

laubt“, daß eine Spin-Bahn-Kopplungskomponente geeigneter Symmetrie ( $b_1$  in  $D_2$ ) existiert, die Spinumkehr gestattet.

Der Kompressionsweg **S<sub>a</sub>** ist für nichtchelatisierte Komplexe ebenfalls „erlaubt“: Bei leichter Verzerrung des tetraedrischen Triplet-Komplexes nach  $D_{2d}^2$  wird der  $^3E$ -Zustand mit den ungepaarten Elektronen in  $b_2$  und  $e$  stabilisiert. Induktion der Einelektronen-Korrespondenz zwischen  $b_2$ - und  $e$ -Orbitalen setzt eine Symmetriestörung des Typs  $e$  voraus. Der Elektronenübergang aus  $d_{xy}$  in eines der entarteten  $e$ -Orbitale ( $d_{xz}$  oder  $d_{yz}$ ) kann durch Ladungsrotation um  $x$  oder  $y$  (ebenfalls vom Symmetriertyp  $e$ ) induziert werden, wobei die  $x$ - oder die  $y$ -Spinkomponente des Triplets<sup>[21]</sup> gelöscht wird und der planare Singulett-Komplex entsteht.

Eingegangen am 12. März 1981 [Z 39]

Das vollständige Manuskript dieser Zeitschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982*, 622–634

- [1] G. N. LaMar, W. de W. Horrocks, R. H. Holm: *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic Press, New York 1973.
- [2] R. H. Holm in L. M. Jackman, F. A. Cotton: *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York 1975, S. 317.
- [20] b) J. Katriel, E. A. Halevi, *Theor. Chim. Acta* 40 (1975) 1; c) E. A. Halevi, *Angew. Chem.* 88 (1976) 664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 593.
- [21] E. A. Halevi, C. Trindle, *Isr. J. Chem.* 16 (1977) 283.
- [22] a) P. Murray-Rust, H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 1787.

## Phane des 1,5- und 1,7-Dihydro-s-indacens\*\*

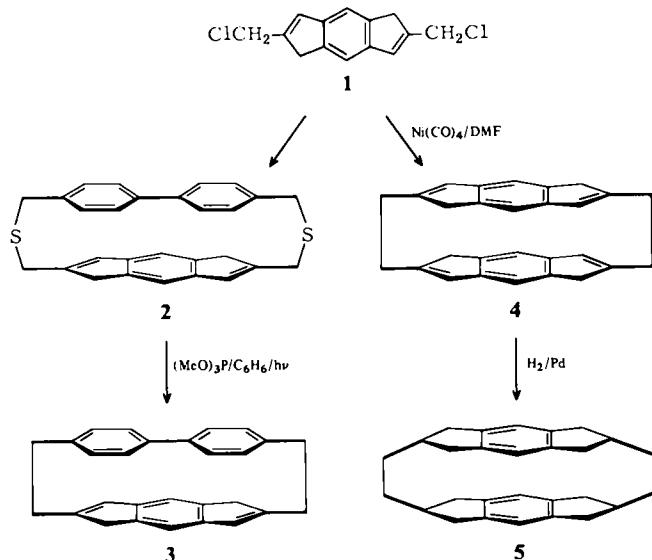
Von Peter Bickert, Virgil Boekelheide und Klaus Hafner\*

Grenzorbitalbetrachtungen lassen für eine sandwichartige Näherung zweier cyclischer  $4n\pi$ -Systeme eine stabilisierende und für solche zweier  $(4n+2)\pi$ -Systeme eine destabilisierende Wechselwirkung erwarten<sup>[1]</sup>. Für eine experimentelle Überprüfung dieser Voraussage kommt antiaromaticen und nicht-benzoiden aromatischen Phanen als Modellverbindungen besonderes Interesse zu.

Bei Versuchen zur Synthese von [2.2](2,6)-s-Indacenophan erhielten wir unter anderem das Tetrahydro-s-indacenophan **4** mit einer in der Phan-Chemie bisher nicht angewendeten Cyclisierungsmethode.

Die dafür benötigten 2,6-disubstituierten Dihydro-s-indacene sind in einfacher Weise aus 2,5-Bis(brommethyl)terephthsäuredimethylester<sup>[2]</sup> zugänglich. Einstufige Reaktion mit Malonsäurediethylester in Gegenwart von Natriummethanolat im Überschuß führt zu 85% des 1,5-Dioxo-1,2,3,5,6,7-hexahydro-s-indacen-2,6-dicarbonsäurediethylesters ( $F_p = 158\text{--}161^\circ\text{C}$  (Zers.)), der bei Reduktion mit  $\text{NaBH}_4\text{/Eisessig}$  und anschließender Wasserabspaltung mit  $\text{TsOH}/\text{CHCl}_3$  den 1,5-Dihydro-s-indacen-2,6-dicarbonsäurediethylester<sup>[3a]</sup> als stabile, farblose, im langwelligeren UV intensiv fluoreszierende Nadeln ( $F_p = 186\text{--}187^\circ\text{C}$ ) ergibt. Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid zum lufempfindlichen 1,5-Dihydro-s-indacen-2,6-dimethanol ( $F_p = 197\text{--}199^\circ\text{C}$  (Zers.))<sup>[3b]</sup> und dessen Umsetzung mit  $\text{SOCl}_2$  liefern eine Mischung aus 2,6-Bis(chlormethyl)-1,5-dihydro-s-indacen **1** und dessen 1,7-Dihydro-Isomer

( $F_p = 137\text{--}140^\circ\text{C}$  (Zers.)). Die Gesamtausbeute der Reaktionsfolge beträgt 50% (ausgehend vom Bis-β-ketoester).



**1** lässt sich nach dem Verdünnungsprinzip mit 4,4'-Biphenyldimethanol zum Dithia[3](4,4')biphenylo-[3](2,6)dihydro-s-indacenophan **2** (farblose Kristalle, Zers.  $> 250^\circ\text{C}$ )<sup>[3c]</sup> umsetzen, dessen Entschwefelung durch Bestrahlung in Trimethylphosphit/Benzol 33% des [2.2]Phans **3** (farblose Kristalle, Zers.  $> 250^\circ\text{C}$ )<sup>[3d]</sup> ergibt.

Diese Standardmethode zur Synthese von Phanen versagt im Falle des Tetrahydro-s-indacenophans **4**. Die Umwandlung von **1** in **4** gelang jedoch mit der von Corey et al.<sup>[4]</sup> zur Synthese von Makrocyclen eingeführten Kopplung von Allylhalogeniden mit Tetracarbonylnickel in Dimethylformamid: wir erhielten so 10% des Phans **4** (Gemisch der Doppelbindungsisomere) als thermisch sowie gegenüber Luftsauerstoff labile, farblose Kristalle (Zers.  $> 100^\circ\text{C}$ )<sup>[3e]</sup>. **4** lässt sich katalytisch zum neuartig verbrückten „Cyclophan“ **5** (farblose Kristalle,  $F_p = 204\text{--}206^\circ\text{C}$  (Zers.))<sup>[3f]</sup> hydrieren.

Der zur Synthese von **1** verwendete 1,5-Dioxohexahydro-s-indacen-2,6-dicarbonsäureester eignet sich zugleich für eine den bekannten Verfahren<sup>[5]</sup> überlegene, rationelle Herstellung des 1,5- und 1,7-Dihydro-s-indacens: Decarboxylierung des Bis-β-ketoesters mit  $\text{TsOH}/\text{Eisessig}$  führt zum Tetrahydro-s-indacen-1,5-dion ( $F_p = 230\text{--}231^\circ\text{C}$ )<sup>[3g]</sup>, Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  zum 1,2,3,5,6,7-Hexahydro-s-indacen-1,5-diol und schließlich Wasserabspaltung mit  $\text{TsOH}$  in  $\text{CHCl}_3/\text{Tetrahydrofuran}$  zum 1,5- und 1,7-Dihydro-s-indacen (Gesamtausbeute 56%).

Eingegangen am 3. Dezember 1981 [Z 47]

- [1] A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978, S. 170 ff.
- [2] R. Gray, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2128.
- [3] a)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.72$  (s, 2H), 7.62 (s, 2H), 4.31 (q, 4H), 3.70 (s, 4H), 1.36 (t, 6H); UV (Dioxan):  $\lambda_{max} = 331 \text{ nm}$  ( $Ig\epsilon = 4.58$ ), 347 (4.55); IR (KBr):  $\nu(\text{C=O}) = 1680 \text{ cm}^{-1}$ ; b)  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 7.36$  (s, 2H), 6.68 (s, 2H), 5.95 (t, 2H), 4.37 (d, 4H), 3.30 (s, 4H); c)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.68\text{--}6.97$  (m, 10H), 6.62 (s, 1H), 6.05 (s, 1H), 4.08–2.68 (m, 12H); d)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.64\text{--}6.55$  (m, 10H), 5.95 (s, 2H), 3.76–2.29 (m, 2H); e)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.38\text{--}6.86$  (m, 4H), 6.48 (bs, 4H), 5.30–4.86 (m, 4H), 4.18–2.54 (m, 12H); MS:  $m/z = 360.1868$ ; f)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.01$  (s, 4H), 3.23–1.44 (m, 28H); MS:  $m/z = 368.2484$ ; g)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.82$  (s, 2H), 3.31–3.11 (m, 4H), 2.90–2.67 (m, 4H); IR (KBr):  $\nu(\text{C=O}) = 1710 \text{ cm}^{-1}$ .
- [4] E. J. Corey, E. K. W. Wat, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2757.
- [5] K. Hafner, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 165; E. Sturm, Dissertation, Universität München 1964; L. Trogen, U. Edlund, *Acta Chem. Scand.* B 33 (1979) 109.

[\*] Prof. Dr. K. Hafner, P. Bickert  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt  
Prof. Dr. V. Boekelheide  
Department of Chemistry, University of Oregon  
Eugene, Oregon 97403 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der National Science Foundation unterstützt.