

- [26] Der Schöpfer des Modells des „asymmetrischen Atoms“ J. H. van't Hoff, hat zuerst die dem zentralen Atom proximalen Atome und Atomgruppen in Flächen des Tetraeders angeordnet (vgl. [27]). Dies ist möglich, weil beim Ersetzen der Ecken des Tetraeders durch seine Flächen und vice versa wieder ein Tetraeder entsteht. Später ist van't Hoff auf diese Darstellung nicht zurückgekommen; seine ursprüngliche Idee wurde erst viel später bei sogenannten Kalotten-Modellen verwendet.
- [27] O. Bertrand Ramsay: *Stereochemistry*. Heyden & Sons, London 1981, S. 84.
- [28] G. L. Lemiére, F. C. Alderweireldt, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4175.
- [29] D. Seebach, V. Prelog, *Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.

- [30] K. Freudenberg, *Naturwissenschaften* 64 (1977) 338.
- [31] R. Riemschneider, K. Brendel, J. Takei, *Liebigs Ann. Chem.* 665 (1963) 43 und frühere Mitteilungen der gleichen Reihe; J. Gray Dinwiddie, Jr., H. M. White, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 4309.
- [32] A. Werner: *Lehrbuch der Stereochemie*, Gustav Fischer, Jena 1904, S. 29.
- [33] H. Hirschmann, K. R. Hanson, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3293.
- [34] Das Beispiel verdanken wir Dr. O. Weissbach, Beilstein Institut, Frankfurt am Main.
- [35] a) R. E. Lyle, G. G. Lyle, *J. Org. Chem.* 22 (1957) 856; b) G. G. Lyle, E. T. Pelosi, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5276.

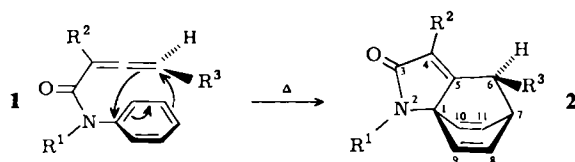
ZUSCHRIFTEN

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von Allencarboxaniliden

Von Gerhard Himbert* und Lothar Henn

Diels-Alder-Reaktionen sind theoretisch und mechanistisch gut untersucht^[1] und sowohl in der intermolekularen^[2] als auch in der intramolekularen Variante^[4] von großer präparativer Bedeutung. Wir berichten hier über den ersten Fall, bei dem ein monosubstituierter Benzolring in einer intramolekularen [4+2]-Cycloaddition den Dien-Part übernimmt: Beim Erhitzen auf etwas über 100°C mit oder ohne Lösungsmittel isomerisieren die Allencarboxanilide **1**^[11] zu den Tricyclen **2**.



	a	b	c	d	e	f
R ¹	Me	Ph	Me	Ph	Me	Me
R ²	H	H	Me	SiMe ₃	SiPh ₃	Me
R ³	H	H	H	H	H	SiMe ₂ Ph

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Himbert, L. Henn
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

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

Für die Existenz substituentenabhängiger Gleichgewichte $1 \rightleftharpoons 2$ spricht, daß sich **2f** beim Erhitzen in Xylol teilweise wieder in das Allen **1f** umwandelt. Die Isolierung der Tricyclen **2** gelingt selbst aus Gleichgewichtsgemischen, da sie höhere Schmelzpunkte haben (Tabelle 1) und

Tabelle 1 (Auszug). Experimentelle und spektroskopische Daten einiger Tricyclen **2**.

	Ausb. [%] [a]	t [h] [b]	Fp [°C] [c]	IR (KBr) [cm ⁻¹] [c]	¹ H-NMR [δ-Werte] [d]
a	90	9	219–221	1670 vs (verästelt)	3.20 (s, 3H, NMe); 5.77 (t, 4-H, ⁴ J=1.7); 2.30 (dd, 2H, 6-H, ⁴ J=1.7, ³ J=2.7); 4.09 (m, 7-H); 6.23–6.53 (m, 8-H–11-H, J _{AB} =7.1)
c	87	5	184–185	1676 sh 1670 vs 1652 s	3.21 (s, 3H, NMe); 1.75 (t, 3H, 4-Me, ³ J=1.4); 2.20 (dq, 2H, 6-H, ³ J=1.4, ³ J=2.5); 4.08 (m, 7-H); 6.21–6.51 (m, 8-H–11-H, J _{AB} =7.1)
d	47	4	124–125	1672 vs 1626 s	0.24 (s, 9H, SiMe ₃); 2.34 (d, 2H, 6-H, ³ J=2.6); 4.15 (m, 7-H); 6.33–6.48 (m, 8-H–11-H, J _{AB} =7.1)
f	21	4.5	150–151	1672 vs	3.20 (s, 3H, NMe); 1.55 (d, 3H, 4-Me, ³ J=1.4); 0.26, 0.30 (2s; je 3H, SiMe ₂); 2.20 (dq, 6-H, ³ J=1.4, ³ J=2.0); 3.92 (m, 7-H); 6.17–6.48 (m, 8-H–11-H, J _{AB} =7.3 und 7.6)

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt (nicht optimiert). [b] Reaktionszeit (Rückfluß in Xylol). [c] Absorptionen im C=O- und C=C-Bereich. [d] Lösungsmittel: CDCl₃; Gerät: Bruker WP 200 (200 MHz). Kopplungskonstanten in Hz.

weitaus besser kristallisieren als die Allene **1**. Die erstaunlich große Bildungstendenz von **2** erklären wir mit dem Zusammentreffen mehrerer Faktoren: Die relative Leichtigkeit der Bildung von fünfgliedrigen Lactamen, die teilweise Aktivierung des Benzolrings in **1** durch die Aminogruppe, der im Vergleich zu Olefinen erhöhte Energieinhalt allenischer π -Systeme und die vergleichsweise große Starrheit im Allen- und im Carboxamidteil.

Die Konstitution der Isomerisierungsprodukte **2** ergibt sich zweifelsfrei aus den Lactamcarbonyl-Absorptionen in

den IR-Spektren (1657–1682 cm^{-1}) und dem 4H-Multi-
plett bei $\delta=6.17\text{--}6.53$ (8-H-11-H) sowie dem 1H-Multi-
plett bei $\delta=3.78\text{--}4.15$ (7-H) in den ^1H -NMR-Spektren.

Eingegangen am 1. April 1982 [Z 1]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1473–1478

CAS-Registry-Nummern:

1a: 82390-60-1 / 1b: 82390-61-2 / 1c: 82390-62-3 / 1d: 79139-15-4 / 1e:
79139-19-8 / 1f: 82390-63-4 / 2a: 82390-64-5 / 2b: 82390-65-6 / 2c: 82390-
66-7 / 2d: 82390-67-8 / 2e: 82390-68-9 / 2f: 82390-69-0.

[1] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779.

[2] J. Sauer, *Angew. Chem.* 78 (1966) 233; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 211.

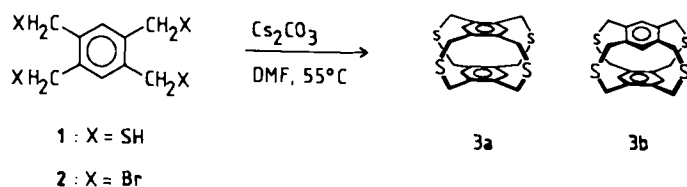
[4] G. Brieger, J. N. Bennett, *Chem. Rev.* 80 (1980) 63.

[11] L. Henn, G. Himbert, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1015.

Vierfache Überbrückung des Benzolrings in einem Schritt^{[1]**}

Von Brigitte Klieser und Fritz Vögtle*

Zwei Benzolringe konnten bisher nur auf vielstufigen
Umwegen durch mehr als drei Brücken verbunden werden^[2,3,5]. Wie wir nun fanden, gelingt die vierfache inter-
molekulare Verknüpfung von *ortho*-Positionen unter Aus-
nutzung des „Caesiumeffekts“^[8] in einem einzigen
Schritt.



Umsetzung des Tetrathiols 1 mit dem Tetrabromid 2 in
Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart von Cs_2CO_3 er-
gab das neue Tetrathia[3.3.3.3]cyclophan 3. Bei Versuchen
zur Synthese von 3 auf diesem Wege – mit anderen Base-
Lösungsmittel-Kombinationen – war früher nur die Di-
thiaverbindung 4 isoliert worden.

Das neue Verfahren führt mit 10% Ausbeute zu zwei
chromatographisch schwierig trennbaren Produkten
($R_F=0.27$ und 0.31 ; DC-Platten Silicagel 60 F_{254} , Merck;
Laufmittel: Toluol), die wir als Isomere 3a und 3b (ca.
1:1; beide $\text{Fp} > 350^\circ\text{C}$, Zers.) zuordnen. Ihre Bildung ist
nach Molekülmodellbetrachtungen zu erwarten. 3b ist das
erste (1,2,4,5)(1,5,4,2)Cyclophan.

Für die Strukturen 3a und 3b sprechen vor allem die
 ^1H -NMR-Spektren: Beide Isomere zeigen für die CH_2 -
Protonen jeweils ein einziges AB-System, für die Arenpro-

tonen jeweils ein Singulett. Dies bedeutet, daß in beiden
Isomeren die CH_2SCH_2 -Brücken konformativ beweglich
sind, denn sonst müßten beide Signale zusätzlich aufge-
spalten sein. Da die beiden Benzolringe in 3b aus Ring-
spannungsgründen weniger weit gegeneinander verschieb-
bar sind als in 3a, ist anzunehmen, daß die tieffeldverscho-
benen Aren-Signale diesem Isomer zukommen: 3b:
 $\delta_A(\text{CH}_2)=3.75$, $\delta_B(\text{CH}_2)=3.99$ ($J=14$ Hz), $\delta(\text{H-aromat.})$
 $=7.73$; 3a: $\delta_A(\text{CH}_2)=3.63$, $\delta_B(\text{CH}_2)=4.50$ ($J=15$ Hz),
 $\delta(\text{H-aromat.})=7.28$.



Versuche mit K_2CO_3 anstelle von Cs_2CO_3 führen nur zu
Spuren von 3. Die Effektivität der Carbonate entspricht
der von Kellogg et al. in anderem Zusammenhang gefun-
denen Reihenfolge^[8a].

Mit dieser Methode lassen sich nun intramolekulare Re-
aktionen von 1 zu Fünfringen wie in 4 zugunsten einer Di-
merisierung unterdrücken. Da die Sulfide seit der ersten
Phan-Sulfonylpyrolyse^[10] als ideale Zwischenstufen für ge-
spannte Kohlenwasserstoffe und deren Oligoene gelten,
bedeutet dies eine erhebliche Erweiterung des syntheti-
schen Potentials der Cyclophan-Chemie^{[3,5][***]}. Die Bil-
dung des Pentathia[3.3.3.3]benzenophans 7 nach diesem
neuen Verfahren konnten wir massenspektrometrisch
nachweisen.

Eingegangen am 1. April 1982 [Z 3]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1392–1397

CAS-Registry-Nummern:

1: 82456-99-3 / 2: 15442-91-8 / 3a: 82457-00-9 / 3b: 82457-01-0 / 4: 82457-
02-1 / 5: 67130-91-0 / 6: 82457-03-2 / 7: 82457-04-3.

[1] Vielfach verbrückte Verbindungen, 14. Mitteilung. – 13. Mitteilung: S.
Karbach, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 115 (1982) 427.

[2] Erste einstufige Dreifachverbrückung: F. Vögtle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 735 (1970) 193.

[3] W. Gilb, K. Menke, H. Hopf, *Angew. Chem.* 89 (1977) 177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 191; J. Kleinschroth, H. Hopf, *ibid.* 91 (1979) 336 bzw. 18 (1979) 329.

[5] Übersicht: V. Boekelheide, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 65.

[8] a) J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 466; b)
F. Vögtle, B. Klieser, *Synthesis* 1982, 294.

[10] F. Vögtle, *Angew. Chem.* 81 (1969) 258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 274.

Synthese und Valenzisomerisierung von 2,7-Dihydro-2,2,7,7-tetramethylpyren**

Von Jean Ackermann, Herbert Angliker, Erich Hasler
und Jakob Wirz*

Anreiz zur Synthese des gekreuzt konjugierten Polyens
2,7-Dihydropyren bot in erster Linie dessen potentielle

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, B. Klieser
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[***] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen konnten wir den Kohlen-
wasserstoff [2.2.2.2](1,2,4,5)Cyclophan präparativ aus dem 3-Sulfon
herstellen.

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Wirz, E. Hasler, Dr. H. Angliker, J. Ackermann
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung
der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.