

## Arbeitsvorschriften

**4b:** 2.71 g (12.5 mmol) Peroxydodecansäure und 1 mL wasserfreies Pyridin in 70 mL wasserfreiem Ether werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit 5.32 g (12.6 mmol) **4a** in 120 mL wasserfreiem Ether versetzt und 3 h bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach Absaugen des Pyridiniumhydrochlorids wird die etherische Lösung gewaschen ( $3 \times 20$  mL  $2\text{ N HCl}$ ,  $3 \times 20$  mL gesättigte  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung,  $3 \times 20$  mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei ca.  $5^{\circ}\text{C}$  wird das Rohprodukt über Kieselgel (mit 5%  $\text{H}_2\text{O}$  desaktiviert; Laufmittel: Ether mit 0.1% Triethylamin) bei  $5^{\circ}\text{C}$  filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei  $0^{\circ}\text{C}$  erhält man 6.63 g (11 mmol, 87%) **4b**. – Photolyse von **4b** bei  $-60^{\circ}\text{C}$ : 2.2 g (3.6 mmol) in 10 mL Ether gelöstes **4b** werden bei  $-60^{\circ}\text{C}$  zu 300 mL Petrolether in einer Umlaufapparatur gegeben. Die entstehende Suspension [9] wird 7.5 h mit einer Hg-Mitteldruck-Lampe (TQ 150, Fa. Hanau) in einem Tauchschaft aus Quarzglas mit Vakuummantel photolysiert. Nach Abziehen des Petrolethers, Aufnehmen des Rohprodukts in 300 mL Ether, Waschen ( $3 \times 30$  mL gesättigte  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung,  $3 \times 20$  mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) und Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  liefert die Flash-Chromatographie (Kieselgel mit 5%  $\text{H}_2\text{O}$  desaktiviert, Ether/Petrolether ( $34\text{--}40^{\circ}\text{C}$ ) = 2/1, v/v) 594 mg (1.2 mmol, 32%) **4c** sowie 41 mg (0.079 mmol, 2%) des C5-Epimers von **4c**.

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten der dargestellten Verbindungen (DCI = direkte chemische Ionisation)

<b>1b</b> , <b>2b</b> : DCI, $\text{NH}_3$ : $m/z = 464$ , 42% ( $\text{MNH}_2^+$ ); $[\alpha]_D^{25} = +45.54$ , $\text{CHCl}_3$ ( $c = 0.993$ ) ( <b>1b</b> ); $[\alpha]_D^{25} = -45.90$ , $\text{CHCl}_3$ ( $c = 1.563$ ) ( <b>2b</b> )
<b>1c</b> , <b>2c</b> : GC-Cl/MS (FFAP, 50m, $200^{\circ}\text{C}$ ), Isobutan: $m/z = 359$ , 100% ( $\text{MH}^+$ ). – Drehwert der durch Verseifung, Umkristallisieren und Veresterung erhaltenen reinen Verbindungen: $[\alpha]_D^{25} = -32.40$ , $\text{CHCl}_3$ ( $c = 1.38$ ) ( <b>1c</b> ); $[\alpha]_D^{25} = +32.29$ , $\text{CHCl}_3$ ( $c = 1.88$ ) ( <b>2c</b> )
<b>3b</b> : DCI, $\text{NH}_3$ : $m/z = 420$ , 100% ( $\text{MNH}_2^+ - \text{CO}_2$ )
<b>3c</b> : GC-Cl/MS (FFAP, 50m, $200^{\circ}\text{C}$ ), Isobutan: $m/z = 359$ , 52% ( $\text{MH}^+$ )
<b>4b</b> : DCI, $\text{NH}_3$ : $m/z = 578$ , 30% ( $\text{MNH}_2^+ - \text{CO}_2$ ); $[\alpha]_D^{25} = +19.65$ , $\text{CHCl}_3$ ( $c = 2.655$ )
<b>4c</b> : GC-Cl/MS, Isobutan: $m/z = 457$ , 100% ( $\text{MH}^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ); $[\alpha]_D^{25} = +7.71$ , $\text{CHCl}_3$ ( $c = 1.82$ )
C5-Epimer von <b>4c</b> : DCI, Isobutan: $m/z = 517$ , 25% ( $\text{MH}^+$ ); $[\alpha]_D^{25} = +30.27$ , $\text{CHCl}_3$ ( $c = 0.985$ )

