}$  (Zers.)  $\gtrsim 200^\circ\text{C}$  (nach  $^{13}\text{C}$ -NMR einheitlich) erhalten, aus dem mit Lewasorb A 50 (OH-Form) die Base (6a) freigesetzt wurde (95%); „Schmelzbereich“  $68-76^\circ\text{C}$  (amorph nach Debye-Scherrer-Aufnahme). Nach Umkristallisieren aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Ether}$  erhielt man ein Produkt vom  $\text{Fp}=138-144^\circ\text{C}$  (mit Sintern ab ca.  $85^\circ\text{C}$ ; Lit.  $\text{Fp}=149-151^\circ\text{C}$ <sup>[6d]</sup>). Zur Identifizierung wurden 265 mg (6a)·HCl mit Acetanhydrid/3 N NaOH behandelt; Ausbeute nach Umkristallisieren aus Aceton 250 mg (93%) (7) als farbloses, analysenreines Produkt mit  $\text{Fp}=118-123^\circ\text{C}$  (Sintern bei  $96-98^\circ\text{C}$ , Lit.  $\text{Fp}=110-111^\circ\text{C}$  für D,L-(7)<sup>[6d]</sup>;  $\text{Fp}=113-123^\circ\text{C}$  von natürlichem D-(7)<sup>[8]</sup>).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  ca. 4:1; Werte für D-(7) in Klammern<sup>[8]</sup>):  $\delta=33.4$  [C-5 (33.3)], 52.5 [C-2 (52.3)], 61.3 [C-1 (61.3)], 72.8 [C-4 (72.7)], 75.9 [C-3 (75.9) als wichtigste Signale. – b) Reduktion von (5c): aus 323 mg (5c) wurden 308 mg (95%) farbloses, kristallines (6c) erhalten,  $\text{Fp}=80-83.5^\circ\text{C}$ . Nach Abspaltung der *tert*-Butylgruppe aus 115 mg (6c) mit 0.4  $\text{cm}^3$   $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  in 4  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur wurde mit 2  $\text{cm}^3$   $\text{CH}_3\text{OH}$ , dann mit 3  $\text{cm}^3$  konz. Ammoniakwasser jeweils 15 min gerührt, mit 10  $\text{cm}^3$  halbkonz.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung versetzt und dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Nach Waschen ( $\text{H}_2\text{O}$ , dann zweimal mit halbkonz. NaCl-Lösung), Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wurden 77 mg (81%) (6a) wie oben erhalten.

Eingegangen am 7. November 1980 [Z 766 b]

- [1] V. Jäger, W. Schwab, V. Buß, Angew. Chem. 93, 576 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 6/7 (1981).
- [2] a) C. Grundmann, P. Grünanger: The Nitrile Oxides, Springer, Berlin 1971, S. 96 ff.; b) K. Bast, M. Christl, R. Huisgen, W. Mack, R. Sustmann, Chem. Ber. 106, 3258 (1973), zit. Lit.; c) vgl. Furan-Cycloadditionen: P. Caramella, G. Cellerino, A. Corsico Coda, A. Gamba Invernizzi, P. Grünanger, K. N. Houk, F. Marinone Albini, J. Org. Chem. 41, 3349 (1976).
- [3] V. Jäger, H. Grund, Angew. Chem. 88, 27 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 50 (1976); V. Jäger, W. Schwab, Tetrahedron Lett. 1978, 3129; siehe auch H. Grund, V. Jäger, Liebigs Ann. Chem. 1980, 80; J. Chem. Res. (S), 1979, 54; (M), 1979, 649.
- [4] a) Hydroxylierung von Aryl- oder Allyl-Anionen siehe R. B. Woodward, T. R. Hoye, J. Am. Chem. Soc. 99, 8007 (1977) sowie M. Schlosser, G. Rauchschwalbe, ibid. 100, 3258, 6544 (1978) und zit. Lit.; b) oxidative Aufarbeitung vgl. R. Köster, Y. Morita, Angew. Chem. 78, 589 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 580 (1966); G. W. Kabalka, H. C. Hedgecock, Jr., J. Org. Chem. 40, 1776 (1975); c) Literaturübersicht Enolat- und ähnliche -Hydroxylierungen: E. Vedejs, D. A. Engler, J. E. Telschow, ibid. 43, 188 (1978); d) zu vermeidende Nebenreaktionen sind unter anderem die zum Teil bereits bei  $-80^\circ\text{C}$  stattfindende Ringöffnung zu Enoximat [3] sowie die Oxidation zu Isoxazol [2a].
- [5] Die beschriebenen Verbindungen sind durch korrekte Elementaranalysen sowie IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren charakterisiert. Isomerenreinheit und Konfigurationen wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch ermittelt.

