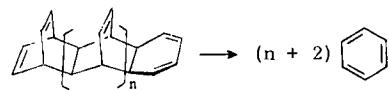


# *p*-(*o,p*)-*o*-Tribenzol und *p*-(*o,p*)-(*o,o*)-*p*-Tetrabenzol, Diels-Alder-Oligomere des Benzols

Von Wolfram Grimme\* und Gerd Reinhardt

Benzol vereinigt in sich die beiden für eine Diels-Alder-Reaktion notwendigen Funktionen – ein Dien und ein En – und sollte somit wie andere difunktionelle Verbindungen oligomere und polymere Strukturen aufbauen können. Der direkten Cycloaddition steht die hohe Resonanzenergie von Benzol entgegen, die auch den leichten Zerfall der auf Umwegen erhaltenen Addukte bewirkt. So ist *p*-*o*-Dibenzol **1a** nur als Ligand im Tricarbonyleisen-Komplex<sup>[1]</sup> bekannt, der bei Entfernung des Eisens bereits bei  $-20^{\circ}\text{C}$  zerfällt. Diese leichte Rückspaltung sollte bei den höheren Gliedern der Reihe **1** nicht so ausgeprägt sein, da hier nur noch eines der Spaltstücke aromatische Resonanz aufweist. Wir berichten nun über *p*-(*o,p*)-*o*-Tribenzol **1b**, das bei Raumtemperatur stabil ist und sich zur Angliederung weiterer Benzoleinheiten anbietet.



**1a**,  $n = 0$ ; **1b**,  $n = 1$

Das Cycloaddukt **2**<sup>[2]</sup> von *p*-Benzochinon an Cyclooctatetraen lässt sich nach Standardmethoden (Reduktion der carbonylflankierten Doppelbindung mit Zink in Eisessig und Bisdesoxygierung über das Tosylhydrazen<sup>[3]</sup>) in das Benzoladdukt **3** an Cyclooctatetraen umwandeln. **3** zerfällt bei  $132^{\circ}\text{C}$  in die Komponenten und kann daher nicht

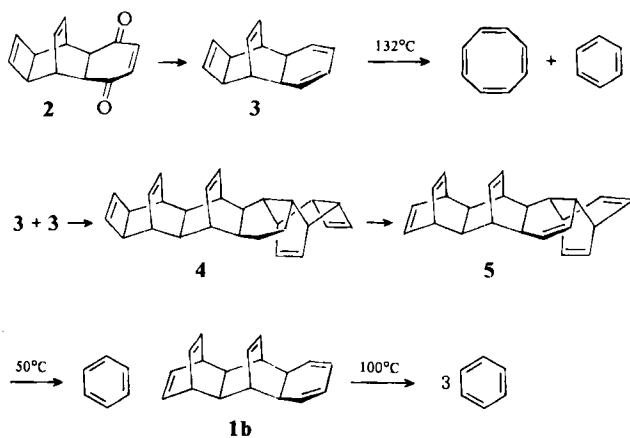


Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen **1b** sowie **3–8**. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ( $\delta$ -Werte) wurden bei 90 MHz in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen.

<b>1b</b> , $\text{Fp} = 95^{\circ}\text{C}$ ; $^1\text{H-NMR}$ : 6.62 (m, 2 H), 5.77 (m, 4 H), 5.27 (AA'BB', 4 H), 3.25 (m, 2 H), 2.73 (s, 2 H), 2.33 (m, 2 H), 1.98 (s, 2 H)
<b>3</b> , $\text{Fp} = 77^{\circ}\text{C}$ ; $^1\text{H-NMR}$ : 5.93 (m, 2 H), 5.79 (s, 2 H), 5.38 (AA'BB', 4 H), 2.67 (m, 2 H), 2.63 (s, 2 H), 2.52 (m, 2 H)
<b>4</b> , $\text{Fp} = 180^{\circ}\text{C}$ ; $^1\text{H-NMR}$ : 6.1–5.4 (12 H), 2.8–1.4 (16 H); MS: $m/z$ 364 ( $M^+$ ), 260 ( $M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ ), 104 ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ , 100%), 78 ( $\text{C}_6\text{H}_6^+$ , 25%)
<b>5</b> , $\text{Fp} = 96^{\circ}\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ : 6.3–6.0 (m, 6 H), 5.8–5.2 (m, 6 H), 3.35 (m, 4 H), 2.8–1.2 (m, 8 H)
<b>6</b> , $^1\text{H-NMR}$ : 6.30 (t, 2 H), 6.20 (t, 2 H), 5.67 (AB, $J = 9.5$ Hz, 2 H), 3.45 (m, 2 H), 1.85 (m, 5 H), 1.12 (m, 1 H)
<b>7</b> , $^1\text{H-NMR}$ : $\delta = 6.36$ (m, 4 H), 5.73 (m, 2 H), 3.28 (quint, 2 H), 1.93 (m, 6 H)
<b>8</b> , $\text{Fp} = 58^{\circ}\text{C}$ ; $^1\text{H-NMR}$ : 6.28 (m, 2 H), 5.28 (AA'BB', 4 H), 2.82 (s, 2 H), 2.42 (m, 2 H), 1.40 (AA'BB', 4 H)

