

Arbeitsvorschriften

4b: 2.71 g (12.5 mmol) Peroxydodecansäure und 1 mL wasserfreies Pyridin in 70 mL wasserfreiem Ether werden bei -30°C tropfenweise mit 5.32 g (12.6 mmol) 4a in 120 mL wasserfreiem Ether versetzt und 3 h bei -30°C gerührt. Nach Absaugen des Pyridiniumhydrochlorids wird die etherische Lösung gewaschen (3 \times 20 mL 2 N HCl, 3 \times 20 mL gesättigte NaHCO_3 -Lösung, 3 \times 20 mL H_2O) und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei ca. 5°C wird das Rohprodukt über Kieselgel (mit 5% H_2O deaktiviert; Laufmittel: Ether mit 0.1% Triethylamin) bei 5°C filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 0°C erhält man 6.63 g (11 mmol, 87%) 4b. – Photolyse von 4b bei -60°C : 2.2 g (3.6 mmol) in 10 mL Ether gelöstes 4b werden bei -60°C zu 300 mL Petrolether in einer Umlaufapparatur gegeben. Die entstehende Suspension [9] wird 7.5 h mit einer Hg-Miteldruck-Lampe (TQ 150, Fa. Hanau) in einem Tauchschatz aus Quarzglas mit Vakuummantel photolysiert. Nach Abziehen des Petrolethers, Aufnehmen des Rohprodukts in 300 mL Ether, Waschen (3 \times 30 mL gesättigte NaHCO_3 -Lösung, 3 \times 20 mL H_2O) und Trocknen über Na_2SO_4 liefert die Flash-Chromatographie (Kieselgel mit 5% H_2O deaktiviert, Ether/Petrolether ($34-40^{\circ}\text{C}$) = 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)

1b, 2b: DCI, NH_3 : $m/z = 464$, 42% (MNH_4^+); $[\alpha]_D^{25} = +45.54$, CHCl_3 ($c = 0.993$) (1b); $[\alpha]_D^{25} = -45.90$, CHCl_3 ($c = 1.563$) (2b)
1c, 2c: GC-Cl/MS (FFAP, 50m, 200°C), Isobutan: $m/z = 359$, 100% (MH^+). – Drehwert der durch Verseifung, Umkristallisieren und Veresterung erhaltenen reinen Verbindungen: $[\alpha]_D^{25} = -32.40$, CHCl_3 ($c = 1.38$) (1c); $[\alpha]_D^{25} = +32.29$, CHCl_3 ($c = 1.88$) (2c)
3b: DCI, NH_3 : $m/z = 420$, 100% ($\text{MNH}_4^+ - \text{CO}_2$)
3c: GC-Cl/MS (FFAP, 50m, 200°C), Isobutan: $m/z = 359$, 52% (MH^+)
4b: DCI, NH_3 : $m/z = 578$, 30% ($\text{MNH}_4^+ - \text{CO}_2$); $[\alpha]_D^{25} = +19.65$, CHCl_3 ($c = 2.655$)
4c: GC-Cl/MS, Isobutan: $m/z = 457$, 100% ($\text{MH}^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$); $[\alpha]_D^{25} = +7.71$, CHCl_3 ($c = 1.82$)
C5-Epimer von 4c: DCI, Isobutan: $m/z = 517$, 25% (MH^+); $[\alpha]_D^{25} = +30.27$, CHCl_3 ($c = 0.985$)

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

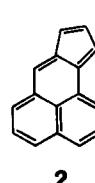
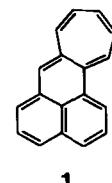
- [1] J. H. P. Utley in N. Weinberg: *Technique of Electroorganic Synthesis Vol. 5, Part 1*, Wiley, New York 1974, S. 793.
- [2] M. Feldhues, H. J. Schäfer, *Tetrahedron* 41 (1985) 4195, 4213; *ibid.* 42 (1986) 1285.
- [3] Die entsprechenden Peroxide von α -Aminosäuren erwiesen sich als ungeeignet. *N*-Boc-, *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 einen ionischen Weg, in nicht näher charakterisierte, zersetzbare 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-Dodecanoxylderivate 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°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 erfordern 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°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 π -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^[1] 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^[2], daß es sich hierbei um neue, azulenartige, polare aromatische Verbindungen handeln könnte^[3]. Nach HMO-Rechnungen^[4] war vorhergesagt worden, daß beide Verbindungen aromatisch seien^[5], wobei 1 ein energetisch hochliegendes HOMO (+0.1055 β) und 2 ein niedrigliegendes LUMO (-0.1154 β) haben sollte^[4b].



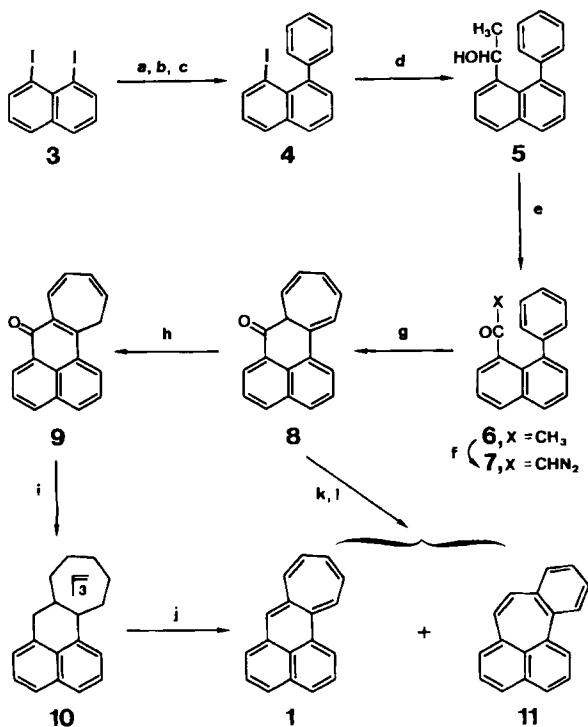
Während über einige Derivate von 2 berichtet wurde^[1, 6], sind weder die Stammverbindung 1 noch Derivate davon bekannt^[7]. Wir beschreiben hier nun die Synthese von 1 und einige seiner Eigenschaften, die diesen Kohlenwasserstoff als starken Elektronendonator ausweisen.

Der Schlüsselschritt der Synthese (Schema 1) ist eine Benzol-Ringerweiterung durch intramolekulare Ketocarbonyl-Addition (7 \rightarrow 8), wie sie analog von *Scott* et al. für eine Azulen-Synthese verwendet wurde^[8]. 1-Acetyl-8-phenylnaphthalin 6, das via 4 und 5 leicht aus 1,8-Diiodnaphthalin 3 hergestellt werden kann^[9], wurde durch Diazogruppen-Transfer^[10] mit TosN_3 zum Diazoketon 7 umgesetzt. Dieses ergab das ringerweiterte Keton 8 durch Behandlung mit einer katalytischen Menge $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ ^[11] in Benzol in 89% Ausbeute. Zwar konnte 8 durch Reduktion mit 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^[12] (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 (DIBAH) 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^[13]. 1 bildet dunkelgrüne Nadeln ($\text{Fp} = 60.5^{\circ}\text{C}$ (Zers.)) und ist ziemlich lufteinfließlich^[14], kann jedoch unter Stickstoff bei 0°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 BuLi in Et_2O , 2.0 Äquiv. Cyclohexanon, $-78^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemp., 2 h (85%); b) katalytische Menge TosOH in Benzol, 0.5 h Rückfluß (72%); c) 2.1 Äquiv. DDQ in Toluol, 1 h Rückfluß (91%); d) 1.2 Äquiv. n BuLi in Et_2O , 1.2 Äquiv. CH_3CHO , $-78^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemp., 1.5 h (83%); e) 3.4 Äquiv. Pyridiniumchlorochromat in CH_2Cl_2 , 0°C , 4 h (80%); f) 4.0 Äquiv. Lithiumdiisopropylamid in THF , 3.0 Äquiv. TosN_3 , $-78^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemp., 4 h (80%); g) katalytische Mengen $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ in Benzol, Raumtemp. 0.5 h (89%); h) Al_2O_3 mit CH_2Cl_2 /Benzol (64%); i) 5.0 Äquiv. DIBAH in Benzol, 0°C , 2 h (42%); j) 1.0 Äquiv. DDQ in Hexan/Benzol (1/8), 0°C , 1 h (31%); k) 2.9 Äquiv. NaBH_4 in Benzol/ MeOH (1/1), Raumtemp., 1 h (97%); l) 9.7 Äquiv. KOrBu , 4.5 Äquiv. MeSO_2Cl in THF , -20°C , 3 h (6%).

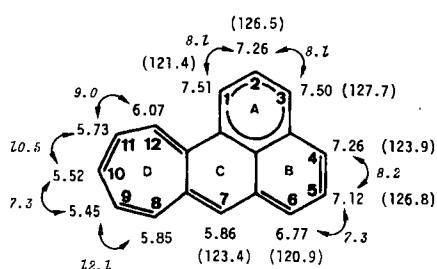


Abb. 1. ^1H - (CDCl_3 , 400 MHz, vollständig) und ^{13}C -NMR-Daten (CDCl_3 , 100 MHz, ausgewählt, in Klammern) von 1. Chemische Verschiebungen in δ -Werten (relativ zu TMS); J in Hz.

stoff, bei dem es sich auf den ersten Blick um ein gestörtes Heptafulven/Naphthalin-System handelt. Im Vergleich zu den ¹H-NMR-Signalen von Naphthalin ($\delta = 7.46$ und 7.81) sind die Signale von 4-, 5- und 6-H (Ring B) hochfeldverschoben ($\delta = 6.77$ – 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 ($\delta = 5.45$ – 6.07) als auch die vicinalen Kopplungskonstanten ($J = 7.3$ – 12.1 Hz) den entsprechenden Daten von 8,8-Diphenylheptafulven ($\delta = 5.42$ – 6.10 , $J = 7.3$ – 12.2 Hz)^[15] wesentlich mehr als denen von unsubstituiertem Heptafulven^[16] und Deri-

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

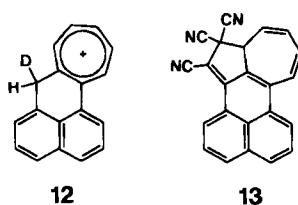
Tabelle 1. Spektroskopische Daten von 1, 12 und 13.

1: FD-MS: m/z 228 (M^+); UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}}(\lg e) = 252$ (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- $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.51$ (d, 1 H, $J = 8.1$ Hz, H-1 oder -3), 7.50 (d, 1 H, $J = 8.1$ Hz, H-3 oder -1), 7.26 (d, 1 H, $J = 8.2$ Hz, H-4), 7.26 (t, 1 H, $J = 8.1$ Hz, H-2), 7.12 (dd, 1 H, $J = 8.2$, 7.3 Hz, H-5), 6.77 (d, 1 H, $J = 7.3$ Hz, H-6), 6.07 (d, 1 H, $J = 9.0$ Hz, H-12), 5.86 (s, 1 H, H-7), 5.85 (d, 1 H, $J = 12.1$ Hz, H-8), 5.73 (ddd, 1 H, $J = 10.5$, 9.0, 1.3 Hz, H-11), 5.52 (dd, 1 H, $J = 10.5$, 7.3 Hz, H-10), 5.45 (ddd, 1 H, $J = 12.1$, 7.3, 1.3 Hz, H-9); 100-MHz- $^{13}\text{C-NMR}$ (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 $^1\text{H-NMR}$ (CF_3COOD): δ = 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, $F_p = 210\text{--}212^\circ\text{C}$; MS: m/z 329 (M^+ , 100%), 303 ($M^+ - \text{CN}$, 28%), 302 ($M^+ - \text{HCN}$, 10%); IR (KBr): 2190 cm^{-1} ; UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\lg\epsilon) = 247$ (sh, 4.17), 272 (4.36), 291 (sh, 3.90), 337 (3.99), 462 (4.28); 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 8.98$ (dd, 1H, $J = 1.0, 7.5\text{ Hz}$), 8.30–7.35 (m, 6H), 6.91 (dd, 1H, $J = 5.6, 12.1\text{ Hz}$), 6.40 (ddd, 1H, $J = 2.1, 5.6, 10.1\text{ Hz}$), 6.08 (dd, 1H, $J = 3.9, 10.1\text{ Hz}$), 4.06 (dd, 1H, $J = 3.9, 2.1\text{ Hz}$)

In $[D_1]$ Trifluoressigsäure wird **1** an C-7 „protoniert“, wodurch die konjuguierte Säure **12** entsteht. **1** ist ein starker Elektronendonator; cyclovoltammetrisch^[19] konnten drei Oxidationsstufen bei 0.39, 0.74 und 1.08 V (gegen SCE) nachgewiesen werden^[20]. Das erste Oxidationspotential ist deutlich negativer als das von Naphthalen (0.77 V), einem Isomer mit alternierendem Elektronensystem^[21], und ähnelt dem von Tetrathiafulvalen (0.34 V)^[22]. Der geringe Abstand zwischen E_1^{ox} und E_2^{ox} spricht für eine geringe Coulomb-Abstoßung im Dikation^[7]. **1** reagiert mit Tetracyanethylen (TCNE) unter Einelektronen-Transfer^[23] zu dem $[8+2]$ -Cycloaddukt **13**^[13] (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 Elektronendonator-Eigenschaften.

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 π -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. Zahradník, J. Michl, J. Koutecký, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 29 (1964) 1932; b) R. Zahradník, J. Michl, *ibid.* 30 (1965) 520; c) R. Zahradník, *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 Xue Yu Huaxue Yanjiu* 3 (1983) 25.
- [6] Benzoanellierte Derivate: a) J. Ipatsch, 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. Houltson, 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-Dihydroxyhepta[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. Kirks, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6311; L. T. Scott, W. R. Brunsold, M. A. Kirks, 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. Teissié, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 873.
- [12] J. F. Müller, 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. Neunschwander, 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 Schlüssefolgerung 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}C -chemischen Verschiebungen.
- [19] Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in CH_3CN bei -50°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 $1^{\bullet\bullet}$ unter Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes zurückzuführen sein, der dann schwerer zu oxidierten sein sollte als $1^{\bullet\bullet}$. 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. Pysk, 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

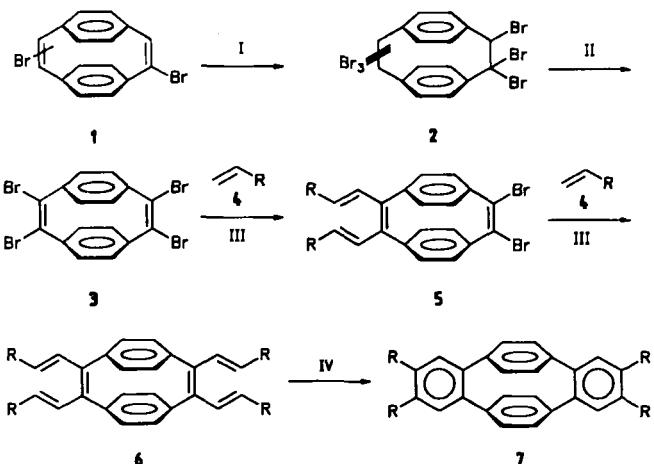
Das an beiden Brücken benzoanellierte [2.2]Paracyclophandien 7a^[1] weist mit seinen beiden starr orthogonal

[*] 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.

angeordneten Biphenyleinheiten nicht nur ungewöhnliche Strukturmerkmale auf, sondern läßt auch interessante chemische und physikalische Eigenschaften erwarten. Allerdings entstand bei der kürzlich mitgeteilten Synthese^[2] 7a in so mäßiger Ausbeute, daß eine breitere Untersuchung seines chemischen Verhaltens kaum möglich war^[3]. Wir berichten hier über erste Erfolge mit einem Syntheseplan, nach dem nicht nur die Stammverbindung 7a, sondern eine ganze Serie brückenanellierte [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^[4,5] sind durch Dehydrobromierung mit Kalium-*tert*-butylalkoholat (*t*BuOK) in *tert*-Butylmethylether (MTBE) die 1,9- und 1,10-Dibromdiene 1 gut zugänglich^[5]. Addition von Brom in geringem Überschuß (2.1 Äquiv.) ergab ein Gemisch der Hexabromide 2^[6] (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: $\text{Br}_2, \text{CHCl}_3, \Delta$. II: *t*BuOK, MTBE, 20°C . III (außer für a, b und 3): $\text{Pd}(\text{OAc})_2, \text{Bu}_4\text{NBr}, \text{K}_2\text{CO}_3$, Dimethylformamid (DMF). IV: $\text{Pd/C} + \text{O}_2$ oder S, Xylool, Δ .

siert nach dem Muster der Heck-Reaktion^[7] in der Modifikation von *T. Jeffery*^[8] ließen sich die vier Vinyl-Bromatome in 3 bequem gegen eine Reihe von Alkenylsubstituenten austauschen (siehe Tabelle 1). Während die Kupplung mit Styrol 4c, *p*-Fluorstyrol 4d und Acrylsäuremethylester 4f mit Kaliumcarbonat als Base in guten Ausbeuten abließ, 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_4NBr , NaHCO_3 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 40°C) die vinylischen Silylgruppen in 6b und wahrscheinlich auch schon in 4b zu einem erheblichen Teil abgespalten. Das dabei hauptsächlich gebildete Tetravinyllderivat 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-Kupplung besonders gut mit acceptorsubstituierten Olefinen ab^[7,9]. Darauf dürfte auch zurückzuführen sein, daß bei der schrittweisen Alkenyllierung 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.