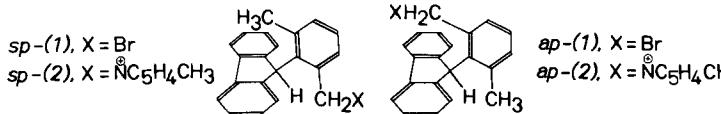
- [6] a) Übersichten: W. Stoffel, Chem. Phys. Lipids 11, 318 (1973); Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 2. Aufl., Bd. I, Tl. E, Elsevier, Amsterdam 1976, S. 394 ff.; b) Synthesen von D-(6a) aus Zuckern: R. Gigg, C. D. Warren, J. Cunningham, Tetrahedron Lett. 1965, 1303; J. Gigg, R. Gigg, C. D. Warren, J. Chem. Soc. C 1966, 1872; J. Gigg, R. Gigg, ibid. 1966, 1876; c) D-(6a) aus D-Sphingosin: M. Prošenik, B. Majhofer-Oreščanin, B. Ries-Lesić, N. Ž. Stanacev, Tetrahedron 21, 651 (1965); B. Weiss, Biochemistry 4, 686 (1965). Eine Nacharbeitung ergab, daß dabei ein Gemisch von vier Isomeren erhalten wird: R. J. Kulmacz, G. J. Schroepfer, Jr., J. Am. Chem. Soc. 100, 3963 (1978); d) Synthesen von rac-(6a): K. Sisido, N. Hirowatari, T. Isida, J. Org. Chem. 34, 3539 (1969); K. Sisido, N. Hirowatari, H. Tamura, H. Kobata, H. Takagishi, T. Isida, ibid. 35, 350 (1970).
- [7]  $^{13}\text{C}$ -NMR von *cis/trans*-4,5-Dialkylisoxazolinen: W. Schwab, Diplomarbeit, Universität Gießen 1978; vgl. Habilitationsschrift V. Jäger, Universität Gießen 1979.

- [8] Herrn Prof. Dr. W. Stoffel, Köln, danken wir für ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sowie für eine Vergleichsprobe von D-(6a), welches aus *Hansenula ciferrii* gewonnen war.
- [9] H. E. Carter, R. C. Gaver, J. Lipid Res. 8, 391 (1967).
- [10] W. Schwab, Dissertation, Universität Gießen 1981; I. Müller, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1980; R. Schohe, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1980.

## Unterschiedliches Verhalten der Rotamere von 9-(2-Brommethyl-6-methylphenyl)fluoren in Substitutionsreaktionen<sup>[\*\*]</sup>

Von Shigeru Murata, Seiichiro Kanno, Yo Tanabe, Mikio Nakamura und Michinori Ōki<sup>[\*]</sup>

Wir berichten hier über das unterschiedliche Verhalten der synperiplanaren (*sp*) und antiperiplanaren (*ap*) Rotamere von 9-(2-Brommethyl-6-methylphenyl)fluoren, *sp*-(1) und *ap*-(1), in Substitutionsreaktionen. *sp*-(1) und *ap*-(1)



