

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **4–6** [8].

4:	Schmp. 164–165 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.23 (4t, 12H; 9b, 13b, 14b, 18b-H), 2.23 (s, 3H; 19a-H), 2.37 (s, 3H; 8a-H), 2.66, 2.71, 2.79 (4q, 8H; 9a, 13a, 14a, 18a-H), 3.76 (s, 2H; 6-H), 6.13 (s, 1H; 11-H), 6.30 (s, 1H; 21-H), 7.02 (s, 1H; 16-H), 7.34 (d, 1H; 2-H), 7.43 (d, 1H; 4-H), 7.66 (t, ^3J (H, H) = 8.2 Hz; 1H; 3-H), 8.74, 10.09, (br, 1H; N-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 9.3 (C-8a), 9.7 (C-19a), 15.0, 16.1, 16.5, 17.3 (C-9b/13b/14b/18b), 17.9, 18.2, 18.3 (C-9a/13a/14a/18a), 34.8 (C-6), 90.0 (C-11), 100.8 (C-21), 111.6 (C-16), 115.5 (C-4), 116.1 (C-8), 122.6 (C-2), 128.2 (C-17), 130.5 (C-7), 132.7 (C-19), 133.9 (C-9), 136.2 (C-3), 137.8 (C-10), 139.9 (C-20), 144.7*, 145.6 (C-18), 147.0*, 148.8*, 151.3*, 155.0, 155.1 (C-1/C-5)*, (C-15/12/13/14); MS (EI, 35 eV): m/z = 464.2943 (M^+ , 100%, ber. 464.2940); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) = 294 (3.94), 400 (4.29), 602 (3.82), 645 (3.87).
5:	Schmp. 202–204 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.17, 1.28 (4t, 12H; 9b, 13b, 14b, 18b-H), 1.57 (s, 3H; 8a-H), 2.14 (s, 3H; 19a-H), 2.71 (4q, 8H; 9a, 13a, 14a, 18a-H), 4.54 (s, 1H; 6-H), 5.72 (s, 1H; 21-H), 6.05 (s, 1H; 11-H), 6.75 (d, 1H; 2-H), 6.97 (s, 1H; 16-H), 7.03 (d, 1H; 4-H), 7.06 (t, ^3J (H, H) = 8.0 Hz, 1H; 3-H), 9.05, 11.62 (s, br, 1H; N-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 8.7 (C-8a), 9.9 (C-19a), 14.9, 16.1, 16.6, 17.3 (C-9b/13b/14b/18b), 18.1, 18.2, 18.3 (C-9a/13a/14a/18a), 53.0 (C-6), 90.2 (C-11), 98.9 (C-21), 111.8 (C-16), 117.2 (C-4), 121.4 (C-8), 121.7 (C-2), 132.6 (C-19), 132.7 (C-17), 134.3 (C-3), 135.2 (C-7), 136.5 (C-10), 140.0 (C-20), 143.3 (C-15), 143.8 (C-12), 145.9 (C-9), 146.0 (C-18), 146.1 (C-13/14), 154.8 (C-1), 157.0 (C-5)*; MS (FAB): m/z = 927.6 (ber. 927.6) [$M^+ + \text{H}$], 463.3 [M^{2+}]; UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) = 254 (4.07), 292 (4.11), 398 (4.55), 605 (4.03), 651 (4.09).
6:	Schmp. 155–158 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.27 (4t, 12H; 9b, 13b, 14b, 18b-H), 2.27 (s, 3H; 19a-H), 2.62 (s, 3H; 8a-H), 2.70–2.89 (4q, 8H; 9a, 13a, 14a, 18a-H), 6.17 (s, 1H; 11-H), 6.38 (s, 1H; 21-H), 7.01 (s, 1H; 16-H), 7.76 (d, 1H; 2-H), 7.95 (t, ^3J (H, H) = 8.2 Hz, 1H; 3-H), 8.15 (d, 1H; 4-H), 9.05, 9.52 (s, br, 1H; N-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 9.8 (C-19a), 12.4 (C-8a), 15.0, 15.9, 16.3, 17.0 (C-9b/13b/14b/18b), 17.7, 17.9, 18.2 (C-9a/13a/14a/18a), 89.5 (C-11), 101.7 (C-21), 107.8 (C-16), 125.8 (C-4), 128.6 (C-2), 131.4, 131.6 (C-7/8), 132.1 (C-17), 133.7 (C-9), 135.1 (C-19), 136.1 (C-3), 139.4 (C-20), 140.1 (C-10), 143.6 (C-18), 145.9 (C-15), 149.9, 152.6, 152.8 (C-12/13/14), 158.1 (C-1), 161.8 (C-5), 167.7 (C-6); MS (35 eV): m/z = 478.2721 (M^+ , 100%, ber. 478.2733); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (log ϵ) = 341 (4.16), 372 (4.25), 398 (4.26), 644 (3.94).