Eingegangen am 29. Juni,  
ergänzte Fassung am 7. September 1987 [Z 2316]

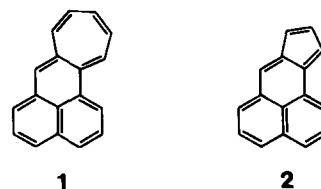
- [1] J. H. P. Utley in N. Weinberg: *Technique of Electroorganic Synthesis Vol. 5, Part I*, Wiley, New York 1974, S. 793.
- [2] M. Feldhues, H. J. Schäfer, *Tetrahedron* **41** (1985) 4195, 4213; *ibid.* **42** (1986) 1285.
- [3] Die entsprechenden Peroxide von  $\alpha$ -Aminosäuren erwiesen sich als ungeeignet. *N*-Boc-, *N*-Trifluoracetyl-, *N*-Acetyl-, *N*-Lauroyl-L-alanin, *N*-Boc- und *N*-p-Tosyl-L-prolin wurden mit DCC und Peroxydodecansäure umgesetzt. Die Diacylperoxide zerfielen jedoch bei der Darstellung, vermutlich auf einem ionischen Weg, in nicht näher charakterisierte, zersetzliche Produkte.
- [4] Das nicht isolierte diacetylierte Anhydrid der *meso*-Weinsäure wurde roh mit Methanol umgesetzt; die Reinigung über Flash-Chromatographie ergab den Halbester als farbloses Öl (67% über zwei Stufen).
- [5] Durch GC/MS konnten 1-Dodecanoyloxyderivate von **1** und **2** ( $\text{R} = \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CO}_2$ ) wahrscheinlich gemacht werden.
- [6] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4395.
- [7] Bei der Photolyse von festen Diacylperoxiden gilt zwar das topochemische Prinzip (Reaktionen im Kristall verlaufen mit einem Minimum an atomarer und molekularer Bewegung, M. D. Cohen, *Angew. Chem.* **87** (1975) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 386) in manchen Fällen nicht (J. M. McBride, B. E. Segmüller, M. D. Hollingsworth, D. E. Mills, B. A. Weber, *Science (Washington)* **234** (1986) 830), doch weist die weitgehende Retention bei  $-60^{\circ}\text{C}$  auf eine eingeschränkte Rotation um die C1–C2-Bindung in den Radikalen **1–4** ( $\text{R} = \text{O}$ ) hin. Die Diastereoselektivität der Kupplung läßt sich nicht durch ein Gleichgewicht zwischen diastereomeren Radikalen erklären, weil sonst aus **1b** und **3b** sowie **2b** und **3b** die gleichen Produkte oder Produktgemische entstehen sollten. Auch die Aktivierungsenergien zur Erreichung der diastereomeren Übergangszustände dürften sich nicht ausreichend unterscheiden, weil die praktisch keine Aktivierungsenergie erfordernde Kombination zu frühen Übergangszuständen führt.
- [8] Ein anderes Beispiel einer diastereoselektiven radikalischen Kupplung wurde schon früh beschrieben: P. D. Bartlett, J. M. McBride, *Pure Appl. Chem.* **15** (1967) 89.
- [9] Kristallines **4b** (Pulveraufnahme bei  $-58^{\circ}\text{C}$ ), suspendiert in Petrolether, führt zur gleichen Diastereoselektivität und zu vergleichbaren Ausbeuten. **1b–3b** wurden als Feststoffe in Petrolether suspendiert und dann photolysiert.