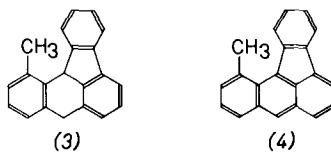
wurden durch Bromierung von 9-(2,6-Dimethylphenyl)fluoren hergestellt<sup>[1]</sup> und durch präparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie ( $\text{SiO}_2$ /Hexan) getrennt. Da die Aktivierungsparameter für die Umwandlung der beiden Rotamere ineinander ( $E_A=27.1 \text{ kcal/mol}$ ,  $\lg A=11.4$ ) bekannt sind, konnte die Zeit berechnet werden, in der 5% (NMR-Nachweisgrenze) eines reinen Isomers bei einer bestimmten Temperatur durch innere Rotation isomerisieren, z. B. 27.2 h bei  $62^\circ\text{C}$ . Um Unterschiede in den Reaktivitäten der Rotamere zu finden, sind Reaktionen unter Bedingungen durchzuführen, unter denen keine Isomerisierung möglich ist. Für  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen in Dimethylsulfoxid zeigten Vorstudien, daß *sp*-(1) mit Methanol bei  $57^\circ\text{C}$  mit messbarer Geschwindigkeit reagierte, während *ap*-(1) fast inert war. Da bei einer Methanolyse HBr entsteht, das die Umsetzung autokatalysiert, wurde 2-Methylpyridin als Nucleophil verwendet<sup>[2]</sup>; dies sollte ermöglichen, die Geschwindigkeiten der  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen zu vergleichen. Die Umsetzungen von *sp*-(1) und *ap*-(1) mit 2-Methylpyridin verliefen bei  $34^\circ\text{C}$  in Aceton nach pseudo-erster Ordnung mit den Geschwindigkeitskonstanten  $1.4 \cdot 10^{-2}$  bzw.

[\*] Prof. Dr. M. Ōki, S. Murata, S. Kanno, Y. Tanabe, Dr. M. Nakamura  
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo  
Bunkyo-Ku, Tokyo 113 (Japan)

[\*\*] Reaktivität stabiler Rotamere, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch die Toyota Science Foundation unterstützt. – 4. Mitteilung: H. Kikuchi, T. Mitsuhashi, N. Nakamura, M. Ōki, Chem. Lett. 1980, 209.

$4.0 \cdot 10^{-4}$  min $^{-1}$ , d. h. *sp*-(1) ist unter den angegebenen Bedingungen 35mal so reaktiv wie *ap*-(1). Als Produkte wurden Salze mit dem 2-Methylpyridinium-Ion *sp*-(2) (Fp = 226–227 °C, Zers.) und *ap*-(2) (Öl) erhalten<sup>[3]</sup>. Die geringere Reaktivität der *ap*-Form könnte daher röhren, daß die Rückseite der Abgangsgruppe Br $^{\ominus}$  durch den Fluorenylrest blockiert ist.

Für  $S_N1$ -Reaktionen benutzten wir als Solvens Trifluoressigsäure, die eine hohe Dielektrizitätskonstante hat, aber ein schlechtes Nucleophil ist<sup>[4]</sup>. Erhitzt man eine Lösung von *ap*-(1) in  $CF_3CO_2H/CDCl_3$  (1:1) auf 61.2 °C, so ist eine Intensitätsabnahme der Methyl- und Methylen-Signale im  $^1H$ -NMR-Spektrum zu beobachten; die daraus bestimmte Geschwindigkeitskonstante der ablaufenden Reaktion beträgt  $7 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ . Im Gegensatz dazu reagiert *sp*-(1) unter den gleichen Bedingungen nicht. Die erhöhte Reaktivität der *ap*-Form könnte auf eine Wechselwirkung des sich bildenden Carbeniumions mit dem  $\pi$ -System des Fluorenylrests zurückgeführt werden; diese stabilisierende Wechselwirkung ist in der *sp*-Form nicht möglich.



