

Neue [2.2]Paracyclophan-1,9-diene aus 1,9(10)-Dibrom-[2.2]paracyclophan-1,9-dien

Michael Stöbbe, Oliver Reiser, Reinhard Näder und Armin de Meijere*

Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

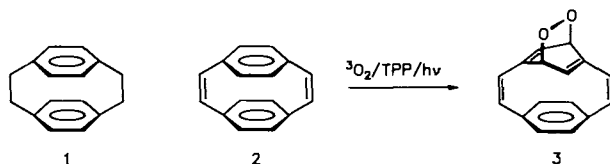
Eingegangen am 12. März 1987

Das durch Photobromierung von [2.2]Paracyclophan (1) erhältliche Gemisch aus 1,1,9,9- und 1,1,10,10-Tetrabrom[2.2]paracyclophan (4) lieferte mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylmethylether die 1,9(10)-Dibrom[2.2]paracyclophan-1,9-diene (5). Hieraus ließen sich in jeweils einem Schritt [2.2]Paracyclophan-1,9-dien (2) und 1,9(10)-Bis(trimethylsilyl)[2.2]paracyclophan-1,9-dien (12) gewinnen. Palladium(0)-katalysierte Kupplungen von 5 mit Vinyl-Z-Substraten ($Z = H, SiMe_3, CHO, CO_2Me$ und Phenyl) ergaben neue brückensubstituierte Divinyl-Derivate 14 des [2.2]Paracyclophan-1,9-diens, die durch Diels-Alder-Addition geeigneter Dienophile in brückenanellierte Systeme wie 18 und 23 übergeführt werden können.

New [2.2]Paracyclopane-1,9-dienes from 1,9(10)-Dibromo-[2.2]paracyclopane-1,9-diene

The mixture of 1,1,9,9- and 1,1,10,10-tetrabromo[2.2]paracyclophane (4), obtained by photobromination of [2.2]paracyclophane (1) upon treatment with potassium *tert*-butoxide in *tert*-butyl methyl ether, gave the 1,9(10)-dibromo[2.2]paracyclophane-1,9-dienes (5). One-step reactions led to [2.2]paracyclophane-1,9-diene (2) and 1,9(10)-bis(trimethylsilyl)[2.2]paracyclophane-1,9-dienes (12). Palladium(0)-catalyzed coupling reactions of 5 with several vinyl-Z substrates ($Z = H, SiMe_3, CHO, CO_2Me$, and phenyl) yielded new bridge-substituted divinyl derivatives 14 of [2.2]paracyclophane-1,9-diene, which upon Diels-Alder addition of appropriate dienophiles can be transformed into bridge-annulated systems such as 18 and 23.

Seit der Entdeckung des [2.2]Paracyclophans (1) konzentrierte sich das Interesse an derartigen Verbindungen zum einen auf die elektronischen Wechselwirkungen zwischen ihren komprimierten π -Systemen. Zum anderen wurde die durch die erzwungene Nähe bedingte, andersartige chemische Reaktivität der Stammverbindung 1 und anderer Arensubstituierter Derivate in zahlreichen Untersuchungen eingehend studiert¹⁾. Da im weiteren Sinne in 1 auch die Brücken Substituenten der Aromaten sind, überrascht es wenig, daß auch deren Funktionalisierung zu veränderten Reaktivitäten der aromatischen Hälften führt. So reagiert im Gegensatz zu [2.2]Paracyclophan (1) das doppelt ungesättigte [2.2]Paracyclophan-1,9-dien (2) glatt zu einem Endoperoxid²⁾. Da sich hieraus leicht eine Vielzahl oxyfunktionalisierter Derivate von 2 mit intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen gewinnen lassen²⁻⁴⁾, suchten wir nach einer möglichst kurzen und preiswerten Synthese des Diens 2 aus dem kommerziell erhältlichen 1 und stießen dabei auch auf neue Möglichkeiten der Brückenfunktionalisierung von 2.

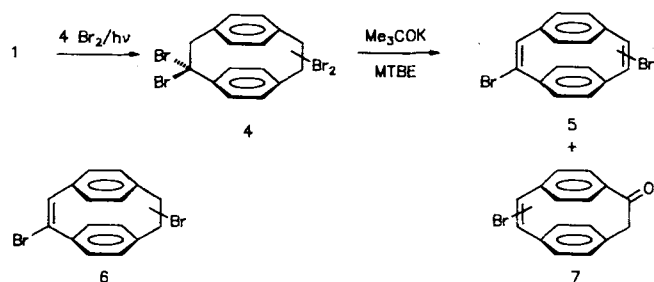


1,9(10)-Dibrom-, 1,9(10)-Bis(trimethylsilyl)- und [2.2]Paracyclophan-1,9-dien

Im Hinblick auf einen kürzeren Zugang zum Dien 2 wurde zunächst die Vierfachbromierung von [2.2]Paracyclophan (1) nach Dewhirst und Cram⁵⁾ verbessert. Die Beob-

achtung, wonach bei der unter intensiver UV-Bestrahlung durchgeführten Umsetzung von 1 mit *N*-Bromsuccinimid (NBS)⁶⁾ stets eine deutliche Rotfärbung auftrat, legte die Vermutung nahe, daß die Bromierung von 1 besser gleich mit freiem Brom durchführbar sein müsse. Tatsächlich erhielt man nach Zugabe von 4 Äquivalenten Brom innerhalb 4 bis 8 h zu einer siedenden Lösung von 1 in Tetrachlormethan unter gleichzeitiger Bestrahlung mit einer 200-Watt-Tageslichtlampe mit 85–95% Ausbeute (Lit.⁵⁾ 50%) ein ca. 1:1-Gemisch der isomeren 1,1,9,9- und 1,1,10,10-Tetrabrom[2.2]paracyclophane (4), welches entsprechend früheren Beobachtungen^{5,6)} auch Beimengungen an Tri- und Pentabromiden aufwies. Da bei diesem Verfahren das Abtrennen des Succinimids von den schwerlöslichen Tetrabromiden 4 entfiel, ließ sich der Maßstab problemlos auf bis zu 100 g eingesetztes 1 steigern.

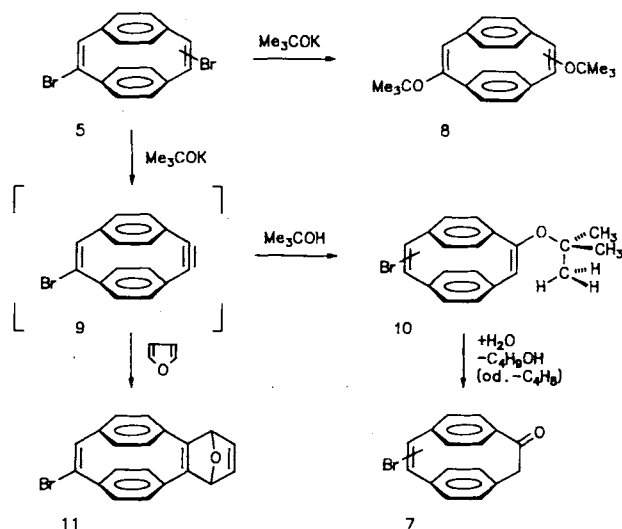
Die rohen Tetrabromide 4 wurden ohne weitere Reinigung in wasserfreiem *tert*-Butylmethylether (MTBE) bei Raumtemperatur 6 h mit überschüssigem (10–20%) Kalium-*tert*-butylat behandelt. Dabei fiel ein komplexes Gemisch mit den isomeren 1,9(10)-Dibrom[2.2]paracyclophan-1,9-dienen (5) als Hauptprodukten (Relativanteil 40–44%) an, begleitet von etwa 20–28% der 9(10)-Brom[2.2]paracyclophan-9-en-1-one (7), etwa 5–8% 1,9(10)-Dibrom[2.2]paracyclophan-1-en (6) und weiteren nicht identifizierten Produkten. Während sich die Bromketone 7 aufgrund ihrer höheren Polarität säulenchromatographisch leicht abtrennen ließen, war 6, welches aus der Beimengung von Tribromiden im Tetrabromparacyclophan 4 resultieren muß, schwieriger zu entfernen. Zweimaliges Chromatographieren an Kieselgel (Petrolether) lieferte aber das schneller eluierende Isomerengemisch von 5 in 28–31proz. Ausbeute.



Eine Trennung der isomeren Dibromdiene **5** im präparativen Maßstab gelang zwar nicht. Doch ließen sich durch fraktionierende Kristallisation der langsamer eluierenden Dibromdien-Fractionen aus Aceton zumindest kleinere Mengen (0,5–1%) des 1,9-Dibromdiens 1,9-**5** rein gewinnen. Das 1,10-Isomere wurde für analytische Zwecke durch manuelle Auslese der in größeren Formen anfallenden Kristalle von 1,10-**5** (*n*-Heptan) gewonnen.

Bemerkenswert ist vor allem die Bildung der Brommonoenketone **7**. Da die Dibromdiene **5** gegenüber Wasser und Alkoholen praktisch inert sind, kann **7** offenbar nicht durch Hydrolyse von **5** entstanden sein. Unter den zur Eliminierung angewandten Bedingungen könnte vielmehr **5** zu dem gespannten Acetylen **9** dehydrobromiert werden. Daran dürfte sich der im Verlauf der Reaktion gebildete *tert*-Butylalkohol zum Enoether **10** addieren und dieser könnte, wie schon für ähnliche Verbindungen diskutiert⁷⁾, bei der Aufarbeitung zu **7** hydrolysieren. Mechanistisch möglich, aber unter den angewandten Bedingungen unwahrscheinlich, ist auch eine direkte Bildung von **7** aus **10** durch thermische Eliminierung von Isobuten im Sinne einer Retro-En-Reaktion. Tatsächlich konnte im nicht aufgearbeiteten Rohprodukt ¹H-NMR-spektroskopisch kein **7** nachgewiesen werden.

Schema 1



Weitere Hinweise für das zwischenzeitliche Auftreten des Acetylen **9** ergeben sich aus Abfangexperimenten. Während **5** mit Furan allein auch bei 70°C nicht reagiert, lieferte seine

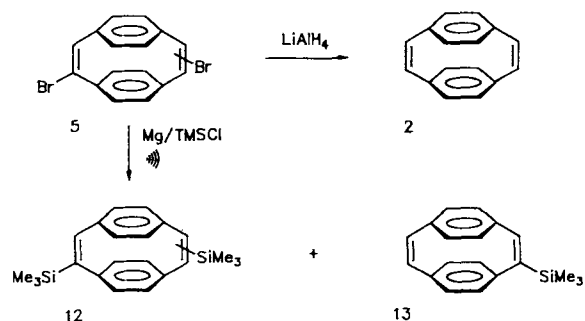
Umsetzung mit 2,1 mol Kalium-*tert*-butylat in Gegenwart von Furan nach chromatographischer Aufarbeitung 22% Furanaddukt **11**, 22% Bromketon **7** und 8% Edukt.

In einem Abfangexperiment mit einem größeren Basenüberschuß (30 mol Me₃COK) wurden nach 30 min neben viel polymerem Material 15% des sehr empfindlichen 1,9(10)-Di-*tert*-butoxy[2.2]paracyclophan-1,9-diens (**8**) isoliert; **8** zeigte im Massenspektrum keinen Molekülionenpeak, sondern lediglich denjenigen des, offenbar durch zweifache Retro-En-Reaktion entstehenden, entsprechenden 1,9(10)-Diketons.

Das durch doppelte Dehydrobromierung von Tetrabrom-[2.2]paracyclophan **4** zwar nur in mittelmäßigen Ausbeuten, aber ohne weiteres im Maßstab von 25–30 g zugängliche Dibromdien **5** läßt sich vielseitig verwenden.

Mit überschüssigem (60fach) LiAlH₄ in Tetrahydrofuran (6 h, Raumtemperatur) wird **5** in rund 90proz. Ausbeute zum [2.2]Paracyclophan-1,9-dien (**2**) reduziert (Schema 2). Auf diesem nur dreistufigen Weg läßt sich **2** nunmehr aus [2.2]-Paracyclophan (**1**) in einer Gesamtausbeute von 22–25% erheblich schneller und preisgünstiger gewinnen als nach der von Dewhirst und Cram⁵⁾ erschlossenen Sequenz (14% Gesamtausbeute, 5 Stufen).

Schema 2



Die Umsetzung des Isomerengemischs **5** mit Magnesium in Gegenwart von Chlortrimethylsilan (TMSCl) unter Ultraschallung führte zur Substitution beider Halogenatome durch Trimethylsilylgruppen (49% Ausbeute). Die analoge Reaktion des isomerenreinen 1,9-**5** lieferte das entsprechende 1,9-Bissilyldien 1,9-**12** mit 63% Ausbeute. Als Nebenprodukte wurden stets über die Brücken verknüpfte Oligomere sowie 1-(Trimethylsilyl)[2.2]paracyclophan-1,9-dien (**13**) beobachtet. Die höhermolekularen Produkte ließen sich säulenchromatographisch, das 1-(Trimethylsilyl)dien **13** von den Bissilyldien **12** leicht durch fraktionierende Kristallisation aus Ethanol abtrennen. Eine Trennung der isomeren Bissilyldiene **12** durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Petroether) gelang zwar nicht, doch konnte einem ca. 1:1-Gemisch durch fünfmaliges fraktionierendes Umkristallisieren das schneller kristallisierende 1,10-**12** zu etwa einem Viertel isomerenrein abgerungen werden.

Die Bis(trimethylsilyl)[2.2]paracyclophan-1,9-diene, 1,9- und 1,10-**12**, heben sich von dem üblichen Löslichkeitsverhalten der meisten Paracyclophane deutlich ab. Selbst bei

– 100°C lösen sie sich in Methylcyclohexan noch mit bis zu 10 g/l. Damit stellen sie sehr interessante Liganden für Reaktionen mit Metallatomen dar, die beispielsweise unter diesen Bedingungen ausgeführt werden können³⁾.

Vinylierung der 1,9(10)-Dibrom[2.2]paracyclophan-1,9-diene (5)

An beiden Brücken arenanellierte [2.2]Paracyclophane stellen interessante Modellverbindungen dar, die jeweils vier über σ -Bindungen verknüpfte, zueinander senkrecht stehende π -Systeme enthalten. Erste Vertreter dieser Klasse wurden kürzlich von Wing Chan und Wong⁷⁾ beschrieben. Allerdings erhielten sie die Stammverbindung Dibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien aus Terphenylophan⁸⁾ in drei Stufen mit lediglich 0.7% Gesamtausbeute. Mit besseren Ausbeuten und breiterer Variabilität der ankondensierten Ringe sollten solche Systeme durch doppelte Anellierung an das geeignet substituierte Grundgerüst zugänglich sein.

Da nach Untersuchungen von Hopf und Psiorz⁹⁾ eine Sechsringanellierung über die Diels-Alder-Addition von Dien an [2.2]Paracyclophan-1-en mangels dienophiler Reaktivität des letzteren nicht gelang, wohl aber durch [2 + 4]-Cycloaddition von Tosylacetylen an 1-Vinyl[2.2]paracyclophan-1-en, entwickelten wir einen Zugang zu 1,9(10)-Divinyl[2.2]paracyclophan-1,9-dien-Derivaten **14**, um sie als Dien-Komponenten in einer entsprechenden [4 + 2]-Cycloaddition einsetzen zu können.

Dazu diente eine neuere Variante¹⁰⁾ der seit etwa 10 Jahren bekannten Heck-Reaktion¹¹⁾, nach der sich Vinylhalogenide (X = Br, I) mit einer Reihe meist elektronenarmer Olefine unter Palladium(0)-Katalyse glatt zu konjugierten Dien kuppeln lassen. Die für die Umsetzung von Iodiden berichteten sehr milden Bedingungen ließen sich allerdings auf das weniger reaktive Dibromdien nicht anwenden, vielmehr wurden Temperaturen von 40–100°C bei Reaktionszeiten von 2–5 d benötigt (Tab. 1).