geringer Konzentration an *p*-Chloranil ist die Weiterreaktion eines Radikals mit dem Oxidationsmittel zum Pyriporphyrinon **6** ähnlich wahrscheinlich wie die Reaktion mit einem weiteren Radikal zum Dimer **5**. Eine analoge Dimerisierung wurde von Fuhrhop et al. bei der Oxidation von 5,15-Dioxoporphodimethenen gefunden^[7].

Obgleich sich bei der Reaktion des Pyriporphyrinogens **4** zum Dimer **5** zwei Asymmetriezentren bilden, wird in den NMR-Spektren nur eine Verbindung beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß der sterische Anspruch der Radikale den Reaktionsverlauf entscheidend beeinflußt. Die dargestellte *anti*-Konformation der *meso*-Verbindung ist am wenigsten sterisch gehindert (Abb. 1). Da wegen der gehinderten Rotation um diese Einfachbindung die Methylgruppen nur dann äquivalent sind, wenn die Konformation symmetrisch ist, können die meisten anderen Möglichkeiten von vornherein ausgeschlossen werden. Die durch NOE-Differenz-Experimente gesicherte Nachbarschaft der gekennzeichneten CH_3 -Gruppe (Abb. 1) zu den Pyridinprotonen sowie ihre kleine, den Anisotropieeffekt des Pyridins reflektierende chemische Verschiebung bestätigen diese Annahme.

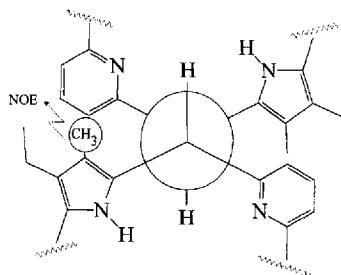


Abb. 1. Vorgeschlagene Konfiguration der überbrückenden C-C-Einfachbindung des Dimers **5**.

Experimentelles

Lösung von **4**: 635 mg (1 mmol) Diester **2a** werden in 100 mL wasserfreiem THF gelöst, mit 0.1 mL Triethylamin versetzt und an 200 mg Palladium-Kohle (10%) 3 h bei Normaldruck hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und mit etwas THF gewaschen. Danach wird das Filtrat zu einer Lösung von 135 mg (1 mmol) Pyridin-2,6-dicarbaldehyd **1** in 800 mL Dichlormethan getropft. Anschließend wird 15 min Argon eingeleitet und dann tropfenweise mit 1.8 mL einer Lösung von HBr in Eisessig (33%) versetzt.

4: Die Lösung von **4** wird unter Lichtausschluß 20 h unter Argon gerührt, erst mit verdünnter Ammoniaklösung, dann mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch zuerst an Kieselgel (Laufmittel Essigester: Cyclohexan/1:3), dann an neutralem Aluminiumoxid (Akt. III; Laufmittel Essigester: Cyclohexan/1:9) aufgearbeitet. Aus der intensiv türkisblauen Fraktion werden 38 mg (8.2%) dunkelblaues, metallisch glänzendes, mikrokristallines **4** erhalten.

6: Die Lösung von **4** (siehe oben) wird nach 4 h Rühren unter Ausschluß von Licht mit 750 mg (ca. 3 mmol) *p*-Chloranil versetzt. Nach 15 min wird der Ansatz mit 2.5 mL Triethylamin neutralisiert und etwa 12 h stehengelassen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch zuerst an Kieselgel (Laufmittel Essigester: Cyclohexan/1:3), dann an neutralem Aluminiumoxid (Akt. III; Laufmittel Essigester: Petrolether 1:4) gereinigt und aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisiert. Ausbeute: 28 mg (5.9%) grünes, glänzendes, mikrokristallines **5**.

5: Der Ansatz wird analog zu **6** aufgearbeitet, jedoch werden nur 246 mg (1 mmol) *p*-Chloranil eingesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung wird an Aluminiumoxid (Akt. III; Laufmittel Petrolether: Essigester/95:5) durchgeführt. Ausbeute: 21 mg (4.5%) grünschwarzes, metallisch glänzendes mikrokristallines **5** sowie 14 mg (2.9%) **6**.

Eingegangen am 13. August 1993 [Z 6279]

- [1] J. L. Sessler, A. K. Burrell, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *161*, 177–273, zit. Lit.; E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 557–564; *ibid.* **1993**, *65*, 143–152, zit. Lit.; J. L. Sessler, S. J. Weghorn, T. Morishima, M. Rosingana, V. Lynch, V. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8306; J. L. Sessler, T. D. Mody, D. A. Ford, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 461–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 452–455; M. Pohl, H. Schmidkler, J. Lex, E. Vogel, *ibid.* **1991**, *103*, 1737–1741 bzw. **1991**, *30*, 1693–1697; H. König, C. Eickmeier, M. Möller, U. Rodewald, B. Franck, *ibid.* **1990**, *102*, 1437–1439 bzw. **1990**, *29*, 1393–1395; S. Beckmann, T. Wessel, B. Franck, W. Höhne, H. Borrman, H. G. von Schnerring, *ibid.* **1990**, *102*, 1439–1441 bzw. **1990**, *29*, 1395–1397; T. Wessel, B. Franck, M. Möller, U. Rodewald, M. Läge, *ibid.* **1993**, *105*, 1201–1203 bzw. **1993**, *32*, 1148–1151.
- [2] Ein ähnliches, jedoch nicht durchkonjugiertes System wurde kürzlich synthetisiert: D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7025–7026.
- [3] J. L. Sessler, M. R. Johnson, V. Lynch, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4394–4397.
- [4] Zur Vereinfachung wird hier der Trivialname Tripyrran anstelle von 2,5-Bis(pyrrol-2-yl)methylpyrrol verwendet.
- [5] Z. Dawoodi, M. J. Mays, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1931–1943.
- [6] R. Rusch, A. Gast, E. Breitmaier, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 1157–1159.
- [7] J.-H. Fuhrhop, E. Baumgartner, H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5854–5861.
- [8] K. Berlin, Teil der geplanten Dissertation (ausführliche Dokumentation der NMR-Daten).

Doppelte Calix[4]arene in „Kopf-Schwanz“-Verknüpfung

Wojciech Wąsikiewicz, Gabriel Rokicki, Jędrzej Kielkiewicz und Volker Böhmer*

Calixarene sind makrocyclische Verbindungen^[1], die vor allem durch alkalische Kondensation von *p*-*tert*-Butylphenol mit Formaldehyd leicht und in größerer Menge erhältlich sind^[2]. Durch Substitution der *p*-Stellungen (eventuell nach vorheriger

[*] Dr. V. Böhmer

Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 34, SBI, D-55099 Mainz

Telefax: Int. + 6131/395419

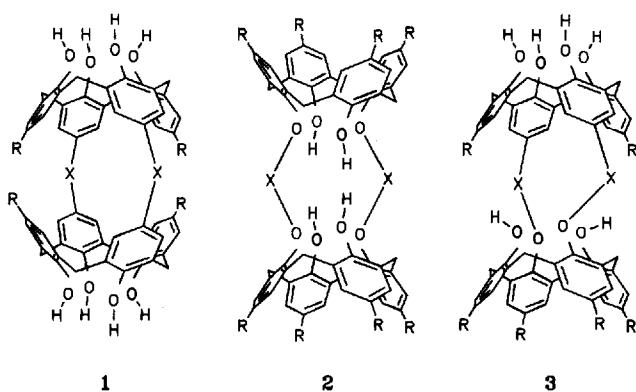
Dipl.-Chem. W. Wąsikiewicz, Dr. G. Rokicki, Dr. J. Kielkiewicz

Faculty of Chemistry

Warsaw University of Technology (Polen)

Eliminierung der *tert*-Butylgruppen) und durch Reaktionen an den phenolischen OH-Gruppen ist daraus eine Vielzahl weiterer Verbindungen zugänglich^[13], wobei sich durch kovalente Verknüpfung von Calixaren-Untereinheiten auch größere Strukturen aufbauen lassen.

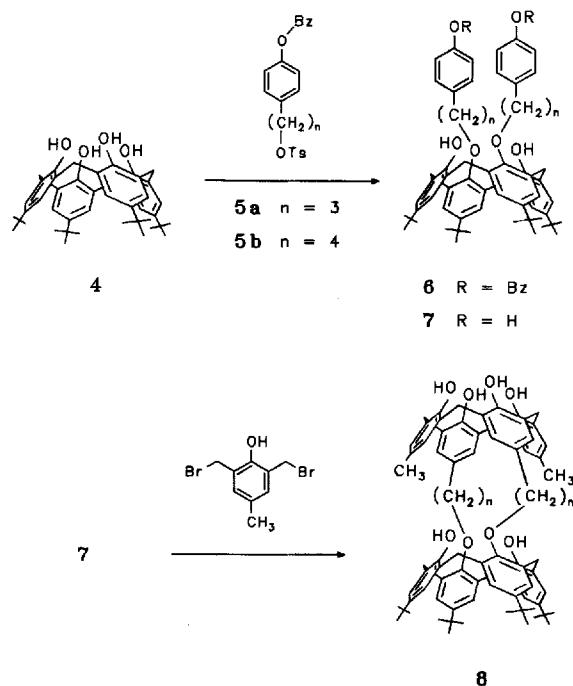
Bisher erfolgte diese Verknüpfung entweder zwischen den phenolischen OH-Gruppen^[4-12] oder zwischen *p*-Positionen^[13-15]. Verbindet man zwei Calix[4]arene in der *cone*-Konformation cyclisch über zwei Brücken X miteinander, so ergeben sich zwei Typen von Makrotricyclen, in denen sich die beiden Hohlräume (**1**)^[13-15] oder die beiden Hydroxybereiche (**2**)^[4, 5, 7] gegenüberstehen. Sie können als „Kopf-Kopf“- oder „Schwanz-Schwanz“-Anordnung bezeichnet werden. Wir berichten hier über die ersten doppelten Calix[4]arene, die in „Kopf-Schwanz“-Anordnung (**3**) verknüpft sind, so daß beide Calixarene die gleiche Orientierung haben. Im Gegensatz zu Verbindungen des Typs **1** oder **2**, bei denen sich die Dipolmomente der Calix[4]aren-Einheiten aufheben, addieren sich hier die Dipolmomente, was für eventuelle Anwendungen ähnlicher Verbindungen, z.B. für die nichtlineare Optik^[16], von Bedeutung sein könnte.



Um stabile Verbindungen des Typs **3** zu erhalten, wählten wir eine Verknüpfung über Etherbindungen. Die Synthese gelang in Anlehnung an die Darstellung verbrückter Calix[4]arene^[17]. *tert*-Butylcalix[4]aren **4** ergab bei Umsetzung mit den Tosylaten **5** im Molverhältnis 1:2 glatt die Diether **6** in Reinausbeuten von 89 und 70 %. Nach Abspaltung der Benzylgruppen (H_2/Pd , 85–92 %) wurden die Diphenole **7** mit bisbrommethyliertem *p*-Kresol in Eisessig in Gegenwart von Zinkacetat (als Lewis-Säure und Brönstedt-Base) umgesetzt. Die doppelten Calix[4]arene **8** konnten schließlich leicht säulenchromatographisch in 4–5 % Reinausbeute erhalten werden.

Die Struktur von **8a** und **8b** ist durch Massen- und NMR-Spektren gesichert (siehe Tabelle 1). Zwei Paare von Doublets für die ($Ar-CH_2-Ar$)-Methylenprotonen belegen, daß beide Calix[4]aren-Untereinheiten in der *cone*-Konformation vorliegen. Hierfür spricht auch ein OH-Signal für vier Protonen bei tiefem Feld. Auch der Rest des Spektrums steht damit im Einklang: zwei Singulets für *tert*-Butyl-, ein Singulett für Methylgruppen, und vier Singulets für aromatische Protonen. Die Konformation der Moleküle entspricht also der in den Formeln suggerierten Ausrichtung.

Beim Vergleich der NMR-Spektren von **8a** und **8b** fällt auf, daß die intramolekularen Wasserstoffbrücken in **8a** etwas geöffnet sind, was man generell in *p*-verbrückten Calixarenen mit abnehmender Länge der Brücke beobachtet^[18]. Diese Deformation des „neu gebildeten“ Calixarens lässt sich auch am Sin-



gulett der Methylgruppen ablesen, die bei **8a** ($\delta = 2.21$) stärker aus dem abschirmenden Bereich der Benzolringe des darunter liegenden „ursprünglichen Calixarens“ herausgedreht sind als bei **8b** ($\delta = 1.90$).

Tabelle 1. 1H -NMR-Daten ($CDCl_3$, 400 MHz, δ -Werte, in Klammern Kopplungskonstanten in Hz) der doppelten Calixarene **8**.

Proton	8a	8b	
-OH	9.352 7.228	10.180 6.135	(br s, 4H) (s, 2H)
Ar-H	6.997 6.980 6.764 6.742	6.998 6.897 6.821 6.568	(s, 4H) (s, 4H) (s, 4H) (s, 4H)
Ar- CH_2 -Ar	4.189 (14.0) 4.116 (12.9) 3.407 (14.1) 3.262 (13.0)	4.209 (13.8) 4.155 (13.1) 3.422 (13.9) 3.205 (13.2)	(d, 4H) (d, 4H) (d, 4H) (d, 4H)
$-(CH_2)_n-$	3.777 2.338 1.405	3.84 2.591 1.805	(m, 4H) (m, 4H) (m, 4H)
$-CH_3$	2.209	1.897	(s, 6H)
$-C(CH_3)_3$	1.250 0.923	1.290 0.806	(s, 18H) (s, 18H)

Wir sind dabei, weitere doppelte Calix[4]arene des Typs **3** herzustellen. Eine andere Synthesestrategie, bei der „vorgefertigte“ Calix[4]aren-Einheiten verknüpft werden, sollte auch Verbindungen mit drei und mehr Calixarenen in „Kopf-Schwanz“-Anordnung zugänglich machen.

Experimentelles

Als Beispiel wird die Synthese von **8a** beschrieben; alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und zu 100 % den Molekülpeak im FD-Massenspektrum.

6a: Eine Lösung von 4.0 g (5.4 mmol) **4** (1:1 Komplex mit Toluol) und 4.8 g (12.1 mmol) **5a** in 180 mL wasserfreiem Acetonitril wurde mit 0.82 g (5.9 mmol) K_2CO_3 unter Rückfluß erhitzt (Argon, Rührer). Nach 40 h wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in CH_2Cl_2 (30 mL) und Wasser (20 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, gewaschen und getrocknet. Der braune Rückstand wurde zunächst durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, $CHCl_3$) gereinigt. Umkristallisation aus Aceton ergab schließlich 5.27 g (89 %) **6a** in Form farbloser Kristalle, Schmp. 194–197 °C; 1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 7.90 (s, 2 H, OH), 7.34–6.84 (m, 26 H, ArH), 4.99 (s, 4 H; O-CH₂-Ar), 3.97 (t, J = 7 Hz, 4 H; CH_2-CH_2 -Ar), 4.29 und 3.30 (jeweils d, J = 12.9 Hz, 4 H; Ar-CH₂-Ar), 2.94 (t, J = 7 Hz, 4 H; Ar-O-CH₂), 2.32–2.25 (m, 4 H; CH_2-CH_2 -CH₂), 1.28 und 0.99 (jeweils s, 18 H; C(CH₃)₃).

7a: 2.6 g (2.37 mmol) **6a** wurden in 100 mL Eisessig gelöst, mit 2.1 g Pd/C (5 %) versetzt und bei Raumtemperatur unter Atmosphärendruck hydriert. Nach etwa 7 h unter starkem Rühren war die Wasserstoffaufnahme beendet. Nach Entfernen des Katalysators wurde das Filtrat eingedampft, der Rückstand in 50 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung mit $NaHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wurde schließlich über eine kurze Säule (Kieselgel, $CHCl_3$ /Diethylether 50:1) gereinigt, wobei 1.99 g (92 %) **7a** als farbloses, amorphes Produkt erhalten wurden; 1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 6.68–7.07 (m, 16 H; ArH + 2 H; OH), 5.50 (br s, 2 H, OH), 3.96 (t, J = 7 Hz, 4 H; CH_2-CH_2 -Ar), 4.30 und 3.30 (jeweils d, J = 12.9 Hz, 4 H; Ar-CH₂-Ar), 2.81 (t, J = 7 Hz, 4 H; Ar-O-CH₂), 2.28–2.23 (m, 4 H; CH_2-CH_2 -CH₂), 1.28 und 0.98 (jeweils s, 18 H; C(CH₃)₃). Doppelcalixarene **8a:** Eine Lösung von 1.5 g (1.64 mmol) **7a** und 0.964 g (3.28 mmol) 2,6-Bis(brommethyl)-4-methylphenol in 50 mL Eisessig wurde unter Rühren während 24 h zur siedenden Lösung von 0.72 g Zinkacetat in 250 mL Eisessig getropft. Nach weiteren 45 h unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der dunkelgrüne Rückstand mit $CHCl_3$ (40 mL) und Wasser (30 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit $NaHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt, gewaschen und eingedampft. Durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, $CHCl_3$ und *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 2:3) konnten schließlich 75 mg (3.9 %) reines **8a**, Schmp. > 400 °C, gewonnen werden (1H -NMR siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 13. August 1993 [Z 6282]

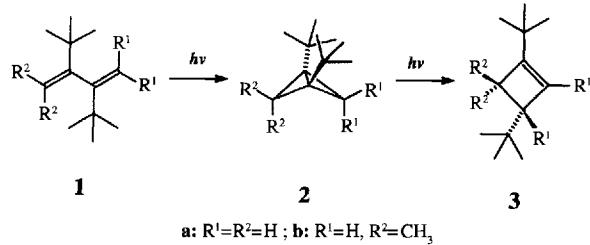
- [1] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990; *Calixarenes. A Versatile Class of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [2] C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth.* **1990**, 86, 234–237; C. D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart, *ibid.* **1990**, 86, 238–242; J. H. Munch, C. D. Gutsche, *ibid.* **1990**, 86, 243–246.
- [3] Kurzer Überblick: V. Böhmer, A. M. McKervey, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, 25, 195–207; zur selektiven Funktionalisierung vgl.: J. D. van Loon, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Org. Prep. Proced. Int.* **1992**, 24, 437–462.
- [4] P. D. Beer, A. D. Keefe, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3675.
- [5] J.-D. van Loon, D. Kraft, M. J. K. Ankoné, W. Verboom, S. Harkema, W. Vogt, V. Böhmer, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5176–5179.
- [6] A. M. McKervey, M. Owens, H.-R. Schulten, W. Vogt, V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 326–328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 280–282.
- [7] D. Kraft, J.-D. van Loon, M. Owens, W. Verboom, W. Vogt, M. A. McKervey, V. Böhmer, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4941–4944.
- [8] Z. Asfari, R. Abidi, F. Arnaud, J. Vicens, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1992**, 13, 163–169.
- [9] Z. Asfari, J. Weiss, J. Vicens, *Pol. J. Chem.* **1992**, 66, 709–711.
- [10] J. L. Atwood, S. G. Bott, C. Jones, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1349–1351.
- [11] X. Delaigue, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, E. Leize, S. Kieffer, A. Van Dorsselaer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3285–3288.
- [12] S. Arimori, T. Nagasaki, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 887–889.
- [13] V. Böhmer, H. Goldmann, W. Vogt, J. Vicens, Z. Asfari, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1391–1394.
- [14] A. Arduini, G. Manfredi, A. Pochini, A. R. Sicuri, R. Ungaro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 936–937.
- [15] Z. Asfari, J. Vicens, J. Weiss, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 627–628.
- [16] E. Kelderman, L. Derhaeg, G. J. T. Heesink, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, N. F. van Hulst, A. Persoons, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1107–1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1075–1077.
- [17] H. Goldmann, W. Vogt, E. Paulus, V. Böhmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6811–6817.
- [18] V. Böhmer, H. Goldmann, W. Vogt, E. F. Paulus, F. L. Tobiason, M. J. Thielman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1990**, 1769–1775.

Photoisomerisierung hochalkylierter Butadiene **

Henning Hopf*, Helmut Lipka und Marit Traetteberg

Es ist seit langem bekannt, daß hochsubstituierte acyclische 1,3-Diene nichtplanare Molekülstrukturen den ebenen *s-trans*- und *s-cis*-Konformationen vorziehen^[1]. Wie sich diese Abweichung von der Planarität, die im Extremfall zur orthogonalen Anordnung der beiden „Doppelbindungshälften“ führen kann, auf das chemische Verhalten dieser Verbindungen auswirkt, ist hingegen bislang kaum untersucht worden. Mit der Entwicklung einer einfachen und abwandlungsfähigen Methode zur Herstellung hochalkylierter, darunter auch *tert*-butylsubstituierter Butadiene, haben wir vor kurzem die Voraussetzung dafür geschaffen^[2], der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Orthogonalität und Reaktivität acyclischer Verbindungen nachgehen zu können. Wir berichten hier über Photoisomerisierungen ausgewählter Polyalkyldiene, die in verdünnter Lösung (0.05–2 %) in inertem Lösungsmittel (Pentan, Cyclohexan etc.) bei Raumtemperatur direkt bestrahlt (450 W Hg-Hochdrucklampe) wurden. Die Stammverbindung 1,3-Butadien lagert sich unter diesen Bedingungen in ein Gemisch aus Cyclobuten und Bicyclobutan um, wobei der Anteil an Monocyclohexan deutlich überwiegt^[3], und die Ausbeute an Bicyclobutan bestenfalls im Bereich weniger Prozente liegt. Zugabe von Kupfer(I)-chlorid führt zwar zu einer Vergrößerung des Bicyclobutananteils, ohne jedoch den Prozeß zu einer präparativ bedeutsamen Methode zu machen^[4].

Ganz anders im Falle der polyalkylierten Diene: Das laut Röntgenstrukturanalyse^[5] und Elektronenbeugung^[6] orthogonale 2,3-Di-*tert*-butyl-1,3-butadien **1a** isomerisiert beim Bestrahen (60 min) ausschließlich zum Bicyclobutan **2a** (60 % Ausbeute). Das noch höher substituierte Butadien **1b** lagert sich entsprechend in das Dimethyllderivat **2b** um^[7]. Beide Photoproducte sind bei fortgesetzter Bestrahlung nicht stabil: **2a** geht in **3a**, **2b** in **3b** über^[7], die wiederum die einzigen Reaktionsprodukte sind. Vermutlich wird bei dieser Ringöffnung die zentrale Bindung von **2** gespalten und das entstehende 1,3-DiyI stabilisiert sich anschließend durch eine Wasserstoffwanderung.



Verringert man den sterischen Druck im Molekülinneren, in dem man – wie beispielsweise in *trans*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-butadien **4** – einen der voluminösen Substituenten an die Peripherie des Diens verlagert, so kann sich offenkundig eine *s-cis*-Konformation einstellen^[8], denn als einziges Photoprodukt wird

[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dr. H. Lipka

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Postfach 3329, D-3802 Braunschweig

Telefax: Int. + 531/391-5388

Prof. Dr. M. Traetteberg

Department of Chemistry, University of Trondheim
N-7055 Dragvoll (Norwegen)

[**] Sterisch gehinderte Doppelbindungssysteme, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der BASF AG danken wir für die Überlassung von Chemikalien. – 2. Mitteilung: [2].