Bei der Umsetzung von *ap*-(1) in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CDCl}_3$  (1:1) wurden nur Polymere erhalten, die durch intermolekulare Friedel-Crafts-Reaktion entstanden sein könnten. Erhitze man jedoch 33 mg *ap*-(1) in 1.5 cm<sup>3</sup>  $\text{CHCl}_3$  und 25 cm<sup>3</sup>  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  - d. h. in verdünnter Lösung - , so konnten anschließend 8 mg 12-Methyl-8,12b-dihydrobenz[a]aceanthren (3) ( $\text{Fp} = 180-181^\circ\text{C}$ )<sup>[5]</sup> und 3 mg 12-Methylbenz[a]aceanthren (4) (gelb-oranges Öl)<sup>[6]</sup> isoliert werden. Die Ausbeute an (4) ging zurück, wenn die Reaktion unter  $\text{N}_2$  durchgeführt wurde; dies deutet darauf hin, daß (4) aus (3) durch Dehydrierung mit  $\text{O}_2$  entsteht. Die Bildung von (3) ist verständlich, wenn man nach primärer Dissoziation der  $\text{CH}_2-\text{Br}$ -Einheit eine intramolekulare Friedel-Crafts-Cyclisierung annimmt. Der Grund dafür, daß in konzentrierter Lösung *ap*-(1) ausschließlich polymerisiert, ist darin zu suchen, daß vor der Cyclisierung eine Rotation um die C9—C1'-Bindung notwendig ist; aufgrund der hohen Rotationsbarriere wird daher die Polymerisation bevorzugt.

Es konnte also gezeigt werden, daß die Rotamere *sp*-(1) und *ap*-(1) in nucleophilen Substitutionen unterschiedlich reagieren: Während in  $S_N2$ -Reaktionen *sp*-(1) - vorwiegend aus Gründen der Stereochemie - reaktiver ist, hat in  $S_N1$ -Reaktionen *ap*-(1) - vorwiegend wegen elektronischer Wechselwirkungen - die höhere Reaktivität.

Eingegangen am 25. Januar 1980 [Z 764 a]

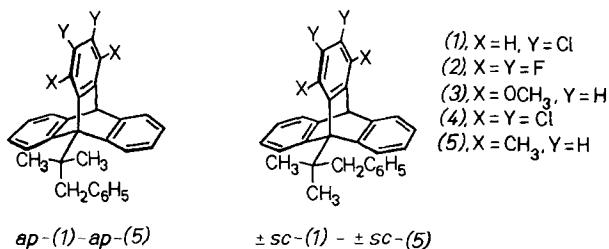
- [1] *M. Nakamura, M. Ōki, Tetrahedron Lett. 1974, 505.*
  - [2] *J. W. Baker, J. Chem. Soc. 1936, 1448; J. W. Baker, C. M. Easty, ibid. 1935, 519.*
  - [3]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_6$  DMSO): *sp- $\langle 1 \rangle$* ,  $\delta$  = 1.12 (s, 3 H), 2.96 (s, 3 H), 5.50 (s, 1 H), 6.39 (s, 2 H), 6.8–9.1 (m, 15 H); *ap- $\langle 1 \rangle$* , 1.81 (s, 3 H), 2.83 (s, 3 H), 4.40 (s, 2 H), 5.77 (s, 1 H), 6.6–8.5 (m, 15 H).
  - [4] *T. W. Bentley, C. T. Bowen, W. Parker, C. I. F. Watt, J. Am. Chem. Soc. 101, 2486 (1979), zit. Lit.*
  - [5] (3) zeigte die erwarteten Reaktionen und ergab massenspektroskopisch ein korrektes Molekulargewicht ( $M^{\oplus} = 268$ ) sowie eine zufriedenstellende Elementaranalyse.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.48 (s, 3 H), 3.99 (d, 1 H,  $J$  = 16.4 Hz), 4.14 (dd, 1 H,  $J$  = 16.4 und 2.3 Hz), 4.80 (d, 1 H,  $J$  = 2.3 Hz), 6.9–8.1 (m, 10 H). Mit Di-chloridciano-p-benzoquinon konnte (3) zu (4)dehydriert werden.
  - [6]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.17 (s, 3 H) und Signale der aromatischen Protonen; UV,  $\lambda_{\text{max}}$  (g/g): 430 (3.63), 366 (3.40) und 260 (4.54); diese Werte sind in Einklang mit dem UV-Spektrum von Benzalaceanthren (*E. Clar, W. Willricks, J. Chem. Soc. 1958, 942*).