## Cyclohepta[a]phenalen, ein starker Elektronendonator mit nichtalternierendem $\pi$ -Elektronensystem\*\*

Von Yoshikazu Sugihara, Hiromasa Yamamoto, Kenji Mizoue und Ichiro Murata\*

Professor Klaus Hafner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die beiden nichtalternierenden Kohlenwasserstoffe Cyclohepta[a]phenalen **1** und Cyclopenta[a]phenalen **2**<sup>[1]</sup> leiten sich von Azulen durch Ersatz von jeweils einem der beiden Ringe durch Phenalen ab; **1** und **2** sind als *Reids* Kohlenwasserstoffe bekannt, da *Reid* als erster vorschlug<sup>[2]</sup>, daß es sich hierbei um neue, azulenartige, polare aromatische Verbindungen handeln könnte<sup>[3]</sup>. Nach HMO-Rechnungen<sup>[4]</sup> war vorhergesagt worden, daß beide Verbindungen aromatisch seien<sup>[5]</sup>, wobei **1** ein energetisch hochliegendes HOMO (+0.1055 $\beta$ ) und **2** ein niedrigliegendes LUMO (–0.1154 $\beta$ ) haben sollte<sup>[4b]</sup>.



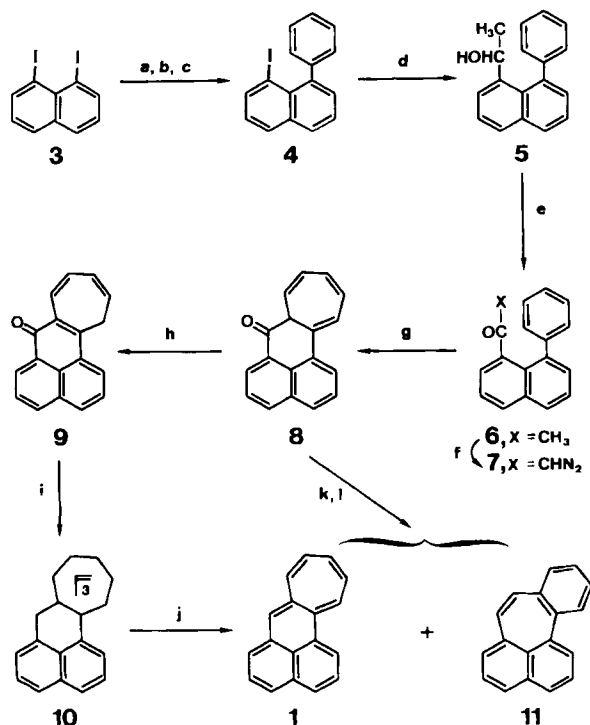
Während über einige Derivate von **2** berichtet wurde<sup>[1,6]</sup>, sind weder die Stammverbindung **1** noch Derivate davon bekannt<sup>[7]</sup>. Wir beschreiben hier nun die Synthese von **1** und einige seiner Eigenschaften, die diesen Kohlenwasserstoff als starken Elektronendonator ausweisen.

Der Schlüsselschritt der Synthese (Schema 1) ist eine Benzol-Ringerweiterung durch intramolekulare Ketocarben-Addition (**7**  $\rightarrow$  **8**), wie sie analog von Scott et al. für eine Azulen-Synthese verwendet wurde<sup>[8]</sup>. 1-Acetyl-8-phenylnaphthalin **6**, das via **4** und **5** leicht aus 1,8-Diiodnaphthalin **3** hergestellt werden kann<sup>[9]</sup>, wurde durch Diazogruppen-Transfer<sup>[10]</sup> mit  $\text{TosN}_3$  zum Diazoketon **7** umgesetzt. Dieses ergab das ringerweiterte Keton **8** durch Behandlung mit einer katalytischen Menge  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ <sup>[11]</sup> in Benzol in 89% Ausbeute. Zwar konnte **8** durch Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  und anschließende Wasserabspaltung in **1** umgewandelt werden, doch entstanden dabei beträchtliche Anteile an Benzo[4,5]cyclohepta[1,2,3-*d,e*]naphthalin **11**<sup>[12]</sup> (Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 5). Um die mühsame Reinigung von **1** zu vermeiden, isomerisierten wir das Keton **8** zum Phenalenon **9**, das mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBALH) zum Kohlenwasserstoffgemisch **10** reduziert wurde. Dies wurde nicht getrennt, sondern direkt mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon (DDQ) zu **1** oxidiert, das nun durch Filtration über basisches Kieselgel (Eluens: Hexan) und Umkristallisation aus Benzol/Hexan (1/4) leicht gereinigt werden konnte<sup>[13]</sup>. **1** bildet dunkelgrüne Nadeln ( $\text{Fp} = 60.5^{\circ}\text{C}$  (Zers.)) und ist ziemlich luftempfindlich<sup>[14]</sup>, kann jedoch unter Stickstoff bei  $0^{\circ}\text{C}$  gelagert werden.