[\*] Dr. W. Grimme, Dr. G. Reinhardt  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

durch thermische Diels-Alder-Reaktion in sein Dimer **4** umgewandelt werden. Die Reaktion gelingt dagegen bei Raumtemperatur in  $\text{CHCl}_3$  innerhalb von 20 min bei Katalyse durch 12 Mol-% Tris(*p*-bromphenyl)ammoniumhexachloroantimonat<sup>[4]</sup>. In **4** lassen sich beide Cyclobutenringe gleichzeitig abbauen, und zwar durch doppelte Cycloaddition von *o*-Chloranil und anschließende Photolyse zu **5**, CO und Tetrachlorbenzol<sup>[5]</sup>. Der Heptacyclus **5** ist ein Tetrabenzol ( $\text{CH}_{24}$ ), in dem entgegen dem Aufbauprinzip der Reihe **1** der Cyclohexadien-Ring der Teilstruktur **1b** als Dienophil gegenüber Benzol fungiert. Bei 12 h Erwärmen auf  $50^{\circ}\text{C}$  spaltet das *p*-(*o,p*)-(*o,o*)-*p*-Tetrabenzol **5** den „falsch“ angegliederten Benzolring selektiv ab unter Bildung des *p*-(*o,p*)-*o*-Tribenzols **1b**. Die *endo*-Konfiguration für die beiden an seine zentrale Bicycloocten-Einheit anellierten Ringe folgt aus der chemischen Verschiebung der Protonen an den Verknüpfungsstellen in **1b** und den Modellverbindungen **7** und **8** (Tabelle 1).

Das Tribenzol **1b** zerfällt erst bei  $100^{\circ}\text{C}$  in die Komponenten; das als Zwischenstufe zufordernde Dibenzol **1a** lässt sich nicht nachweisen. Die Frage, an welchem Ende der cyclooligomeren Benzole **1** die Rückspaltung stattfindet, kann anhand der Modelladdukte **6** bis **8** beantwortet werden: **6** und **7** mit Benzol als Dien- zerfallen schneller als **8** mit Benzol als Enkomponente. Außerdem spaltet sich aus den Cycloaddukten mit *p*-verknüpftem Benzol, wie der Vergleich von **6** mit **7** zeigt, die konjugierte Enkomponente 1,3-Cyclohexadien leichter ab als ihr nicht konjugiertes 1,4-Isomer (Tabelle 2). Mit **6** bis **8** lässt sich somit zum einen die selektive Abspaltung des „falsch“ angegliederten Benzolrings im Tetrabenzol **5** erklären, denn hier spaltet ein *p*-verknüpftes Benzol ein konjugiertes Cyclohexadien ab. Zum anderen machen sie deutlich, daß beim Zerfall von **1b** zuerst das *p*-verknüpfte Benzol entfernt wird.

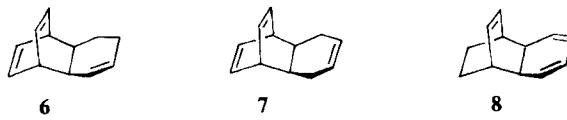


Tabelle 2. Freie Aktivierungsenthalpie für die thermische Cycloreversion.

Verb.	<i>p</i> -verknüpftes Benzol				<i>o</i> -verknüpftes Benzol	
	<b>1b</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>3</b>	<b>8</b>
$\Delta G^\ddagger$ [kcal/mol]	29.3 [a]	25.1 [b]	26.9 [c]	28.5 [b]	31.8 [b]	35.8 [d]

[a] Bei  $110.8^{\circ}\text{C}$ ; Fehlergrenze  $\leq 1.0$  kcal/mol. [b] In  $\text{CCl}_4$ . [c] In *n*-Dodecan.  
[d] In  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ .

Für die höheren Glieder der Reihe **1** ist zu erwarten, daß sich die Abspaltung des endständigen *p*-verknüpften Benzols schrittweise mit der gleichen Aktivierungsenergie wiederholt, wobei die je Reaktionsschritt freigesetzte Wärme von ca. 6 kcal/mol die Zerfallsgeschwindigkeit bis zur Explosion steigern kann.

Eingegangen am 29. März 1983 [Z 324]

CAS-Registry-Nummern:

**1b**: 86471-42-3 / **2**: 86471-43-4; **3**: 86471-44-5; **4**: 86471-45-6; **5**: 86471-46-7;  
**6**: 86471-47-8 / **7**: 86471-48-9; **8**: 86471-49-0.

[1] W. Grimme, E. Schneider, *Angew. Chem.* 89 (1977) 754; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 717.

[2] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* 560 (1948) 1.

[3] R. H. Shapiro, M. J. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5734.

[4] D. J. Bellville, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 718; 104 (1982) 2665.

[5] E. E. Nunn, W. S. Wilson, R. N. Warrener, *Tetrahedron Lett.* 1972, 175.