## peri-Substituenteneffekte auf die Rotationsbarriere von 9-(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)tryptycen<sup>[\*\*]</sup>

Von *Gaku Yamamoto, Masahiko Suzuki und Michinori Ōki*<sup>1</sup>

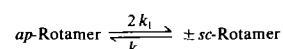
Substituenten in *peri*-Position eines 9-substituierten Triptycens erhöhen in der Regel die Rotationsbarriere für die Bindung zwischen dem Brückenkopf und dem damit verknüpften Substituenten, falls dieser eine primäre oder sekundäre Alkylgruppe ist<sup>[1]</sup>. In 9-(1-Cyan- oder 1-Methoxycarbonyl-1-methylethyl)triptycen führen ein Chloratomen oder eine Methylgruppe in *peri*-Position jedoch zur Erniedrigung der Rotationsbarriere<sup>[2]</sup>. Um zu prüfen, ob dies allgemein für Triptycen-Derivate mit einer *tert*-Alkylgruppe in 9-Position gilt, und um die Folgen anderer *peri*-Substituenten zu untersuchen, ermittelten wir die Rotationsbarrieren von 9-(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)triptycen-Derivaten mit unterschiedlichen *peri*-Substituenten.

Schon früher berichteten wir über die stereoselektive Synthese des 2,3-Dichlor-9-(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)triptycens (1), das eine hohe Rotationsbarriere aufweist<sup>[3]</sup>.



Die Umsetzung von 9-(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)anthracen mit Dehydrobenzol-Derivaten ergab stereoselektiv die *ap*-Rotamere von (2)-(5)<sup>[4]</sup>. Die Kinetik der Isomerisierung *ap*  $\rightarrow$   $\pm$  *sc* wurde NMR-spektroskopisch (bei (2) durch <sup>19</sup>F-, bei allen anderen durch <sup>1</sup>H-NMR) in 1-Chlornaphthalin zwischen 180 und 280 °C untersucht (Tabelle 1). Aus den Gleichgewichtsgemischen konnten die  $\pm$  *sc*-Rotamere chromatographisch isoliert werden<sup>[4]</sup>.

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstante und kinetische Parameter der Isomerisierung  $ap \rightleftharpoons sc$  in 1-Chlornaphthalin.



$$K = 2 k_1 / k_{-1} = |\pm sc| / [ap]$$

Verbindung	peri-Substituent [a]	K	T [°C]	ΔH <sup>+</sup> [kcal/mol]	ΔS <sup>+</sup> [eu]	ΔG <sup>+</sup> <sub>500 K</sub> [kcal/mol]
(1)	H (1.2)	2.0	(259)	35.7	- 9.3	40.4
(2)	F (1.35)	1.42	(259)	43.4	- 1.9	44.3
(3)	OCH <sub>3</sub> (1.40) [b]	1.22	(259)	42.4	- 0.1	42.4
(4)	Cl (1.80)	0.48	(208)	34.7	- 7.0	38.2
(5)	CH <sub>3</sub> (2.0)	0.41	(212)	31.6	- 13.9	38.6

[a] In Klammern sind die van-der-Waals-Radien nach *Pauling* [5] (in Å) angegeben.  
[b] Der van-der-Waals-Radius eines Sauerstoffatoms.

[\*] Prof. Dr. M. Ōki, Dr. G. Yamamoto, M. Suzuki

[\*] Prof. Dr. M. Ōki, Dr. G. Yamamoto, M. Suzuki  
Department of Chemistry, Faculty of Science