

entartete Cope-Umlagerung  $1 \rightleftharpoons 1'$  erwartet, eine ausgeprägte Linienverbreiterung (Halbwertsbreite  $\Delta_{1/2} \approx 570$  Hz). Unter den gleichen Bedingungen lässt das entsprechende Signal des Diaza-Analogons **2** noch keine Verbreiterung erkennen ( $\Delta_{1/2}(-90^\circ\text{C}) = 5$  Hz). Dies scheint auf einer drastischen Beschleunigung der Cope-Umlagerung und nicht auf der Existenz eines bishomokonjuguierten Grundzustandes zu beruhen, denn das Signal verbreitert sich bei weiterer Temperaturerniedrigung ( $\Delta_{1/2}(-120^\circ\text{C}) = 19$  Hz).

Debromiert man das Tribromid **8**, so entsteht das Monobromsemibullvalen **9**  $\rightleftharpoons$  **10** [ $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 300 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.52, 1.45$  (1-CH<sub>3</sub> bzw. 5-CH<sub>3</sub>); 5.12 (H-8); 7.30–7.90 (H-Phenyl);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 75.5 MHz,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 76.1, 84.3$  (C-1 bzw. C-5); 14.5, 15.7 (1-CH<sub>3</sub> bzw. 5-CH<sub>3</sub>); 144.6, 158.8 (C-3 bzw. C-7); 112.8 (C-4); 79.1 (C-8); 135.0 (quart. C-Phenyl); 134.6 (quart. C-Phenyl), 128.3–130.9 (C-Phenyl)]. Die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen deuten auf eine Valenzisomerie<sup>[3,4]</sup> **9**  $\rightleftharpoons$  **10** mit **9** als dominanter Form hin.

Eingegangen am 22. März 1982 [Z 170]  
Das vollständige Manuskript dieser Arbeit erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1353–1359

- [1] K. N. Houk, R. W. Gandour, R. W. Strozier, N. G. Rondan, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6797.
- [2] R. Hoffmann, W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6941; M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *ibid.* 93 (1971) 7201; M. J. S. Dewar, Z. Nahlovská, B. D. Nahlovský, *Chem. Commun.* 1971, 1377.
- [3] H. Quast, Y. Görlich, J. Stawitz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 93; H. Quast, B. Müller, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2959.
- [4] R. Askani, *Tetrahedron Lett.* 1971, 447; R. Askani, H. Sönmez, *ibid.* 1973, 1751; D. Paske, R. Ringshandl, I. Sellner, H. Sichert, J. Sauer, *Angew. Chem.* 92 (1980) 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 456.
- [5] C. Schnieders, W. Huber, K. Müllen, noch unveröffentlicht. Wir danken Prof. Dr. J. Sauer (Regensburg) für die Überlassung der Verbindung 1.
- [6] R. B. Bates, B. Gordon III, P. C. Keller, J. V. Rund, N. S. Mills, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 168.

## Bicyclo[2.2.2]octane aus Allencarbonsäureestern und Cyclohexadienolaten

Von Dietrich Spitzner\*

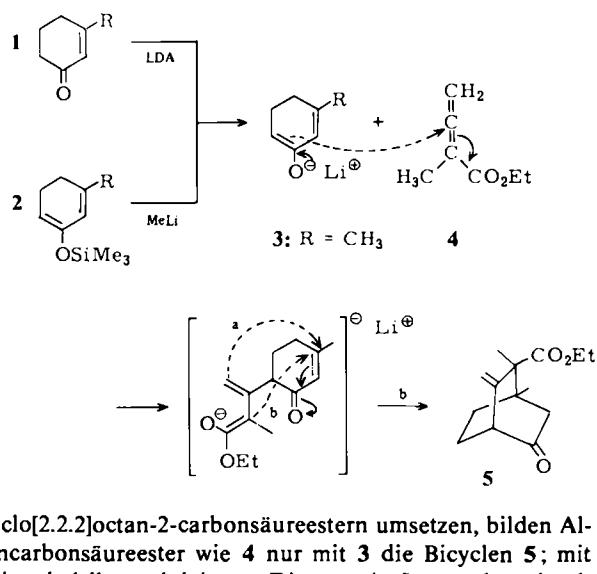
Cyclohexenone wie **1** lassen sich mit lithiierten Basen wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) unter kinetischer Kontrolle selektiv zu Lithiumcyclohexadienolaten vom Typ **3** deprotonieren. In einer als Diels-Alder-Cycloaddition oder Michael-Kaskade formulierbaren Reaktion setzt sich **3** mit Acrylsäureestern zu 5-Oxobicyclo[2.2.2]octan-2-carbonsäureestern um, und zwar nur zu *endo*-Produkten<sup>[1a]</sup>.