Das UV/VIS-Spektrum von **1** zeigt eine langwellige Absorption bei ca. 850 nm. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale (Abb. 1) sind in Einklang mit der Struktur und bieten Einblicke in die Bindungsverhältnisse dieses neuen Kohlenwasser-

\* Prof. Dr. I. Murata, Dr. Y. Sugihara, H. Yamamoto, K. Mizoue  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

\*\* Diese Arbeit wurde durch ein „Grant-in-aid for Special Project Research“ (60129030) des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.



Schema 1. Synthese von 1. a) 1 Äquiv.  $n\text{BuLi}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 2,0 Äquiv. Cyclohexanon,  $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemp.}$ , 2 h (85%); b) katalytische Menge  $\text{TosOH}$  in Benzol, 0,5 h Rückfluß (72%); c) 2,1 Äquiv. DDQ in Toluol, 1 h Rückfluß (91%); d) 1,2 Äquiv.  $n\text{BuLi}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 1,2 Äquiv.  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemp.}$ , 1,5 h (83%); e) 3,4 Äquiv. Pyridiniumchlorochromat in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 4 h (80%); f) 4,0 Äquiv. Lithiumdiisopropylamid in THF, 3,0 Äquiv.  $\text{TosN}_3$ ,  $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemp.}$ , 4 h (80%); g) katalytische Mengen  $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$  in Benzol, Raumtemp. 0,5 h (89%); h)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Benzol}$  (64%); i) 5,0 Äquiv. DIBAH in Benzol,  $0^\circ\text{C}$ , 2 h (42%); j) 1,0 Äquiv. DDQ in Hexan/Benzol (1/8),  $0^\circ\text{C}$ , 1 h (31%); k) 2,9 Äquiv.  $\text{NaBH}_4$  in Benzol/MeOH (1/1), Raumtemp., 1 h (97%); l) 9,7 Äquiv.  $\text{KORBu}$ , 4,5 Äquiv.  $\text{MeSO}_2\text{Cl}$  in THF,  $-20^\circ\text{C}$ , 3 h (6%).

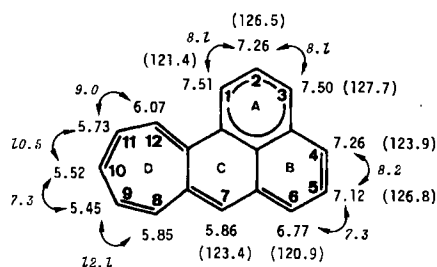


Abb. 1.  $^1\text{H}$ - ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz, vollständig) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, ausgewählt, in Klammern) von 1. Chemische Verschiebungen in  $\delta$ -Werten (relativ zu TMS);  $J$  in Hz.

stoffs, bei dem es sich auf den ersten Blick um ein gestörtes Heptafulven/Naphthalin-System handelt. Im Vergleich zu den  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen von Naphthalin ( $\delta = 7.46$  und  $7.81$ ) sind die Signale von 4-, 5- und 6-H (Ring B) hochfeldverschoben ( $\delta = 6.77\text{--}7.26$ ), wobei das von 6-H schon im Olefin-Bereich liegt. Die chemischen Verschiebungen der Ring-A-Protonen sind hingegen im normalen Aren-Bereich. Die vicinalen Kopplungskonstanten in Ring B,  $J_{4,5}$  und  $J_{5,6}$ , differieren um  $0.9$  Hz, während  $J_{1,2}$  und  $J_{2,3}$  in Ring A gleich sind; dies spricht für eine Bindungsalternanz lediglich in Ring B. Was den Siebenring D angeht, so ähneln sowohl die chemischen Verschiebungen ( $\delta = 5.45\text{--}6.07$ ) als auch die vicinalen Kopplungskonstanten ( $J = 7.3\text{--}12.1$  Hz) den entsprechenden Daten von 8,8-Diphenylheptafulven ( $\delta = 5.42\text{--}6.10$ ,  $J = 7.3\text{--}12.2$  Hz)<sup>[15]</sup> wesentlich mehr als denen von unsubstituiertem Heptafulven<sup>[16]</sup> und Deri-

vaten mit elektronenziehenden Substituenten an C-8<sup>[17]</sup>. Diese Befunde sprechen dafür, 1 als Kombination eines doppelt vinyloggen Heptafulvens und eines Benzolrings zu betrachten (Abb. 1), was auch durch die <sup>13</sup>C-NMR-Daten (Tabelle 1) gestützt wird<sup>[18]</sup>.

