

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

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

CAS-Registry-Nummern:

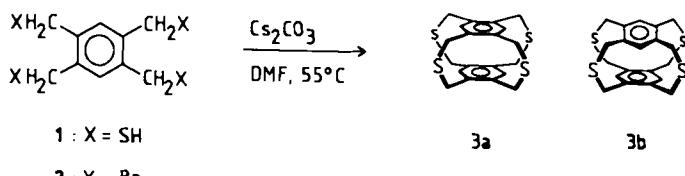
1a: 82390-60-1 / 1b: 82390-61-2 / 1c: 82390-62-3 / 1d: 79139-15-4 / 1e: 79139-19-8 / 1f: 82390-63-4 / 2a: 82390-64-5 / 2b: 82390-65-6 / 2c: 82390-66-7 / 2d: 82390-67-8 / 2e: 82390-68-9 / 2f: 82390-69-0.

- [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<sup>[1] \*\*</sup>

Von Brigitte Klieser und Fritz Vögtle\*

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



Umsetzung des Tetrathiols 1 mit dem Tetrabromid 2 in Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  ergab 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 Dithiaverbindung 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<sub>254</sub>, Merck; Laufmittel: Toluol), die wir als Isomere 3a und 3b (ca. 1:1; beide  $F_p > 350^\circ\text{C}$ , 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  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Beide Isomere zeigen für die  $\text{CH}_2$ -Protonen jeweils ein einziges AB-System, für die Arenpro-

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



Versuche mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  anstelle von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  führen nur zu Spuren von 3. Die Effektivität der Carbonate entspricht der von Kellogg et al. in anderem Zusammenhang gefundenen Reihenfolge<sup>[8a]</sup>.

Mit dieser Methode lassen sich nun intramolekulare Reaktionen von 1 zu Fünfringen wie in 4 zugunsten einer Dimerisierung unterdrücken. Da die Sulfide seit der ersten Phan-Sulfonpyrolyse<sup>[10]</sup> als ideale Zwischenstufen für gespannte Kohlenwasserstoffe und deren Oligoene gelten, bedeutet dies eine erhebliche Erweiterung des synthetischen Potentials der Cyclophan-Chemie<sup>[3,5][\*\*\*]</sup>. Die Bildung des Pentathia[3.3.3.3.3]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. Gibl, 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

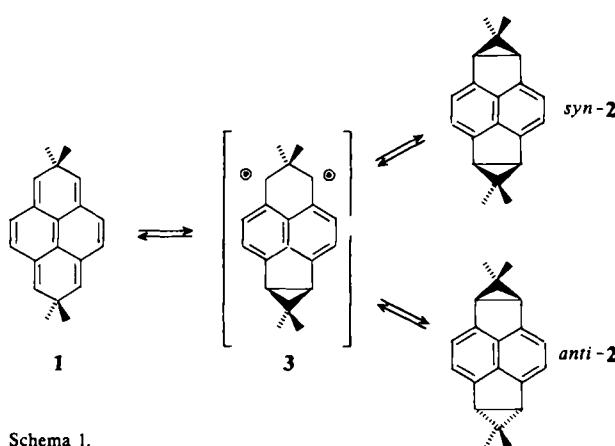
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[\*\*\*] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen konnten wir den Kohlenwasserstoff [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)

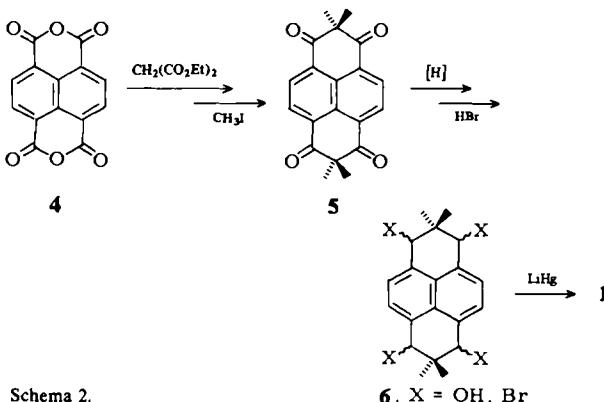
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

photochemisch und thermisch induzierte Valenzisomerisierung. Zum Schutz gegen unerwünschte Polymerisation, Tautomerisierung, Disproportionierung und Oxidation wurde als Modell das blockierte und sterisch abgeschirmte 2,2,7,7-Tetramethyl-Derivat **1** gewählt. Ein in *peri*-Stellung an Naphthalin gebundener Dreiring kann sich aus sterischen Gründen nur disrotatorisch öffnen; die Valenzisomerisierungen **1**  $\rightleftharpoons$  *syn*-**2** bzw. **1**  $\rightleftharpoons$  *anti*-**2** sind somit intramolekulare  $[\pi_6s + \pi_6s]$ - bzw.  $[\pi_6a + \pi_6a]$ -Cycloadditionen/Cycloreversionen. Sie sind daher im Sinne der Woodward-Hoffmann-Regeln formal „verboten“ und verlaufen vermutlich über das Diradikal **3** (Schema 1)<sup>[3]</sup>.



Schema 1.