Allencarbonsäureester sind sowohl zu [2+2]- als auch zu [4+2]-Cycloadditionen befähigt; Lewis-Säuren beschleunigen beide Reaktionen, verbessern aber die *endo*-Selektivität entscheidend nur bei der [2+2]-Cycloaddition<sup>[1b]</sup>. Wir setzten nun den Allencarbonsäureester 2-Methyl-2,3-buta dienäure-ethylester **4**<sup>[2]</sup> mit **3** um und erhielten in aminfreiem Milieu isomerenfreien (Kapillar-GC-MS) 1,2-Dimethyl-3-methenyl-5-oxobicyclo[2.2.2]octan-2-carbonsäure-ethylester **5**<sup>[3]</sup> (Weg b).

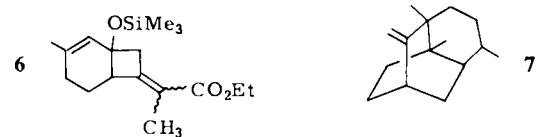
Bemerkenswert ist auch bei diesem Beispiel die hohe *endo*-Selektivität der Addition. Während sich aber Acrylsäureester sowohl mit Cyclohexadienolaten vom Typ **3** als auch mit Trimethylsiloxy-cyclohexadienen **2** zu 5-Oxobi

[\*] Dr. D. Spitzner

Institut für Chemie der Universität Hohenheim  
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70



cyclo[2.2.2]octan-2-carbonsäureestern umsetzen, bilden Allencarbonsäureester wie **4** nur mit **3** die Bicyclen **5**; mit Trimethylsiloxy-aktivierten Dienen wie **2** entstehen durch polare [2+2]-Cycloaddition hauptsächlich Cyclobutyliden-



essigsäureester (z. B. **6**)<sup>[4]</sup>. Sowohl **5** als auch analoge Bicyclo[2.2.2]octane sind geeignete Edukte<sup>[5]</sup> für tricyclische Sesquiterpene wie Seychellen **7**.

Eingegangen am 29. Juli 1981,  
in veränderter Fassung am 14. Juni 1982 [Z 166]

- [1] a) R. A. Lee, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3333; b) H. M. R. Hoffmann, Z. M. Ismail, A. Weber, *ibid.* 22 (1981) 1953; B. B. Snider, D. K. Spindell, *J. Org. Chem.* 44 (1980) 5017.
- [2] H. J. Bestmann, H. Hartung, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1198.
- [3] **5**: Zu einer Lösung von **3** (hergestellt aus **2**,  $\text{R} = \text{CH}_3$ , und einer 5proz. Lösung von Methylolithium in Ether bei  $-60^\circ\text{C}$  unter Argon) in Tetrahydrofuran-Ether (ca. 4:1) tropft man innerhalb 10 min 1.1 Äquivalente **4** bei  $-60^\circ\text{C}$ , hält das zunächst gelbe, später orangefarbene Reaktionsgemisch 3 h bei dieser Temperatur und erwärmt dann auf  $-20^\circ\text{C}$ . Nach 12 h Rühren bei  $-20^\circ\text{C}$  wird aufgearbeitet (Ansäuern mit 1 M HCl, Etherextraktion, Trocknen der organischen Phase über  $\text{MgSO}_4$ ), Destillation im Kugelrohr ( $100$ – $110^\circ\text{C}/0.01$  Torr) ergibt **5** (Ausbeute 75%) als farbloses Öl, das im Kühlschrank kristallisiert ( $\text{Fp} = 65^\circ\text{C}$ ). EI-MS:  $m/z$  236 ( $M^+$ , 18%); 250 MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.05, 4.82$  (s, 2 Olefin-H), 4.18–4.06 (q,  $J = 7$  Hz, auf AB,  $J_{\text{AB}} = 11$  Hz, diastereotope Ester-CH<sub>2</sub>, 2 H), 2.99 (t,  $J = 3$  Hz, 1 Brückenkopf-H), 2.86, 2.79 (d,  $J = 3$  Hz, auf A-Teil eines AB,  $J_{\text{AB}} = 19$  Hz, 1 H), 2.05, 1.97 (B-Teil,  $J_{\text{AB}} = 19$  Hz, 1 H), 1.95–1.85 (m, 3 H), 1.47 (s, CH<sub>3</sub>), 1.43–1.31 (m, 1 H), 1.22 (t,  $J = 7$  Hz, Ester-CH<sub>3</sub>), 0.99 (s, Brückenkopf-CH<sub>3</sub>); 62.9 MHz- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 210.8$  (s, Ketone-C), 173.9 (s, Ester-C), 149.2 (s), 111.4 (t), 60.6 (t), 54.5 (d), 52.4 (s), 49.0 (s), 38.4 (s), 29.3 (t), 23.7 (t), 21.4 (q), 21.2 (q), 13.8 (q).
- [4] D. Spitzner, M. Bokel, A. Engler, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [5] M. E. Jung, C. A. McCombs, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5207; D. Spitzner, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3349.

## Trifoliaphan – das Trimer eines [2.2]Paracyclopahns mit einer Ethinobrücke\*\*

Von Manfred Psiorz und Henning Hopf\*

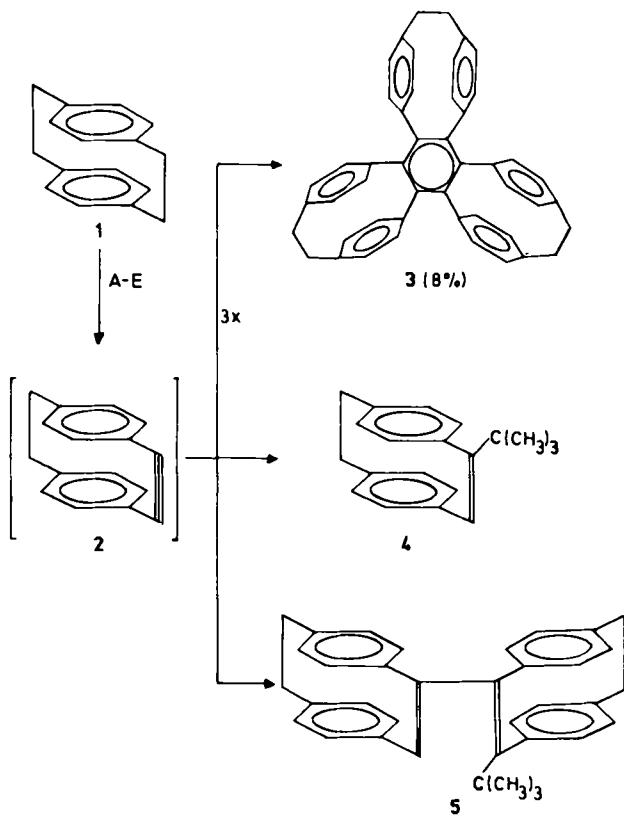
Die Neigung gespannter Cycloalkine zu Additionsreaktionen ist insbesondere bei der Synthese von polycycli-

[\*] Prof. Dr. H. Hopf, M. Psiorz

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

[\*\*] Cyclophane, 17. Mitteilung, – 16. Mitteilung: R. Allmann, M. Nagel, S. El-tamany, H. Hopf, *Chem. Ber.*, im Druck.

ischen Kohlenwasserstoffen genutzt werden<sup>[1]</sup>. Uns interessierte, ob sich aus [2.2]Paracyclophan 1 das 1-Alkin 2 gewinnen läßt, und ob dieses vermutlich hochreaktive „Cyclophosph“ zu dem Hexaphenylbenzol-Derivat 3 trimerisiert. Anders als im Hexaphenylbenzol selbst, das im Kristall eine Propellerstruktur mit einem „Anstellwinkel“ von 65° hat<sup>[2]</sup>, sollten in 3 die sechs peripheren Benzolringe aufgrund der Verklammerung parallel zueinander und senkrecht zum zentralen Ring angeordnet sein; dies könnte eine das innere, orthogonale  $\pi$ -System torusartig umgebende elektronische Wechselwirkung zwischen ihnen ermöglichen.



Schema 1. A: Wasserfreies  $\text{CCl}_4$ , 2000W-Tageslichtlampe,  $\text{Br}_2$ ; B:  $\text{KOrBu}$ , Dimethylsulfoxid, 1 h, 20°C (A und B 44% Ausb.); C: Toluol,  $\text{PCl}_5$ , 1 h, Rückfluß (63%); D:  $t\text{BuOH}$ , 1 M  $\text{KOrBu}$ , 1 h, Rückfluß (95%); E (Lithierung/Elminierung): a)  $t\text{BuLi}$ , 2 h bei  $-60^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran (THF); b) Lösung in siedendes THF eintropfen, 2 h Rückfluß.

In der Tat läßt sich 3 (Zers.  $>360^\circ\text{C}$ ) durch die in Schema 1 gezeigte fünfstufige Reaktionsfolge aus 1 gewinnen. Für die Struktur von 3 sprechen neben dem Massenspektrum [ $m/z$  612 ( $M^+$ , 61%), 306 ( $M^{2+}$ , 100%)] vor allen Dingen die NMR-Spektren [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int. TMS):  $\delta = 3.02$  (s, 12 H, Ethanobrücke), 6.65 (q, pseudo-AB-System,  $J_{AB} = 4.5$  Hz, 24 H, aromat. Protonen);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int. TMS):  $\delta = 141.15$  (s), 140.04 (s), 138.87 (s), 133.03 (d), 132.49 (d) und 34.93 (t)]. Schwingungs- [(KBr)  $\nu = 3000$  (m), 2920 (s), 2845 (m), 1587 (s-m), 1490 (m), 1392 (m), 1088 (m), 925 (m), 760 (m) und 719  $\text{cm}^{-1}$  (vs)] und Elektronenspektrum [ $(\text{CH}_3\text{CN}) \lambda_{\text{max}} = 307$  ( $\epsilon = 1400$ ), 230 (51 000), 210 nm (39 000)] sind vergleichsweise bandenarm bzw. unstrukturiert und ähneln den entsprechenden Spektren von 1 und von [2](4,4")Orthotetraphenylphoran<sup>[3]</sup>. Im letzten Eliminierungsschritt werden neben 3 in unterschiedlichen Anteilen die Etheno-verbrückten Paracyclophane 4 und 5<sup>[4]</sup> gebildet, was ebenfalls für das interme-

diäre Auftreten von 2 spricht, da analoge Alkylierungs- und Kupplungsprodukte auch aus anderen gespannten Cycloalkinen entstehen<sup>[5]</sup>.

Für den neuen Kohlenwasserstoff 3 schlagen wir den Trivialnamen Trifoliaphan vor, da er bei Betrachtung entlang der  $C_3$ -Achse an ein dreiblättriges Kleeblatt erinnert.

Eingegangen am 16. April 1982 [Z 16]

CAS-Registry-Nummern:

1: 1633-22-3 / 2: 82444-97-1 / 3: 82444-98-2 / 4: 82444-99-3 / 5: 82445-00-9

[1] Zusammenfassung bei R. W. Hoffmann: *Dehydrobenzenes and Cycloalkynes*, Verlag Chemie, Weinheim 1967.

[2] J. C. J. Bart, *Acta Crystallogr. B* 24 (1968) 1277; vgl. A. Almenningen, O. Bastiansen, P. N. Skancke, *Acta Chem. Scand.* 12 (1958) 1215 über die Elektronenbeugung von Hexaphenylbenzol in der Gasphase.

[3] V. Boekelheide, N. Jacobson, *Angew. Chem.* 90 (1978) 49; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 46.

[4] Die neuen Verbindungen wurden durch die üblichen spektroskopischen Daten und eine Elementaranalyse charakterisiert.

[5] H. Hart, S. Shamouilian, Y. Takehira, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4427, zit. Lit.

### Gezielte Veränderung des Kristallhabitus durch „maßgeschneiderte“ Verunreinigungen; Anwendung auf Benzamid\*\*

Von Ziva Berkovitch-Yellin, Lia Addadi, Marian Idelson, Meir Lahav und Leslie Leiserowitz\*

Geringe Anteile an Verunreinigungen (oder Zusätzen) in Lösungen können die Bildung von Kristallen stark beeinflussen, besonders deren Morphologie<sup>[2]</sup>. Wir berichteten bereits, daß der Habitus von Aminosäurekristallen und Kristallen von Aminosäurederivaten durch geringe Anteile chiraler Verunreinigungen verändert wird, deren Struktur der Substratstruktur ähnelt<sup>[4-7]</sup>. Diese Veränderungen ermöglichen eine stereochemische Korrelation zwischen der Molekülstruktur der Verunreinigung, der Kristallstruktur des Substrats und der hervorgerufenen Wachstumsrichtung; es wurde ein zweistufiger Mechanismus vorgeschlagen, der die Bindung der Verunreinigung an die wachsende Kristallfläche und die Verzögerung des Wachstums an dieser Fläche umfaßt. Wir haben nun gefunden, daß leicht modifizierte Substratmoleküle die Morphologie der Kristalle besonders effektiv verändern.

Unter Anwendung dieser Prinzipien wird es nun möglich, Kristalle mit einer gewünschten Morphologie durch Zusatz „maßgeschneideter“ Verunreinigungen zu züchten. Diese Verunreinigungen binden sich an eine vorbestimmte Fläche und hemmen das Kristallwachstum in vorhersehbarer Weise. Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, daß der Effekt von Faktoren wie Temperatur, Lösungsmittel und Übersättigung konstant gehalten werden kann, denn alle Experimente lassen sich unter den gleichen Bedingungen – abgesehen von Art und Konzentration der Verunreinigung – ausführen. Wir illustrieren dies am Beispiel von Benzamid.

Benzamid bildet aus Ethanol Plättchen, die in *b*-Richtung verlängert sind (Fig. 1a). Die allgemeinen Merkmale dieser Morphologie lassen sich durch die Packung im Kristall erklären.

[\*] Dr. Z. Berkovitch-Yellin, Dr. L. Addadi, M. Idelson, Prof. Dr. M. Lahav, Prof. Dr. L. Leiserowitz  
Department of Structural Chemistry  
The Weizmann Institute of Science  
Rehovot, 76100 (Israel)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt. Wir danken Prof. M. D. Cohen für Diskussionsbeiträge.