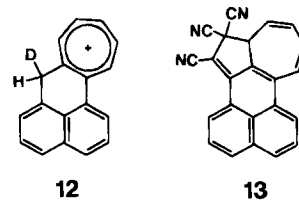
Tabelle 1. Spektroskopische Daten von 1, 12 und 13.

1: FD-MS:  $m/z$  228 ( $M^+$ ); UV (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  (lg $\epsilon$ ) = 252 (4.46), 298 (3.96), 327 (3.93), 383 (sh, 3.75), 402 (sh, 3.81), 431 (sh, 3.92), 447 (3.93), 602 (3.16) nm, bis 850 nm auslaufend; 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 7.51 (d, 1H,  $J$  = 8.1 Hz, H-1 oder -3), 7.50 (d, 1H,  $J$  = 8.1 Hz, H-3 oder -1), 7.26 (d, 1H,  $J$  = 8.2 Hz, H-4), 7.26 (t, 1H,  $J$  = 8.1 Hz, H-2), 7.12 (dd, 1H,  $J$  = 8.2, 7.3 Hz, H-5), 6.77 (d, 1H,  $J$  = 7.3 Hz, H-6), 6.07 (d, 1H,  $J$  = 9.0 Hz, H-12), 5.86 (s, 1H, H-7), 5.85 (d, 1H,  $J$  = 12.1 Hz, H-8), 5.73 (dd, 1H,  $J$  = 10.5, 9.0, 1.3 Hz, H-11), 5.52 (dd, 1H,  $J$  = 10.5, 7.3 Hz, H-10), 5.45 (ddd, 1H,  $J$  = 12.1, 7.3, 1.3 Hz, H-9); 100-MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 140.5, 132.6, 131.3, 128.8, 127.7 (Siebenring), 127.7 (C-1), 126.8 (C-5), 126.5 (C-2), 123.9 (C-4), 123.4 (C-7), 121.4 (C-1), 120.9 (C-6), 141.6, 139.8, 134.4, 134.1, 134.0, 131.7 (quartäre C-Atome)

12: 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ ):  $\delta$ =9.40 (d, 1 H,  $J$ =9.2 Hz, H-12), 8.70 (d, 1 H,  $J$ =9.3 Hz, H-8), 8.63 (t-artig, 1 H, H-11), 8.52-8.44 (m, 2 H, H-9, -10), 8.40 (d, 1 H,  $J$ =7.2 Hz, H-1), 8.14 (d, 1 H,  $J$ =8.3 Hz, H-3), 7.75 (d, 1 H,  $J$ =8.3 Hz, H-4), 7.63 (dd, 1 H,  $J$ =8.3, 7.2 Hz, H-2), 7.53 (dd, 1 H,  $J$ =8.3, 6.4 Hz, H-5), 7.44 (d, 1 H,  $J$ =6.4 Hz, H-6), 5.00 (bs, 1 H).

**13:** Orange Prismen, Fp=210–212°C; MS:  $m/z$  329 ( $M^+$ , 100%), 303 ( $M^+ - CN$ , 28%), 302 ( $M^+ - HCN$ , 10%); IR (KBr): 2190  $cm^{-1}$ ;  $UV/VIS$  ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 247 (sh, 4.17), 272 (4.36), 291 (sh, 3.90), 337 (3.99), 462 (4.28); 100-MHz- $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 8.98 (dd, 1 H,  $J$  = 1.0, 7.5 Hz), 8.30–7.35 (m, 6 H), 6.91 (dd, 1 H,  $J$  = 5.6, 12.1 Hz), 6.40 (dd, 1 H,  $J$  = 2.1, 5.6, 10.1 Hz), 6.08 (dd, 1 H,  $J$  = 3.9, 10.1 Hz), 4.06 (dd, 1 H,  $J$  = 3.9, 2.1 Hz)

In [D<sub>3</sub>]Trifluoressigsäure wird **1** an C-7 „protoniert“, wodurch die konjugierte Säure **12** entsteht. **1** ist ein starker Elektronendonator; cyclovoltammetrisch<sup>[19]</sup> konnten drei Oxidationsstufen bei 0.39, 0.74 und 1.08 V (gegen SCE) nachgewiesen werden<sup>[20]</sup>. Das erste Oxidationspotential ist deutlich negativer als das von Naphthacen (0.77 V), einem Isomer mit alternierendem Elektronensystem<sup>[21]</sup>, und ähnelt dem von Tetrathiafulvalen (0.34 V)<sup>[22]</sup>. Der geringe Abstand zwischen  $E_1^{\text{ox}}$  und  $E_2^{\text{ox}}$  spricht für eine geringe Coulomb-Abstoßung im Dikation<sup>[7]</sup>. **1** reagiert mit Tetracyanethylen (TCNE) unter Einelektronen-Transfer<sup>[23]</sup> zu dem [8 + 2]-Cycloaddukt **13**<sup>[13]</sup> (Ausbeute 21%).



Unsere Untersuchungen erbrachten Einblick in die Bindungsverhältnisse eines neuen *peri*-anellierten, nichtalterierenden Kohlenwasserstoffs und zeigten einen Weg zur Konstruktion neuer Kohlenwasserstoffe mit starken Elektronendonoreigenschaften.

Eingegangen am 19. Mai,  
ergänzte Fassung am 12. August 1987 [Z 2247]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] Methoxy-Derivat von 2: Y. Sugihara, H. Fujita, I. Murata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1130.
- [2] a) D. H. Reid, *Angew. Chem.* 67 (1955) 761; b) I. M. Aitken, D. H. Reid, *J. Chem. Soc.* 1956, 3487; c) D. H. Reid, *Tetrahedron* 3 (1958) 339; d) *Spec. Publ. Chem. Soc.* 12 (1958) 69.
- [3] Die nach der  $\pi$ -SCF-Kraftfeldmethode berechneten Dipolmomente von 1 und 2 betragen 1.340 bzw. 1.345 D; siehe H. J. Lindner, *Tetrahedron*

- 30 (1974) 1127; Programm PIMM 82. Wir danken Prof. H. J. Lindner, Darmstadt, für diese Rechnungen.
- [4] a) R. Zahradnik, J. Michl, J. Koutecký, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 29 (1964) 1932; b) R. Zahradnik, J. Michl, *ibid.* 30 (1965) 520; c) R. Zahradnik, *Angew. Chem.* 77 (1965) 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 1039.
- [5] a) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* 36 (1971) 3418; b) J. P. Gastmans, D. F. Gastmans, M. H. Mendes Ferraz, *Tetrahedron* 33 (1977) 2205; c) J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 2689; d) P. Yang, *Fenzi Kexue Yu Huaxue Yanjiu* 3 (1983) 25.
- [6] Benzoanellierte Derivate: a) J. Ipaktschi, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4403; b) R. H. Mitchell, F. Sondheimer, *ibid.* 1968, 2873; c) E. Müller, J. Heiss, M. Sauerbier, D. Streichfuss, R. Thomas, *ibid.* 1968, 1195; d) R. R. Houlston, W. Kemp, *ibid.* 1968, 4093; Naphthoanellierte Derivate: W. Kemp, I. T. Storie, C. D. Tulloch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1980, 2812.
- [7] 6,12-Dihydroxycyclohepta[a]phenalen-Dikation: S. Kuroda, Y. Fukuyama, T. Tsuchida, E. Tanaka, S. Hirooka, *Angew. Chem.* 97 (1985) 770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 757.
- [8] L. T. Scott, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 882; L. T. Scott, M. A. Minton, M. A. Kirms, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6311; L. T. Scott, W. R. Brunsvold, M. A. Kirms, I. Erden, *Angew. Chem.* 93 (1981) 282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 274.
- [9] H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 1003.
- [10] M. Regitz, *Synthesis* 1972, 351.
- [11] A. J. Anciaux, A. Demonceau, A. F. Noels, A. J. Hubert, R. Warin, P. Teyssié, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 873.
- [12] J. F. Muller, D. Cagniant, P. Cagniant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 4364; J. T. Craig, M. A. Pitt, K. W. Wan, A. D. Woolhouse, *Aust. J. Chem.* 25 (1972) 837; R. M. Pagni, M. Burnett, A. C. Hazell, *Tetrahedron Lett.* 1977, 163.
- [13] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysenwerte und passende spektroskopische Daten.
- [14] Es wurde darauf hingewiesen, daß „the systems in which the phenalene moiety has to accept a partial negative charge are very sensitive to oxidation“: H. Prinzbach, *Pure Appl. Chem.* 28 (1971) 281.
- [15] K. Komatsu, M. Fujimori, K. Okamoto, *Tetrahedron* 33 (1977) 2791.
- [16] W. von E. Doering, D. W. Wiley, *Tetrahedron* 11 (1960) 183; M. Neuenchwander, W. K. Schenk, *Chimia* 26 (1972) 194.
- [17] T. Nozoe, T. Mukai, K. Osaka, N. Shishido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 34 (1961) 1384; D. J. Bertelli, T. G. Andrew, Jr., P. O. Crews, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5286; M. Oda, Y. Kitahara, *Chem. Commun.* 1969, 352.
- [18] Diese Schlußfolgerung wird auch durch die Ergebnisse von Berechnungen gestützt, nach denen negative Partialladungen vor allem an C-4 ( $q = 1.029$ ), C-6 (1.032) und C-7 (1.062) lokalisiert sind – in Einklang mit den entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen.
- [19] Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei  $-50^\circ\text{C}$  und mit  $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  (0.1 M) als Leitsalz durchgeführt; Arbeitselektrode: Pt, Referenzelektrode: SCE. Die Peakabstände bei der 1., 2. und 3. Oxidationsstufe betragen 50, 110 bzw. 170 mV.
- [20] Die Beobachtung einer dritten Oxidationsstufe bei 1.08 V (irreversibel) könnte auf die Assoziation der Radikalkationen  $\text{I}^{\bullet+}$  unter Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes zurückzuführen sein, der dann schwerer zu oxidieren sein sollte als  $\text{I}^{\bullet+}$ . Siehe M. Baier, J. Daub, A. Hasenhündl, A. Merz, K. M. Rapp, *Angew. Chem.* 93 (1981) 196; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 198.
- [21] E. S. Pysh, N. C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2124.
- [22] D. C. Green, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1476.
- [23] Wenn Benzollösungen von 1 und TCNE unter Vakuum zusammengegeben werden, sind starke ESR-Signale zu beobachten.

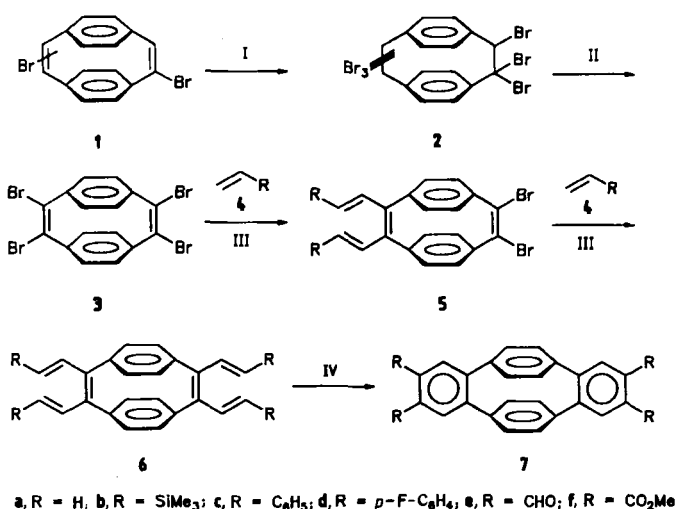
## Ein einfacher, allgemeiner Zugang zu brückenanellierten [2.2]Paracyclophandienen\*\*

Von Oliver Reiser, Stefan Reichow und Armin de Meijere\*  
Professor Klaus Hafner und Professor Emanuel Vogel  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Das an beiden Brücken benzoanellierte [2.2]Paracyclophandien 7a<sup>[1]</sup> weist mit seinen beiden starr orthogonal

angeordneten Biphenyleinheiten nicht nur ungewöhnliche Strukturmerkmale auf, sondern läßt auch interessante chemische und physikalische Eigenschaften erwarten. Allerdings entstand bei der kürzlich mitgeteilten Synthese<sup>[2]</sup> 7a in so mäßiger Ausbeute, daß eine breitere Untersuchung seines chemischen Verhaltens kaum möglich war<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier über erste Erfolge mit einem Synthesepplan, nach dem nicht nur die Stammverbindung 7a, sondern eine ganze Serie brückenanellierter [2.2]Paracyclophandiene mit wenig Aufwand erhalten werden kann.

Aus dem Gemisch der 1,1,9,9- und 1,1,10,10-Tetrabrom[2.2]paracyclophane<sup>[4,5]</sup> sind durch Dehydrobromierung mit Kalium-*tert*-butylalkoholat (*t*BuOK) in *tert*-Butylmethylether (MTBE) die 1,9- und 1,10-Dibromdiene 1 gut zugänglich<sup>[5]</sup>. Addition von Brom in geringem Überschuß (2.1 Äquiv.) ergab ein Gemisch der Hexabromide 2<sup>[6]</sup> (71% Ausbeute), die bei der erneuten Dehydrobromierung (*t*BuOK, MTBE) glatt (56%) das 1,2,9,10-Tetrabrom[2.2]paracyclophandien 3 lieferten (Schema 1). Palladiumkataly-



Schema 1. I: Br<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, Δ; II: *t*BuOK, MTBE, 20°C. III (außer für a, b und 3): Pd(OAc)<sub>2</sub>, Bu<sub>4</sub>NBr, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Dimethylformamid (DMF). IV: Pd/C (+ O<sub>2</sub>) oder S, Xylol, Δ.

siert nach dem Muster der Heck-Reaktion<sup>[7]</sup> in der Modifikation von T. Jeffery<sup>[8]</sup> ließen sich die vier Vinyl-Bromatome in 3 bequem gegen eine Reihe von Alkenylsubstituenten austauschen (siehe Tabelle 1). Während die Kuppelung mit Styrol 4c, *p*-Fluorstyrol 4d und Acrylsäuremethylester 4f mit Kaliumcarbonat als Base in guten Ausbeuten ablief, erwies sich für die Umsetzung mit Trimethylvinylsilan 4b und dem leicht polymerisierenden Acrolein 4e Natriumhydrogencarbonat als besser geeignet. Trotzdem wurden unter den Reaktionsbedingungen (DMF, Bu<sub>4</sub>NBr, NaHCO<sub>3</sub>, Pd(OAc)<sub>2</sub>, 40°C) die vinylischen Silylgruppen in 6b und wahrscheinlich auch schon in 4b zu einem erheblichen Teil abgespalten. Das dabei hauptsächlich gebildete Tetravinylderivat 6a ließ sich auch direkt – allerdings in schlechterer Ausbeute – durch Umsetzung von 3 mit Ethylen unter 5 bar Überdruck in einem Glasautoklaven gewinnen.

Bekanntlich läuft die Heck-Kuppelung besonders gut mit acceptorsubstituierten Olefinen ab<sup>[7,9]</sup>. Darauf dürfte auch zurückzuführen sein, daß bei der schrittweisen Alkenylierung von 3 überwiegend die 1,2-Dialkenylderivate 5 als Zwischenstufe auftreten: Bei einer vorzeitig abgebrochenen Umsetzung mit Styrol 4c wurde nach Cyclisierung und Aromatisierung (siehe unten) ausschließlich das vicinale Dibromid 8 isoliert.

[\*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. O. Reiser, S. Reichow  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie von den Firmen Hoechst AG, BASF AG, Hüls AG und E. Merck GmbH (Sachspenden) gefördert. O. R. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium. Für die Aufnahme der UV-Spektren von 7c und 9 danken wir Prof. Dr. W. Lütke, Göttingen.