Die Herstellung von **1** aus 1,8:4,5-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid **4** gelang in fünf Stufen (Schema 2). **1**, ein gelber, kristalliner Festkörper (Zers. 180 °C), ist in Lösung bei strengem Lichtausschluß auch in Gegenwart von Luft stabil. Die chemischen Verschiebungen der Vinyl-H-Atome bestätigen seinen Polyencharakter und geben keinen Hinweis auf einen „aromatischen“ Ringstrom im zentralen Naphthalin-Teil. Hydrierung von **1** in Isooctan mit PtO<sub>2</sub> ergibt quantitativ 1,2,3,6,7,8-Hexahydro-2,2,7,7-tetramethylpyren.



Schema 2.

Am Tageslicht oder bei Bestrahlung mit Licht von  $\lambda = 405$  nm bleichen Lösungen von **1** sehr schnell aus, wobei in einheitlicher Reaktion die Valenzisomere *syn*-**2** und *anti*-**2** ( $\approx 1:1$ ) entstehen, die sich chromatographisch leicht trennen lassen. Unter kurzwelliger Bestrahlung ( $\lambda = 313$  nm) wird **1** zurückgebildet; das photostationäre Gleichgewicht ist stark temperaturabhängig und bevorzugt

**2** bei Raumtemperatur, **1** bei 77 K. Bei thermischer Äquilibrierung wird **2** praktisch vollständig in **1** umgewandelt; diese Beobachtung ist in Einklang mit einer thermochemischen Schätzung durch Addition von Gruppeninkrementen (berechnete Bildungswärmen:  $\Delta_f H(1) = 246$ ,  $\Delta_f H(2) = 295$  kJ/mol). Die Gleichgewichtseinstellung zwischen *syn*-**2** und *anti*-**2** verläuft jedoch um mindestens zwei Größenordnungen schneller als die Umlagerung **2**  $\rightarrow$  **1** (ca.  $10^{-4}$  s<sup>-1</sup> bei 100 °C). Wir ziehen den Schluß, daß die Recyclisierung des Diradikals (**3**  $\rightarrow$  **2**) eine deutlich geringere Aktivierungsenergie als die Öffnung des zweiten Rings (**3**  $\rightarrow$  **1**) erfordert, obschon die zweite Reaktion zum stabileren Produkt führt. Fest steht, daß die Cycloreversion **2**  $\rightarrow$  **1** nicht konzertiert verläuft, da sie eine höhere Aktivierungsenergie benötigt als die Bildung von **3** durch Bruch einer Bindung in **2**.

Eingegangen am 26. März 1982 [Z 156]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1429-1439

CAS-Registry-Nummern:

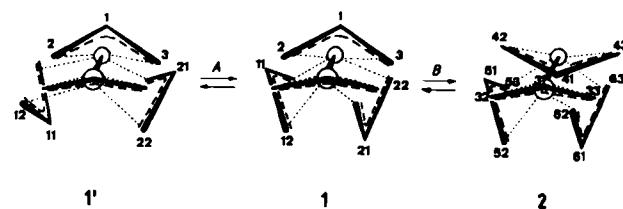
1: 82294-27-7 / *syn*-**2**: 82294-28-8 / *anti*-**2**: 82336-39-8 / **4**: 81-30-1 / **5**: 82294-29-2 / **6**, R = Br: 82294-30-2 / **6**, R = OH: 82294-31-3 / **7**, 82294-32-4.

[3] M. Gisin, E. Rommel, J. Wirz, M. N. Burnett, R. M. Pagni, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2216; M. S. Platz, *ibid.* 101 (1979) 3398; zit. Lit.

## Zweidimensionale-dynamische <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie am Beispiel ( $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ )<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub>

Von Reinhard Benn\*

Bisher wurden chemische Austauschprozesse NMR-spektroskopisch vorwiegend mit Linienformanalyse<sup>[1]</sup> und Magnetisierungstransfer-Methoden<sup>[2]</sup> untersucht. Kürzlich wurde gezeigt<sup>[3]</sup>, daß mit der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie (2D-NMR) Austauschnetzwerke direkt erhalten werden können. Im folgenden wird am Beispiel von Tetraallyldichrom ( $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ )<sub>4</sub>Cr<sub>2</sub> demonstriert, daß sich zweidimensionale <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C-Shift-Korrelationsdiagramme besonders zur qualitativen Untersuchung von Austauschprozessen eignen.



$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_4\text{Cr}_2$  liegt  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  bei 30 °C als 60:40-Mischung der Isomere **1** und **2** vor. Jedes Isomer hat zwei *trans*-ständige, die Metallatome verbrückende  $\eta^3$ -Allylgruppen. Die anderen beiden  $\eta^3$ -Allylliganden sind in **1** *cis*- und in **2** *trans*-ständig zueinander angeordnet<sup>[4]</sup>. Dementsprechend zeigt das rauschentkoppelte <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **1** sieben und das von **2** zwölf Signale (Tabelle 1); diese wurden anhand eines zweidimensionalen <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Shift-Korrelationsdiagramms<sup>[5]</sup> unter Verwendung der <sup>1</sup>H-chemischen Verschiebungen<sup>[4]</sup> zugeordnet.

Das strukturdynamische Verhalten von **1** und **2** läßt sich aus dem zweidimensionalen <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C-Shift-Korrelationsdiagramm (Fig. 1 unten) auch ohne detaillierte Zuord-

[\*] Dr. R. Benn

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr