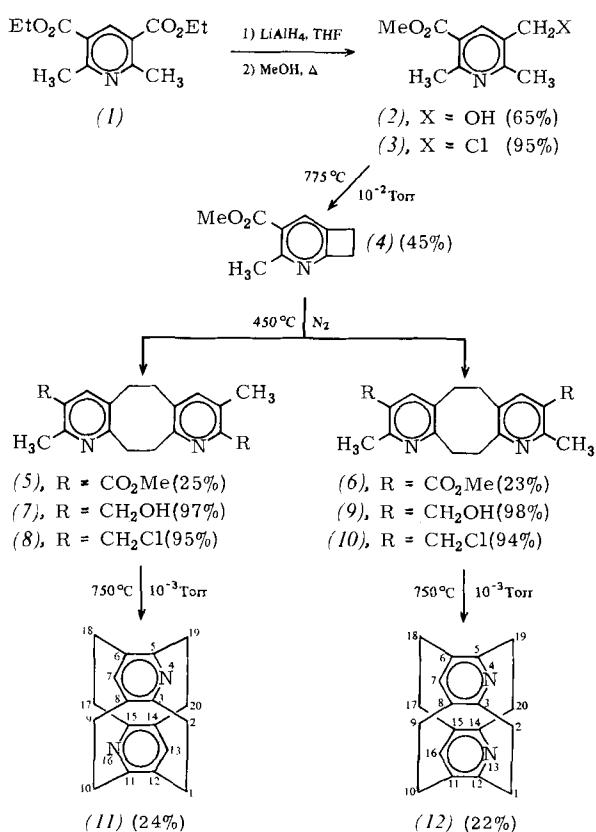


[10] a) Standardvorschrift: 0.5 mol (TPP)FeCl wurden in wasserfreiem und entgastem THF sukzessive mit einem Äquivalent AgClO_4 und mit drei Äquivalenten $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CHMgBr}$ (0.5 M in THF) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das THF abgezogen, Benzol zugegeben, und es wurde mit entgastem Wasser gewaschen; das Benzol wurde teilweise entfernt. Nach Zugabe von Pentan wurde der Komplex (2c) als ein feines, purpurnes Pulver erhalten. Die Kristalle enthalten 1 mol Wasser, wie sich aus der Elementaranalyse ergab.

4,13-Diaza[2.4](1,2,4,5)cyclophan und 4,16-Diaza[2.4](1,2,4,5)cyclophan^[**]

Von Hee Chol Kang und Virgil Boekelheide^[*]

Die Pyrolyse von *o*-Chlormethyltoluol-Derivaten führt zu *o*-Xylylenen, deren inter- oder intramolekulare Dimerisierung [2_n]Cyclophane ergibt^[1]. Durch Anwendung dieser Methode auf Heterocyclen gelang uns in sieben Stufen die Synthese der Titelverbindungen (11) und (12).



2,6-Dimethylpyridin-3,5-dicarbonsäurediethylester (1) wurde mit 2 Äquiv. LiAlH_4 in Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt; Erhitzen des Produkts in Methanol ergab den Alkohol (2) ($\text{Fp} = 145\text{--}146^\circ\text{C}$)^[2], der mit SOCl_2 in das Chlorid (3) ($\text{Fp} = 44.5\text{--}45.0^\circ\text{C}$) umgewandelt wurde. (3) wurde bei 10^{-2} Torr durch ein 775°C heißes Quarzrohr sublimiert, wobei ein farbloses Öl entstand, dessen spektroskopische Eigenschaften [$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.70$ (s, Aryl-H), 3.83 (s, CO_2CH_3), 3.27–3.41 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.97–3.11 (m, $-\text{CH}_2-$), 2.73 (s, CH_3); UV (EtOH): $\lambda = 228$ ($\epsilon = 5271$), 283 nm (6410)] mit der Struktur (4) in Einklang sind.

[*] Prof. Dr. V. Boekelheide, H. C. Kang
Department of Chemistry, University of Oregon
Eugene, Oregon 97403 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der Aldrich Chemical Co., Milwaukee (Chemikalienspende) unterstützt. Wir danken Dr. A. W. Hanson für die Röntgen-Strukturanalysen.

Zwar wurde bisher die intermolekulare Dimerisierung von *o*-Xylylenen zu [2.2]Orthocyclophanen in siedendem Phthalsäurediethylester durchgeführt^[1,3], doch fanden wir kürzlich, daß sie in der Gasphase bei 450°C unter Normaldruck und mit N_2 als Trägergas einfacher und mit besserer Ausbeute verläuft^[4]. Unter diesen Bedingungen erhielten wir aus (4) die beiden Isomere (5) ($\text{Fp} = 220\text{--}221^\circ\text{C}$) und (6) ($\text{Fp} = 191\text{--}192^\circ\text{C}$) in fast gleichen Mengen. (5) und (6) lassen sich leicht anhand ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Spektren unterscheiden: Die Brücken-Protonen von (6) ergeben zwei Singulets für je vier Protonen bei $\delta = 3.13$ und 3.39, die von (5) ein symmetrisches Multiplett für acht Protonen bei $\delta = 3.06\text{--}3.46$. Die Isomere (5) und (6) konnten durch Chromatographie an Silicagel und fraktionierende Kristallisation aus Essigsäureethylester getrennt werden.

(5) wurde mit LiAlH_4 in Ether zum Hydroxymethyl-Derivat (7) ($\text{Fp} = 290\text{--}291^\circ\text{C}$) reduziert, das mit SOCl_2 in das Chlorid (8) ($\text{Fp} = 252^\circ\text{C}$, Zers.) umgewandelt wurde. Analog wurde über (9) ($\text{Fp} = 284\text{--}285^\circ\text{C}$) das Chlormethyl-Derivat (10) ($\text{Fp} = 238^\circ\text{C}$, Zers.) erhalten. Gasphasenpyrolyse von (8) bei 750°C und 10^{-3} Torr ergab das Cyclophan (11) [$\text{Fp} > 350^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.63$ (s, Aryl-H), 2.80–3.66 (m, $-\text{CH}_2-$); UV (EtOH): $\lambda = 298$ ($\epsilon = 4369$), 307 nm (5243)]; unter den gleichen Bedingungen entstand aus (10) das zu (11) isomere Cyclophan (12) [$\text{Fp} > 310^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.24$ (s, Aryl-H), 3.12–3.58 (m, $-\text{CH}_2-$, 12 H), 2.68–2.87 (s, $-\text{CH}_2-$, 4 H); UV (EtOH): $\lambda = 300$ ($\epsilon = 6166$), 307 nm (6143)].

Die von Hanson durchgeführten Röntgen-Strukturanalysen von (11) und (12) zeigen, daß sich die Strukturen dieser Isomere sehr ähneln und sich kaum von der des [2.4](1,2,4,5)Cyclophans^[5] unterscheiden. In allen Fällen nehmen die aromatischen Ringe eine Boot-Konformation ein, bei der die Spitzen nach außen gekehrt sind. Ist im [2.4](1,2,4,5)Cyclophan der Abstand zwischen den „Decks“ 2.688 Å, so beträgt er sowohl in (11) als auch in (12) ungefähr 2.64 Å. N4 und C13 sind in (11) 2.868 Å voneinander entfernt, N4 und N13 in (12) nur 2.84 Å.

Die Cyclophane (11) und (12) sind relativ basisch, und sie könnten beide als Ligand in Übergangsmetallkomplexen fungieren. Da Cyclophane sich verhalten, als hätten sie nur ein π -Elektronen-System, ist (11) das Cyclophan-Analogon des Pyrazins. In Anbetracht der nun schon klassischen Arbeiten von Creutz und Taube über gemischt-valente Bis-rutheniumkomplexe des Pyrazins^[6] wäre es interessant, einen ähnlichen Komplex von (11) zu synthetisieren.

Eingegangen am 8. Dezember 1980 [Z 768]

[1] V. Boekelheide, G. Ewing, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4245; V. Boekelheide, *Acc. Chem. Res.* 13, 65 (1980).

[2] Von allen Verbindungen wurde eine korrekte Elementaranalyse und ein hochauflößtes Massenspektrum erhalten; die $^1\text{H-NMR}$ -, UV- und IR-Spektren sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.

[3] M. P. Cava, A. A. Deana, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 4267 (1959).

[4] V. Boekelheide et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, im Druck.

[5] A. W. Hanson, *Acta Crystallogr. B* 33, 2003 (1977).

[6] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 3988 (1969).

Ein neuer Weg zu 2-Ethoxybutadienen; Diels-Alder-Reaktion von 1,2 λ^5 -Oxaphosphorinen

Von Hans-Jürgen Bestmann und Kurt Roth^[*]

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

2-Ethoxybutadiene sind als Enolether α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen vielseitig verwendbare Synthesen.

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. K. Roth
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen