

- [1] T. J. Dougherty, *Photochem. Photobiol.* 45 (1987) 879; *Photosensitizing Compounds: Their Chemistry, Biology and Clinical Use* (Ciba Foundation Symposium 146), Wiley, New York 1989.
- [2] J. T. Matthews, J. T. Newman, F. Sogandares-Bernal, M. M. Judy, H. Skiles, J. E. Leveson, A. J. Marengo-Rowe, T. C. Chanh, *Transfusion (Philadelphia)* 28 (1988) 81–83.
- [3] M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1100.
- [4] Die neuen Verbindungen 2–4 wurden durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten vollständig charakterisiert. **2a**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = -8.43$  (t,  $J = 13.4$  Hz, 2H, innere Trimethinbrücken-H), 10.45 (s, 2H, Monomethinbrücken-H), 11.84 (d,  $J = 13.4$  Hz, 4H, äußere Trimethinbrücken-H); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 463 (277500), 492 (56100), 593 (13500); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 1\%$  Trifluoressigsäure):  $\lambda_{\text{max}}$  nm ( $\epsilon$ ) = 461 (961000). MS (EI):  $m/z$  762 ( $M^+$ , 12%) 380 ( $M^{2+} - 2\text{H}$ , 5%).
- [5] P. S. Clezy, C. J. R. Fookes, A. J. Liepa, *Austr. J. Chem.* 25 (1972) 1979.
- [6] P. J. Garratt: *Aromaticity*, Wiley, New York 1986, S. 52.
- [7] C. S. Foote, M. T. Wuesthoff, S. Wexler, I. G. Burstain, R. Denny, G. O. Schenck, K.-H. Schulte Elte, *Tetrahedron* 23 (1967) 2583–2599.
- [8] B. Franck, M. Dust, A. Stange, P. P. Hoppe, *Naturwissenschaften* 69 (1982) 401–402; G. Fülling, D. Schröder, B. Franck, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1519.
- [9] Röntgenstrukturanalyse des [22]Coprotoporphyrins **II 2b**: Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 828.1(5)$ ,  $b = 2619.5(6)$ ,  $c = 1028.7(6)$  pm,  $\beta = 100.30(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ , Vierkreisdiffraktometer CAD4 (Enraf-Nonius) ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 154.178$  pm, Graphit-Monochromator), 3561 Reflexe gemessen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54603, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] H. König, C. Eickmeier, M. Möller, U. Rodewald, B. Franck, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) Nr. 12.
- [11] R. Scheidt in D. Dolphin (Hrsg.): *The Porphyrins, Vol. IIIa*, Academic Press, New York 1978, S. 500.
- [12] Über andere [22]Porphyrine wird ebenfalls in diesem Heft berichtet: E. Vogel, N. Jux, E. Rodriguez-Val, J. Lex, H. Schmickler, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) Nr. 12.

## 2-Pentylcyclopent-2-en-1-on durch katalytische Pauson-Khand-Reaktion\*\*

Von Valentin Rautenstrauch\*, Patrick Mégard†, José Conesa und Wilhelm Küster

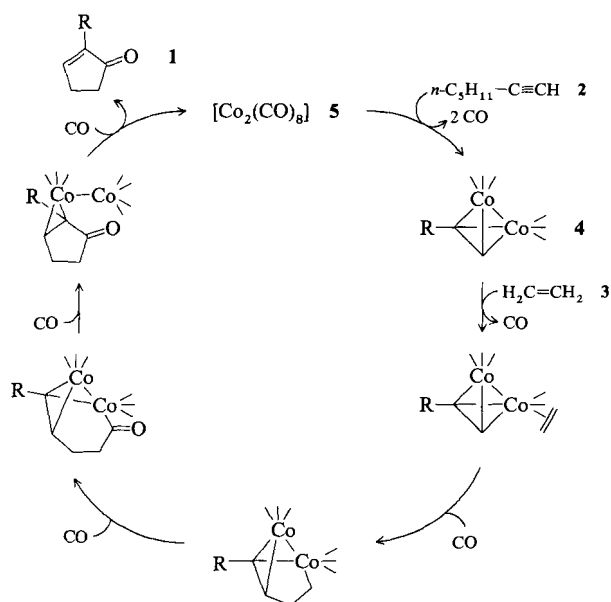
Wir berichten über eine katalytische Pauson-Khand-Reaktion (PKR) zur Synthese von 2-Pentylcyclopent-2-en-1-on **1**, einer Vorstufe des für die Parfümindustrie wichtigen Methyl-*trans*-dihydrojasmonats (Hedion®)<sup>[1]</sup>, aus Hept-1-en **2**, Ethylen **3** und CO (Schema 1).

Bei heute werden PKRs ausgeführt, indem man die Komplexe  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{alkin})]$  (intramolekular:  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{alkenin})]$ ) mit Alkenen erhitzt (Ausnahmen siehe unten)<sup>[2]</sup>, und mit diesem stöchiometrischen Verfahren wurde auch **1** aus **3** und dem Heptinkomplex **4** erhalten. Die Ausbeuten, bezogen auf **4**, betrugen 31–47% (35–70% in Gegenwart von 1 Moläquiv. Tributylphosphinoxid), waren aber nicht exakt reproduzierbar<sup>[3]</sup>. Die Komplexe werden in einem separaten Schritt aus den Alkinen oder Alkeninen und  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  **5** hergestellt<sup>[2]</sup>. Die Ausbeute an **4** betrug 80–85% (1 Moläquiv. **2** oder **2** in geringem Überschuß)<sup>[3]</sup>.

[\*] Prof. Dr. V. Rautenstrauch, P. Mégard†, J. Conesa  
Firmenich SA, Laboratoires de Recherche  
CH-1211 Genève 8 (Schweiz)  
Dr. W. Küster  
Institut für Technische Chemie und Petrochemie  
der Technischen Hochschule  
W-5100 Aachen

[\*\*] Die Diplomarbeit von W. Küster, ausgeführt unter der Leitung von Professor W. Keim, für dessen Hilfe durch Rat und Tat wir herzlich danken, ist in diese Arbeit inkorporiert.

Ein katalytisches Verfahren, das die Verwendung von freiem Alkin und CO ermöglichen würde, wäre von großem Interesse, besonders für eine industrielle Anwendung. Dies ist auch öfter versucht worden<sup>[4]</sup>, aber die einzigen wirklich katalytischen Reaktionen, die bisher beschrieben wurden<sup>[4a]</sup>, gelangen mit den gespannten, reaktiven Alkenen Norbornen und Norbornadien in Kombination mit Acetylen und CO. Die dabei erreichten Wechselzahlen waren niedrig (8 bzw. 11) und die verwendeten Mengen an (Prä)katalysator **5** ziemlich groß (9.4 bzw. 3.7 Mol-% der Alkene).

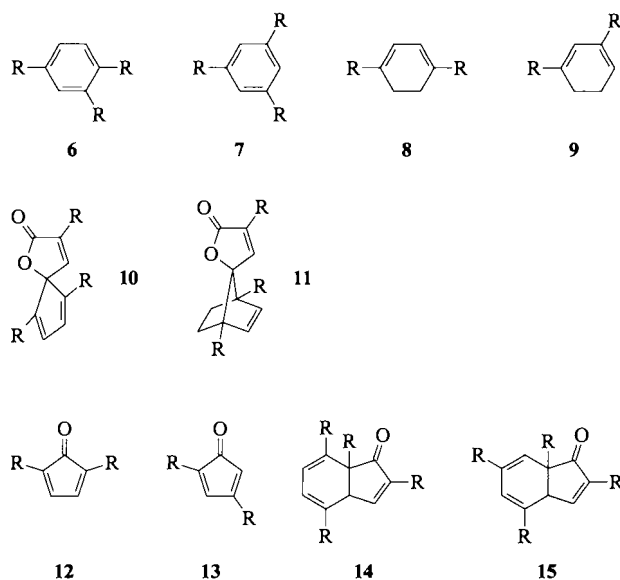


Schema 1. Hypothetischer Mechanismus der Synthese des Cyclopentenons **1** über eine katalytische Pauson-Khand-Reaktion.  $\text{R} = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ . Die CO-Liganden sind durch Striche angedeutet.

Unser Verfahren beruht zunächst darauf, daß PKRs, bei denen ein 1-Alkin und **3** verwendet werden, besonders günstig sind. Die Komplexe  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(1\text{-alkin})]$  reagieren hoch regioselektiv und im richtigen Sinn, 1-Alkene dagegen völlig unselektiv<sup>[2]</sup>. Was die Regioselektivität angeht, ist deswegen die Kombination von **4** (oder von **2** in einem katalytischen Prozeß) mit **3** die bestmögliche. Weiter ist **3** sehr reaktiv<sup>[3]</sup>. Es gibt keinerlei kinetische Untersuchungen, aber man kann annehmen, daß **3** die reaktivste nichtgespannte Alken-Komponente ist und darüber hinaus, daß die Alken-Reaktivität ein Schlüsselfaktor ist. Berücksichtigt man die bekannten katalytischen Reaktionen<sup>[4a]</sup>, so ist sicher, daß die Wahl von **3** auch bezüglich der Reaktivität die bestmögliche ist. In der anderen denkbaren Kombination  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_2)]$  (oder Acetylen) + Hept-1-en + CO – sind die Regioselektivität bezüglich Hept-1-en und dessen Reaktivität ungünstig. Schließlich ist die erste Kombination auch noch hinsichtlich der Reaktivitäten in der Cyclotrimerisierung, einer der Nebenreaktionen, günstiger: **2** cyclotrimerisiert weniger leicht als Acetylen. Die zweite Kombination wäre an und für sich eine reelle Alternative, weil sie nebeneinander 4-Pentyl- und 5-Pentylcyclopent-2-en-1-on liefern würde und letzteres leicht zu **1** isomerisiert werden kann<sup>[5]</sup>.

Vier Typen von dominierenden Nebenreaktionen konkurrieren in unserem Verfahren mit der PKR: die Cyclotrimerisierung (CT) ( $2 \rightarrow 6 + 7$ ), die Cocyclotrimerisierung (CCT) ( $2 + 3 \rightarrow 8 + 9$ ), die Bildung von **10** (Spirofuranon(SF)-Bildung), das durch **3** in situ als Diels-Alder-Addukt **11** abgefangen wird, und die Bildung der Cyclopentadienone (CPs)

12 und 13 ( $\rightarrow 14 + 15$ , siehe unten)<sup>[6]</sup>. Keine dieser Nebenreaktionen war bisher bei PKRs nachgewiesen worden, obwohl CT als offensichtliche Möglichkeit erwogen worden war<sup>[7]</sup>.

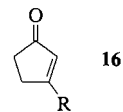


Wir haben drei Parameter identifiziert, die die PKR und die Nebenreaktionen stark beeinflussen: 1) Die Konzentration von **2**; CT, CCT und CP-Bildung wurden bei niedrigen Konzentrationen von **2** mehr oder weniger unterdrückt. 2) Der CO-Druck; bei hohem CO-Druck wurde die PKR begünstigt, die Effizienz des Katalysators gesteigert und die CP-Bildung begünstigt, und zwar auf Kosten der CT, die SF-Bildung aber wurde nicht begünstigt. 3) Der Druck von **3**; hohe Drücke waren notwendig, aber oberhalb einer gewissen Grenze brach das katalytische System zusammen. Die primären Parameter sind dabei die Konzentrationen von CO und **3** in der flüssigen Phase. Diese hängen von den Partialdrücken und den Löslichkeiten ab; letztere ist bei **3** viel größer als bei CO.

Die drei Parameter scheinen sich gegenseitig zu beeinflussen<sup>[8]</sup>. Wir führten zwei lange Serien von Experimenten durch (jeweils etwa 40), in denen diese sowie einige andere Parameter variiert wurden und die zu obigen Schlüssen führten. Diese Serien wurden nicht statistisch geplant<sup>[8]</sup>, weil offenbar andere nichtidentifizierte und/oder schwer kontrollierbare Parameter ebenfalls eine Rolle spielen. Ein deutlicher Hinweis darauf ist, daß es uns nicht gelang, die erste Serie in der zweiten exakt zu reproduzieren (etwa fünf Monate später, siehe unten), obwohl Experimente innerhalb beider Serien (hintereinander oder in geringem zeitlichem Abstand) gut reproduzierbar waren. Einer der dafür ursächlichen Parameter hat offensichtlich mit der Vorbehandlung des Autoklaven zu tun.

In einem unserer besten Experimente arbeiteten wir mit einer 0.80 M Lösung von **2** in Toluol (40 mmol, ca. 50 mL Lösung), 0.088 mmol **5** (0.0022 Moläquiv., 0.22 Mol-%) sowie Partialalldrücken von 40 bar **3** und 100 bar CO (100 mL Edelstahlautoklav, magnetisch gekuppelter Rührer; ca. 9 Moläquiv. **3** und 6 Moläquiv. CO) bei 150 °C (16 h; 310–360 bar Gesamtdruck bei 150 °C). Wir erhielten **1** in 47–49% Ausbeute, bezogen auf **2**. Der Umsatz von **2** war  $\geq 98\%$ , die Gesamtwechselzahl etwa 220, die Umsatzgeschwindigkeit insgesamt (16 h) etwa  $0.04 \text{ s}^{-1}$  und anfänglich etwa  $0.2 \text{ s}^{-1}$ . Die Regioselektivität betrug 98–99% (**1**–**2**% **16**). Alle vier Nebenreaktionen waren weitgehend unter-

drückt, CCT und CP-Bildung allerdings weniger als die anderen. Aus der Ausbeute an **1** und näherungsweise bestimmten Produktverhältnissen (Gaschromatographie) schätzen wir Ausbeuten<sup>[9]</sup> von ungefähr 8% für **8** + **9**, 7% für **14** + **15** und jeweils 1% für **6** + **7** und **11**. Die Summe dieser Ausbeuten und der an **1**, etwa 65%, ergibt eine Massenbilanz für **2**, die offensichtlich unvollständig ist. Wir fanden zusätzlich zu den dominierenden Nebenprodukten gaschromatographisch ein ganzes Spektrum von Spurenprodukten, die teilweise identifiziert wurden, und haben möglicherweise Produkte mit hoher Molmasse übersehen.



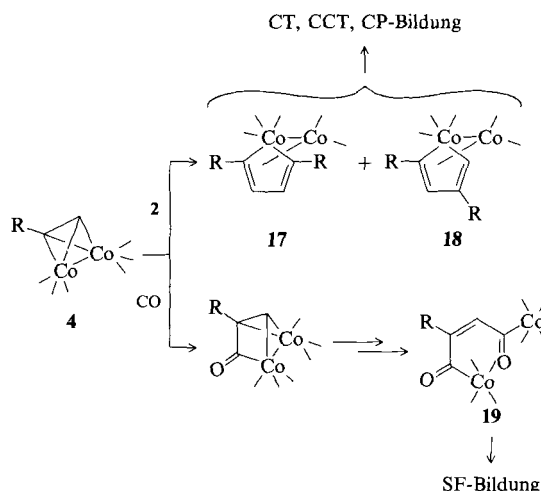
Die erwähnten Irreproduzierbarkeiten waren folgende: die maximale Ausbeute an **1** betrug in der zweiten Versuchsserie etwa 50% (die bisher genannten Resultate stammen aus dieser Serie) und in der ersten etwa 60%; weiter hatten kleine Zugaben von Acetonitril und  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  in der ersten Serie die Ausbeuten scheinbar gesteigert, was wir in der zweiten Serie nicht exakt reproduzieren konnten.

In Schema 1 ist ein Arbeitshypothese für den Mechanismus der katalytischen PKR formuliert, die auf dem Schore-Magnus-Mechanismus der stöchiometrischen Reaktion basiert<sup>[10]</sup>. Es liegen wenig experimentelle Beweise für beide Hypothesen vor, aber sie ermöglichen immerhin eine erste Diskussion. Die Kinetik des ersten Schritts, der Reaktion zwischen **5** und Alkinen, ist untersucht und daraus ein Mechanismus abgeleitet worden<sup>[11b]</sup>: ein CO wird abgespalten ( $\rightarrow [\text{Co}_2(\text{CO})_7]$ ), das Alkin addiert ( $\rightarrow [\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{alkin})]$ ) und dann das zweite CO abgespalten (die Sequenz ist nicht explizit formuliert).

Es ist nicht bekannt, wie sich das  $\text{Co}_2$ -Fragment vom Cyclopentenon ablöst und in den Kreislauf zurückkehrt, aber die in der stöchiometrischen Reaktion aus dem Fragment entstehenden Produkte sind identifiziert worden. In Isooctan als Lösungsmittel wurde  $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$  isoliert<sup>[4a]</sup> und in aromatischen Lösungsmitteln die Cluster  $[\text{Co}_4(\text{CO})_9(\text{aren})]$  ( $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$  reagiert mit Arenen unter Bildung von  $[\text{Co}_4(\text{CO})_9(\text{aren})]$ )<sup>[2a, 12]</sup>. Die gleichen Cluster entstehen in Abwesenheit von CO als Primärprodukte auch bei der Thermolyse (schon bei oder wenig über Raumtemperatur) von **5**; Endprodukt ist dabei metallisches Co<sup>[11c, 12]</sup>. In Gegenwart von CO, und zwar effektiv nur bei hohen Drücken, liegt dagegen ein Gleichgewicht vor, das ganz auf der Seite von **5** liegt (wenig  $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ , keine Metall-Bildung); die Kinetik der Rückreaktion  $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}] + 4\text{CO} \rightarrow 2\text{5}$  ist untersucht und ein Mechanismus vorgeschlagen worden<sup>[11c, 13]</sup>.

Alle diese Informationen legten nahe, daß der Katalysator erst bei hohem CO-Druck effektiv regeneriert würde. In der Literatur finden sich keine systematischen Untersuchungen der PKR bei hohen CO-Drücken. Es ist nur bekannt, daß CO bei Normaldruck wenig oder keinen Einfluß auf die stöchiometrische Reaktion hat<sup>[2c]</sup>. Da die Reaktion  $\text{5} + \text{2} \rightarrow \text{4} + 2\text{CO}$  über eine primäre CO-Dissoziation verläuft (siehe oben) und das auch im nächsten Schritt, der Einschiebung von **3**, angenommen wird (Schema 1), hätte man erwarten können, daß ein hoher CO-Druck die Reaktion stört, da diese Dissoziationen blockiert würden.

Als Wege zu den dominierenden Nebenprodukten nehmen wir die beiden in Schema 2 gezeigten Reaktionskanäle an. Der eine Kanal ist die Reaktion von **4** mit **2** zu **17** und **18**<sup>[14]</sup>, die als Zwischenstufen von CT<sup>[15]</sup>, CCT<sup>[16]</sup> und CP-



Schema 2. Hypothetische Reaktionswege zu den Hauptnebenprodukten bei der Synthese von **1**. R = n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. Die CO-Liganden sind durch Striche angegeben.

Bildung anzusehen sind, der andere die Reaktion von **4** mit CO zu **19**, das wahrscheinlich eine Zwischenstufe bei der SF-Bildung ist (Details:<sup>[17]</sup>). Die freien CPs **12** und **13** gehen hauptsächlich die beiden Diels-Alder-Reaktionen **12** + **12** und **12** + **13** ein, und die Addukte decarbonylieren dann zu **14** bzw. **15**<sup>[17–19]</sup>.

Eingegangen am 15. Juni [Z 4019]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 25564-22-1; **2**, 628-71-7; **3**, 74-85-1.

- [1] Übersichten: E. P. Demole in E. T. Theimer (Hrsg.): *Frangrance Chemistry. The Science of the Sense of Smell*, Academic Press, New York 1982, S. 374; G. Ohloff: *Riechstoffe und Geruchssinn. Die molekulare Welt der Düfte*, Springer, Berlin 1990, S. 149–152.
- [2] Übersichten: a) P. L. Pauson, I. U. Khand, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 295 (1977) 2–14; b) P. L. Pauson, *Tetrahedron* 41 (1985) 5855–5869; c) P. L. Pauson in A. de Meijere, H. tom Dieck (Hrsg.): *Organometallics in Organic Synthesis. Aspects of a Modern Interdisciplinary Field*, Springer, Berlin 1987, S. 233–246; d) N. E. Schore, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1085–1119; e) N. E. Schore in B. M. Trost, I. Fleming (Hrsg.): *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon, im Druck; *Org. React. N.Y.*, im Druck.
- [3] D. C. Billington, I. M. Helps, P. L. Pauson, W. Thomson, D. Willison, *J. Organomet. Chem.* 354 (1988) 233–242.
- [4] a) I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, M. I. Foreman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1973, 977–981; b) D. C. Billington, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2905–2908; c) P. Magnus, L. M. Principe, M. J. Slater, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 1483–1486; d) D. C. Billington, W. J. Kerr, P. L. Pauson, C. F. Farnocchi, *J. Organomet. Chem.* 356 (1988) 213–219.
- [5] J. Tsuji, Y. Kobayashi, I. Shimizu, *Tetrahedron Lett.* 1979, 39–40; DE-A 3412713 (19. April 1983), Sumitomo Chemical Co., Ltd.
- [6] **6:7** = 90:10; **8:9** = 79:21; **14:15** = 60:40.
- [7] Siehe insbesondere N. E. Schore, S. D. Najdi, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 441–442.
- [8] Der Fachaussdruck ist Wechselwirkung (interaction): G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter: *Statistics for Experimenters. An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building*, Wiley, New York 1978; R. Caucutt: *Statistics in Research and Development*, Chapman and Hall, London 1983; C. K. Bayne, I. B. Rubin: *Practical Experimental Designs and Optimization Methods for Chemists*, VCH, Weinheim 1986.
- [9] Ausbeuten unter Berücksichtigung der Einheiten **2** im Produkt, um Komensurabilität mit der Ausbeute an **1** zu erhalten, z. B. 100% Ausbeute an **11**, wenn aus 1 mol **2** 1/3 mol **11** entsteht.
- [10] P. Magnus, L. M. Principe, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4851–4854; B. E. La Belle, M. J. Knudsen, M. M. Olmstead, H. Hope, M. D. Yanuck, N. E. Schore, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5215–5222; P. Magnus, C. Exon, P. Albaugh-Robertson, *Tetrahedron* 41 (1985) 5861–5869.
- [11] R. D. W. Kemmitt, D. R. Russell in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 5*, Pergamon, Oxford 1982; a) S. 192–209; b) S. 3–8.
- [12] I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 36; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1973, 975–977.
- [13] G. Bor, U. K. Dietler, P. Pino, A. Poë, *J. Organomet. Chem.* 154 (1978) 301–315; G. Bor, U. K. Dietler, *ibid.* 191 (1980) 295–302.

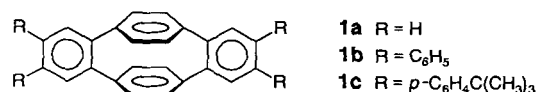
- [14] Ein solcher Cobaltacyclus ist bekannt: a) M. A. Bennett, P. B. Donaldson, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1995–2000; Analoga, erhalten aus [CpCoL<sub>2</sub>]; b) R. F. Heck: *Organotransition Metal Chemistry. A Mechanistic Approach*, Academic Press, New York 1974, S. 176–182; c) Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1907–1912; d) J. P. Collman, L. S. Hegehus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1987, S. 509–512, 613–615, 870–877.
- [15] CT-Katalyse durch **5**: [2d], S. 1097–1099; [11a]; [14a]; [14b]; durch [CpCoL<sub>2</sub>]: [2d], S. 1097; [11a]; [14b]; [14d].
- [16] CCT-Katalyse durch **5** ist neu; Katalyse durch [CpCoL<sub>2</sub>]: [2d], S. 1101–1103; [14b]; [14d]; siehe auch D. W. Macomber, A. G. Verma, R. D. Rogers, *Organometallics* 7 (1988) 1241–1253.
- [17] V. Rautenstrauch, P. Mégard, B. Gamper, B. Bourdin, E. Walther, G. Bernardinelli, *Helv. Chim. Acta.* 72 (1989) 811–824.
- [18] Bildung von [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(CP)<sub>2</sub>] und freiem CP aus [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>](sperriges Alkin)] und Alkin: C. Hoogzand, W. Hübel, *Tetrahedron Lett.* 1961, 637–643; U. Kruerke, W. Hübel, *Chem. Ber.* 94 (1961) 2829–2856. Analoge Bildung von unsubstituiertem CP: N. E. Schore, B. E. La Belle, M. J. Knudsen, H. Hope, X.-J. Xu, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 435–446. CP-Komplexe aus [CpCoL<sub>2</sub>]: [14b]; H. Yamazaki, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* 7 (1967) P22.
- [19] C. H. DePuy, M. Isaks, K. L. Eilers, G. F. Morris, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 3503–3507. Diels-Alder-Reaktionen **12** + **3** und **13** + **3** kommen möglicherweise in unseren Experimenten dennoch zum Zug (niedrige Konzentrationen von **5** und damit von **12** und **13**). In Spuren entstanden durch alternative Diels-Alder-Reaktionen noch weitere Dihydroindenone sowie Addukte aus Dihydroindenonen und **3**.

## Ein Syntheseäquivalent für [2.2]Paracyclophan-1,9-diin: Octaphenyl- 1:2,9:10-dibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien und seine Reduktion zum Hexaanion\*\*

Von Armin de Meijere\*, Jürgen Heinze, Klaus Meerholz,  
Oliver Reiser und Burkhard König

Professor Marit Traetteberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Synthese nicht-natürlicher, ungewöhnlicher Moleküle bietet nicht nur einen Reiz an sich, sondern oft auch die Chance, neuartige Eigenschaften und Phänomene zu entdecken. Das von Wong<sup>[1]</sup> erstmals synthetisierte 1:2,9:10-Dibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien **1a** mit seinen zwei klassisch nicht konjugierten, weil orthogonal fixierten Biphenyleinheiten bildet bei der Reduktion mit Alkalimetallen ein Radikalanion **1a**<sup>•−</sup>, dessen ungepaartes Elektron in den



Phan-Benzolringen lokalisiert ist<sup>[2]</sup>. Dagegen werden in dem von uns dargestellten Tetraphenylderivat **1b**<sup>[3]</sup> die beiden ersten zusätzlichen Elektronen von den brückenanelierten

[\*] Prof. Dr. A. de Meijere [+], Dr. O. Reiser, Dipl.-Chem. B. König  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13  
Prof. Dr. J. Heinze, Dipl.-Chem. K. Meerholz  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg

[\*\*] Neue Anschrift:  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, W-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie vom Fonds der Chemischen Industrie finanziert und von den Firmen BASF AG, Hoechst AG, Bayer AG und Degussa AG durch Sachspenden gefördert. B. K. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.