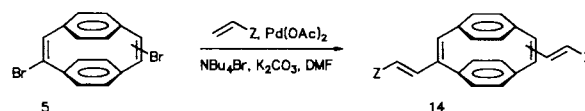
Tab. 1. Ausbeuten und Reaktionsbedingungen für die Kupplung von 1,9(10)-Dibrom[2.2]paracyclophan-1,9-dien (**5**) mit Vinyl-Z-Substraten

	Divinyl- diene Z	Dauer [d]	T [°C]	Ausb. (%)
14a	H ^{a)}	3	80	20
14b	SiMe ₃	5	60	19
14c	CHO ^{b)}	4	40	37
14d	CO ₂ Me	5	40	38
14e	Phenyl	2	100	71
14f	p-C ₆ H ₄ F	2	100	80

^{a)} 1,9-/1,10-**14a** wurde früher bereits auf anderem Wege dargestellt⁹⁾. — ^{b)} NaHCO₃ als Base.

Unter diesen Bedingungen lieferten die Dibromdiene **5** mit Acrylsäure-methylester in Gegenwart von Palladium(II)-acetat und Tetrabutylammoniumbromid/Kaliumcarbonat in wasserfreiem Dimethylformamid in 38proz. Ausbeute ein Gemisch der zweifachen Kupplungsprodukte

14d. Analog ergab die Reaktion mit Acrolein den entsprechenden Dialdehyd **14c** (37% Ausbeute). Mit wesentlich besseren Ausbeuten (71 bzw. 80%) gelangen die Kupplungen mit Styrol und 4-Fluorstyrol zu **14e** und **14f**. Mit Trimethylvinylsilan wurde nach 5 d bei 60°C ebenfalls vollständiger Umsatz beobachtet. Doch waren neben dem erwarteten Kupplungsprodukt **14b** (19% Ausbeute) beachtliche Mengen (20–30%) an partiell und vollständig desilylierten Divinyldienen entstanden; letztere ließen sich allerdings säulenchromatographisch leicht abtrennen.



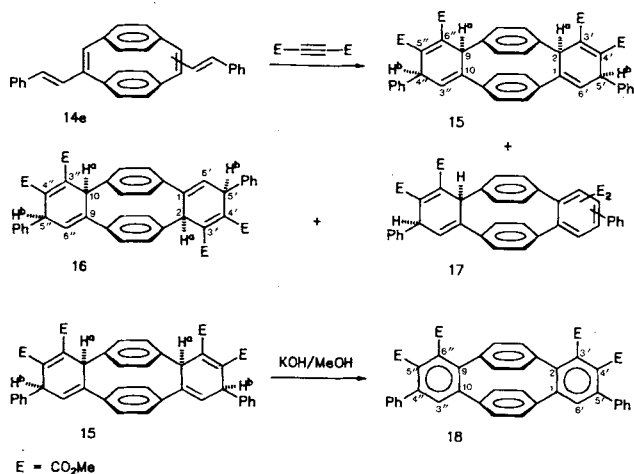
Analog literaturbekannten Beispielen¹¹⁾ verliefen alle Kupplungsreaktionen von **5** mit hoher Stereoselektivität zu Produkten, deren (*E*)-Konfiguration leicht anhand der sehr großen *trans*-Kopplungskonstanten (s. Tab. 2) eindeutig belegt ist.

Tab. 2. ¹H-NMR-spektroskopische Daten der 1,9(10)-Divinyl[2.2]paracyclophan-1,9-dien-Derivate (270 MHz, CDCl₃, δ_{CHCl_3} = 7.24)

Verb.	1'-H	δ [ppm] ^{a)} 2'-H	2(9/10)-H	³ J _{1,2(trans)} ^{a)} [Hz]	δ [ppm] ^{a)} Phan- aromaten-H
14a	6.79/ 6.79	5.40/ 5.40	7.09/ 7.09	17.2/ 17.2	6.57, 6.49/ 6.55, 6.50
14b	6.91/ 6.91	6.10/ 6.10	7.08/ 7.08	18.6/ 18.6	6.51, 6.45/ 6.51, 6.47
14c	7.51/ 7.51	6.34/ 6.34	7.57/ 7.57	15.6/ 15.6	6.53, 6.57/ 6.56, 6.54
14d	7.69/ 7.69	6.07/ 6.07	7.44/ 7.44	15.6/ 15.6	6.51, 6.49/ 6.51, 6.48
14e^{b)}	7.42/ 7.43	6.73/ 6.75	7.31/ 7.31	15.8/ 15.8	6.64, 6.58/ 6.64, 6.55
14f	7.13/ 7.13	6.73/ 6.73	7.21/ 7.21	15.8/ 15.8	6.59, 6.57/ 6.60, 6.58

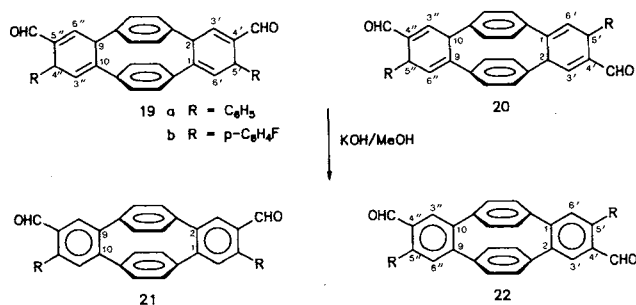
^{a)} 1,9-/1,10-Derivat. — ^{b)} [D₆]Aceton.

Offenbar wegen zu geringer Polaritätsunterschiede ließen sich die Isomerenpaare 1,9-**14**/1,10-**14** in keinem Falle durch Säulenchromatographie präparativ trennen. Dies gelang aber für die Diphenylderivate **14e** nach Addition von Dienophilen wie Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) bzw. Propinal relativ glatt. 1,9(10)-**14e** reagierte mit ADM in 12 h bei 150°C vollständig; die beiden Isomeren **15** und **16** wurden nach Chromatographie an Kieselgel mit je 15% Ausbeute rein erhalten, daneben wurden Produkte des Typs **17** isoliert (30% Ausbeute), bei denen einer der brückenanellierten Ringe in **15** bzw. **16** aromatisiert war. Mit ⁵J = 10.0 Hz im ¹H-NMR-Spektrum von **15** weist die Kopplungskonstante zwischen H^a und H^b einen Wert auf, der an der oberen Grenze für derartige Fernkopplungen liegt¹²⁾ und damit auf eine relativ starre Wannenkonformation des anellierten Sechsrings schließen läßt.

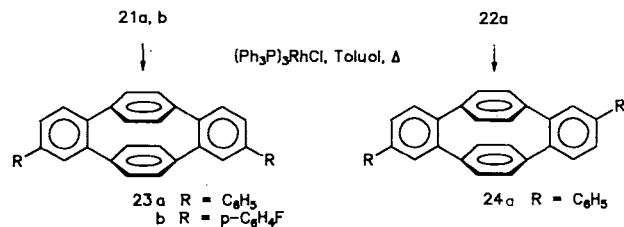


Daß die Diels-Alder-Addukte **15/16** bereitwillig aromatisieren, wurde durch Behandlung von **15** mit 5proz. methanolischer KOH-Lösung in Gegenwart von Luftsauerstoff bestätigt. Nach 18 h bei 40°C war **15** vollständig zu **18** dehydriert.

Zwar wäre **18** auch als Vorstufe für den Kohlenwasserstoff **23** geeignet, doch dürfte die dazu nötige Decarboxylierung der nach Verseifung erhältlichen Tetracarbonsäure schlechtere Ausbeuten¹³⁾ liefern als die Decarbonylierung der Dialdehyde **19/20**, die durch Cycloaddition von Propinal an **1,9(10)-14e** erhalten wurden (4 d, 90°C, 62% Ausbeute).



Das Isomerengemisch **19a/20a** ließ sich problemlos trennen; einfacher war es jedoch, die Mischung **19/20** durch 5minütiges Erwärmen mit 2proz. methanolischer KOH-Lösung zu dehydrieren und die Dialdehyde **21a, b** und **22a, b** nach Chromatographie an Kieselgel zu isolieren (**21a, 22a**: 31% bzw. 28% Ausbeute, bezogen auf **14e**; **21b, 22b**: 14% bzw. 13% Ausbeute, bezogen auf **14f**).



21a, b und **22a** ließen sich durch Behandeln mit Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium (Wilkinson-Katalysator) ohne weiteres zu **23a, b** bzw. **24** decarbonylieren. Somit er-

öffnen diese Umformungen des käuflichen [2.2]Paracyclophans (**1**) einen viel besseren und vielseitigeren Zugang zu brückenbenzoanellierten [2.2]Paracyclophan-Derivaten als die kürzlich bekannt gewordene Synthesesequenz⁷⁾.

Diese Arbeit wurde von der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* finanziell sowie den Firmen *Degussa AG*, *Hüls AG*, *Hoechst AG*, *E. Merck AG* und *Dynamit Nobel AG* durch Sachspenden großzügig unterstützt. M. S. und O. R. danken der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für Stipendien.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Bruker WH 270, WM 400; δ = 0 für Tetramethylsilan, δ = 7.24 für Chloroform, δ = 7.15 für [D₅]Benzol, δ = 2.04 für [D₅]Aceton. — ¹³C-NMR: Bruker WP 80, WH 270 und WM 400; δ = 77.00 für Deuteriochloroform. — IR: Perkin-Elmer 297 und 399. — UV: Perkin-Elmer-Hitachi. — MS: Varian MAT CH-7. — Schmp.: Electrothermal Melting Point App., unkorrigiert. — Säulenchromatographie (SC): Merck Kieselgel 60, mesh 70–230; soweit nicht anders vermerkt, R_F-Werte im Laufmittel der SC-Trennung. — Dünnschichtchromatographie (DC): Merck Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminiumfolie, Betrachtung unter UV.

1,1,9,9- und 1,1,10,10-Tetrabrom[2.2]paracyclophan [**1,1,9,9-(10,10)-4**]¹⁴⁾: Zu einer siedenden Mischung von 51.5 g (247 mmol) [2.2]Paracyclophan (**1**) und 1.5 l wasserfreiem Tetrachlormethan wurde während 5–7 h eine Lösung von 158.1 g (989 mmol) Brom in 150 ml Tetrachlormethan getropft. Während dieser Zeit wurde kräftig gerührt und aus einem Abstand von 10–20 cm mit einer 200-Watt-Glühlampe bestrahlt. Nach dem Ende der Bromzugabe wurde bis zum Verschwinden der Bromfärbung unter Rückfluß erhitzt und weiter bestrahlt. Ohne Rücksicht auf den ausgefallenen Niederschlag wurde das noch heiße Reaktionsgemisch einmal mit 300 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung und zweimal mit je 300 ml Wasser gewaschen. Die wäßrige Phase wurde jeweils gründlich mit Tetrachlormethan extrahiert. Man engte zur Trockene ein, digerierte den Rückstand mit 400 ml Diethylether/Petrolether (PE) (30–50°C) (1:1) und filtrierte ab, Ausb. 110–123 g (85–95%) **4**. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): **1,1,9,9-4**: δ = 4.62 [s, 4H, 2(10)-H], 6.74 und 7.27 (AA'BB'-System, ³J = 8.0 Hz, 8H, Aromaten-H). **1,1,10,10-4**: δ = 4.60 [s, 4H, 2(9)-H], 6.70 und 7.30 (2 s, 8H, Aromaten-H).

1,9- und 1,10-Dibrom[2.2]paracyclophan-1,9-dien [**1,9(10)-5**]: Eine Mischung von 118.3 g (226 mmol) der rohen Tetrabromparacyclophane **4** und 60.8 g (542 mmol) frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butylat in 1.8 l *tert*-Butylmethylether (MTBE) wurde 6.5 h bei Raumtemp. gerührt. Danach filtrierte man die Reaktionsmischung durch eine G-3-Fritte und extrahierte den Filterkuchen einmal mit 300 ml MTBE. Die vereinigten Filtrate wurden je einmal mit 300 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung und 300 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat engte man im Rotationsverdampfer ein und entfernte die restlichen flüchtigen Bestandteile i. Ölpumpenvak. Unter leichtem Überdruck chromatographierte man das Rohprodukt an 600 g Kieselgel (Säule 40 × 6.5 cm) mit Petrolether (30–50°C): Fraktion I (R_f = 0.22): 6.86 g (8%) **5**, II: 7.32 g **5** (rel. Anteil 73%), III (R_f = 0.22 und 0.09): 29.85 g **5** (rel. Anteil 54%) und *1,9(10)-Dibrom[2.2]paracyclophan-1-en* (**6**); mit Toluol: Fraktion IV (R_f = 0.53, Dichlormethan): 14.12 g (21%) *9(10)-Brom[2.2]paracyclophan-9-en-1-one* (**7**). Man digerierte Fraktion II zur Entfernung partiell dehydrobromierter Produkte mit 30 ml Diethylether und saugte ab. Fraktion III wurde noch zweimal an 600 g Kieselgel [Säule 46 × 6.5 cm, Petrolether

(30–50°C)] chromatographiert; Gesamtausb. 25.34 g (31%) 1,9(10)-5.

1,9-Dibrom[2.2]paracyclophan-1,9-dien [1,9-5]: Durch fraktionierende Kristallisation 1,9-5-angereicherter (langsam eluierender) Fraktionen aus Aceton, Schmp. 234°C. — IR (KBr): 3040 cm⁻¹, 1640, 1550, 1360, 1285, 1140, 1095, 920, 825, 815, 715, 690. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 6.56 und 6.62 (AA'BB'-System, ³J = 8.0 Hz, 8H, Aromaten-H), 7.47 [s, 2(10)-H]. — ¹³C-NMR (20.15 MHz, CDCl₃): δ = 123.91, 130.66, 131.05, 137.13, 138.27, 139.85. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 364/362/360 (31/63/32, M⁺), 283/281 (29/29, M – Br), 202 (100, M – 2Br).

C₁₆H₁₀Br₂ (362.1) Ber. C 53.08 H 2.78 Br 44.14
Gef. C 52.84 H 2.71 Br 44.23

1,10-Dibrom[2.2]paracyclophan-1,9-dien [1,10-5]: Man kristallisierte 500 mg (1.38 mmol) einer Mischung 1,9(10)-5 aus siedendem Heptan um und ließ das Lösungsmittel bei Raumtemp. aus einer Kristallisierschale abdampfen. Während 1,9-5 einen mikrokristallinen Belag auf der Glasoberfläche bildete, ergab 1,10-5 größere Kristalle, die mechanisch abgelöst wurden (185 mg). Nach zweimaligem Umkristallisieren dieser Kristalle erhielt man 104 mg (21%) isomerenreines 1,10-5, Schmp. 204°C. — IR (KBr): 3030 cm⁻¹, 2920, 1640, 1570, 1540, 1375, 1300, 1155, 950, 860, 830, 820, 710. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 6.53 (s, 4H, Aromaten-H), 6.68 (s, 4H, Aromaten-H), 7.45 [s, 2(9)-H]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 364/362/360 (34/67/34, M⁺), 283/281 (28/28, M – Br), 202 (100, M – 2Br).

C₁₆H₁₀Br₂ (362.1) Ber. C 53.08 H 2.78 Br 44.14
Gef. C 53.09 H 2.72 Br 44.39

[2.2]Paracyclophan-1,9-dien (2): Zu einer auf 0°C gekühlten und gut gerührten Suspension von 16.0 g (0.42 mmol) LiAlH₄ in 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) tropfte man während 30 min eine in der Wärme gesättigte Lösung von 18.34 g (50.66 mmol) 1,9(10)-5 in 300 ml THF. Nach 6 h Rühren bei Raumtemp. hydrolysierte man vorsichtig auf dem Eisbad mit 16 ml Wasser, 16 ml 15proz. Natronlauge und 48 ml Wasser. Man erwärmte dann 30 min auf 50°C und extrahierte nach Filtration des Rohgemischs den fast farblosen Hydroxid-Niederschlag noch dreimal mit 400 ml heißem THF. Eindampfen zur Trockene und Umkristallisieren aus siedendem *n*-Heptan (Aktivkohle) lieferte 7.54 g (73%) 2 (verunreinigt mit 1.8% [2.2]Paracyclophan-1-en). SC vom Rückstand der Mutterlösung und der Filterextrakte an 20 g Kieselgel (Säule 8 × 3 cm, Dichlormethan/PE 60–80°C) erbrachten weitere 1.98 g (19%) 2 (mit 10% [2.2]Paracyclophan-1-en); Gesamtausb. 9.52 g 2 (verunreinigt mit 3% [2.2]Paracyclophan-1-en). Die physikalischen Daten von 2 stimmen mit denen von Lit.⁹ überein. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 6.48 (s, 8H, Aromaten-H), 7.19 [s, 1(2,9,10)-H]. — ¹³C-NMR (20.15 MHz, CDCl₃): δ = 130.76 [C-4(5,7,8,12,13,15,16)], 136.98 [C-1(2,9,10)], 137.74 [C-3(6,11,14)].

1,9-Bis(trimethylsilyl)[2.2]paracyclophan-1,9-dien [1,9-12]: Eine Mischung von 5.523 g (15.25 mmol) 1,9-5, 15 ml (108 mmol) Chlortrimethylsilan (TMSCl) und 1.11 g (45 mmol) Magnesiumspänen in 80 ml THF wurde kurz auf 50°C erwärmt und danach 2 h in einem auf 0°C temperierten Ultraschallbad beschallt. Anschließend dekantierte man vom unumgesetzten Magnesium und wusch die rohe Mischung zweimal mit je 100 ml Wasser. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Nach Vereinigen und Trocknen der organischen Phasen entfernte man alle flüchtigen Komponenten und chromatographierte den Rückstand an 150 g Kieselgel (Säule 34 × 3 cm, PE 30–50°C): Fraktion I (R_f = 0.37, *n*-Hexan): 2.118 g (40%) 1,9-12, II (R_f = 0.37 und 0.32, *n*-Hexan): 1.986 g 1,9-12 und 1-(Trimethylsilyl)[2.2]paracyclophan-1,9-dien

(13). Umkristallisieren von Fraktion II (Ethanol) erbrachte weitere 1.23 g (23%) 1,9-12, Gesamtausb. 3.348 g (63%) 1,9-12, Schmp. 187°C. — IR (KBr): 3040 cm⁻¹, 2955, 2890, 1580, 1520, 1485, 1370, 1300, 1245 (SiCH₃), 975, 840 (CSi), 825, 780, 750, 725, 690, 620. — UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 286 nm (2.82), 311 (2.27, sh). — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.25 (s, 18H, SiCH₃), 6.30 und 6.38 (AA'BB'-System, ³J = 8.0 Hz, 8H, Aromaten-H), 7.36 [s, 2(10)-H]. — ¹³C-NMR (20.15 MHz, CDCl₃): δ = 129.93 und 130.03 [C-4(5,7,8,12,13,15,16)], 138.27 [C-3(11)], 142.86 [C-6(14)], 143.17 [C-2(10)], 155.76 [C-1(9)]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 348 (79, M⁺), 333 (51, M – CH₃), 275 (4, M – SiMe₃), 73 (100, SiMe₃⁺).

C₂₂H₂₈Si₂ (348.6) Ber. C 75.79 H 8.10 Gef. C 75.75 H 8.29

1,9- und 1,10-Bis(trimethylsilyl)[2.2]paracyclophan-1,9-dien (12): Zu einer von außen beschallten Mischung aus 2.20 g (90.5 mmol) Magnesiumspänen und 16 ml (115 mmol) TMSCl in 20 ml THF gab man bei 0°C während 20 min eine Suspension von 10.86 g (30.0 mmol) 1,9(10)-5 in 90 ml THF. Nach 2 h Beschallung arbeitete man wie oben auf, Ausb. 5.091 g (49%) 12. Fünfmaliges fraktionierendes Umkristallisieren der ca. 1:1-Mischung erbrachte isomerenreines 1,10-12, farblose Blättchen, Schmp. 173°C. — IR (KBr): 3040 cm⁻¹, 3020, 2950, 2895, 1660, 1635, 1580, 1520, 1485, 1245 (SiCH₃), 1100, 970, 905, 830 (CSi), 750, 720, 630, 565. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.25 (s, 18H, SiCH₃), 6.29 [s, 12(13,15,16)-H], 6.39 [s, 4(5,7,8)-H], 7.36 [s, 2(9)-H]. — ¹³C-NMR (20.15 MHz, CDCl₃): δ = 129.72 und 130.20 [C-4(5,7,8,12,13,15,16)], 138.90 [C-3(6)], 142.19 [C-11(14)], 143.02 [C-2(9)], 155.73 [C-1(10)].

C₂₂H₂₈Si₂ (348.6) Ber. C 75.79 H 8.10 Gef. C 75.70 H 8.23

9-Brom-3',6'-dihydro-3',6'-epoxy-1,2-benzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien (11): Zu einer Suspension aus 330 mg (2.92 mmol) Kalium-*tert*-butylat, 5 ml (68.70 mmol) Furan und 20 ml MTBE wurde bei Raumtemp. während 30 min eine Lösung von 500 mg (1.38 mmol) 1,9(10)-5 in 20 ml MTBE getropft. Das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit je 50 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung, die wäßrige Phase einmal mit 50 ml MTBE gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde an 50 g Kieselgel (Säule 30 × 2 cm, Laufmittel Dichlormethan/PE 60–80°C, 1:1) chromatographiert: Fraktion I (R_f = 0.82): 40 mg (8%) 1,9(10)-5. II (R_f = 0.45): 90 mg (22%) 9(10)-7. III (R_f = 0.13): 105 mg (22%) 11.

11 wurde aus Heptan umkristallisiert, Ausb. 85 mg (18%), Zers.-P. 174°C. — IR (KBr): 3000 cm⁻¹, 1540, 1380, 1285, 1260, 1095, 1035, 1020, 865. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 5.78 [m, 3'(6')-H], 6.29 [ABCD-System, δ_A = 6.08, δ_B = 6.43, δ_C = 6.12, δ_D = 6.53, ³J(AB) = 8.6 Hz, ³J(CD) = 8.2 Hz, ⁴J(AC) = 1.6 Hz, ⁴J(BD) = 1.8 Hz, 4H, Aromaten-H], 6.56–6.69 (m, 4H, Aromaten-H), 7.42 (s, 10-H), 7.44 [m, 4'(5')-H]. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 350/348 (M⁺), 334/332 (M⁺ – O), 322/320 (M⁺ – CO), 269 (M⁺ – Br), 239 (100).

C₂₀H₁₃BrO (349.2) Ber. C 68.79 H 3.75 Br 22.88
Gef. C 68.51, 68.87 H 3.76, 3.76 Br 22.93

1,9- und 1,10-Di-*tert*-butoxy[2.2]paracyclophan-1,9-dien [1,9-(10)-8]: Zu einer Suspension aus 4.65 g (41.40 mmol) Kalium-*tert*-butylat, 10 ml (137.40 mmol) Furan und 40 ml MTBE wurde bei Raumtemp. während 30 min eine Lösung von 500 mg (1.38 mmol) 5 in 20 ml MTBE getropft und anschließend noch 4 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zweimal mit je 50 ml gesättigter NH₄Cl-Lösung, die wäßrige Phase einmal mit 50 ml MTBE gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde an 50 g Kieselgel (Säule 30 × 2 cm, Laufmittel Pentan/Essigester, 5:1) chromatographiert, man erhielt (R_f = 0.94) 72 mg (15%) 1,9(10)-8. — ¹H-NMR

(270 MHz, CDCl_3): 1,9-**8**: $\delta = 1.45$ [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 6.49 [s, 2(10)-H], 6.57 (AB-System, $\delta_A = 6.60$, $\delta_B = 6.54$, $^3J = 8.3$ Hz, 8H, Aromaten-H); 1,10-**8**: $\delta = 1.45$ [s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 6.40 (s, 4H, Aromaten-H), 6.49 [s, 2(9)-H], 6.66 (s, 4H, Aromaten-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 236 (47, M - $2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 118 (100).

Kupplungsreaktionen von Dibrom[2.2]paracyclophan-1,9-dien (5) mit Olefinen

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV): Eine stickstoffgesättigte Mischung aus 1.0 mmol Dibrom[2.2]paracyclophan-1,9-dien [1,9(10)-**5**], 5.0 mmol Kaliumcarbonat, 2.0 mmol Tetrabutylammoniumbromid und 25 mg (0.11 mmol) Palladium(II)-acetat in 20 ml wasserfreiem Dimethylformamid (DMF) wurde in einer mit Schraubkappe verschlossenen dickwandigen Flasche die angegebene Zeit unter Rühren erwärmt. Nach Ende der Reaktion wurde mit 100 ml Dichlormethan verdünnt und fünfmal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Die Waschphasen wurden einmal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen und Einengen der organischen Phasen wurde das Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert.

1,9- und 1,10-Divinyl[2.2]paracyclophan-1,9-dien [1,9(10)-14a]: 1.00 g (2.76 mmol) 1,9(10)-**5** wurde in einem 300-ml-Glasautoklaven, auf den 3 atm Ethylen gepreßt wurden, 3 d bei 80°C nach AAV umgesetzt. Das Produkt wurde an 50 g Kieselgel (Säule 12 \times 3.5 cm, Dichlormethan/Hexan, 1:1) chromatographiert: 140 mg (20%) 1,9(10)-**14a** ($R_f = 0.80$). — IR (KBr): 2950 cm^{-1} , 2900, 2850, 1600, 1580, 1450, 1370, 1090, 980, 900, 830, 720. — ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): 1,9-**14a**: $\delta = 5.35$ –5.45 [m, $^2J = 1.4$ Hz, $^3J_{\text{cis}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17.2$ Hz, 4H, 2'(2'')-H], 6.48–6.56 (m, 8H, Aromaten-H), 6.79 [dd, $^3J_{\text{cis}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17.2$ Hz, 1'(1'')-H], 7.09 [s, 2(10)-H]; 1,10-**14a**: $\delta = 5.35$ –5.45 [m, $^2J = 1.4$ Hz, $^3J_{\text{cis}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17.2$ Hz, 4H, 2'(2'')-H], 6.50 (s, 4H, Aromaten-H), 6.55 (s, 4H, Aromaten-H), 6.79 [dd, $^3J_{\text{cis}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{trans}} = 17.2$ Hz, 1'(1'')-H], 7.09 [s, 2(9)-H]. — MS (70 eV): m/z (%) = 256 (100, M^+), 229 (24, M - C_2H_3), 202 (28, M - $2\text{C}_2\text{H}_3$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}$ Ber. 256.1252 Gef. 256.1252 (MS)

1,9- und 1,10-Bis[(E)-2-(trimethylsilyl)vinyl][2.2]paracyclophan-1,9-dien [1,9(10)-14b]: 1.0 g (2.76 mmol) 1,9(10)-**5** wurden mit 2.2 ml (13.8 mmol) Trimethylvinylsilan 5 d bei 60°C nach AAV umgesetzt. Das Produkt wurde zweimal an 250 g Kieselgel (Säule 42 \times 4 cm, PE 60–80°C) chromatographiert: 364 mg (33%) **14b** ($R_f = 0.30$) und 245 mg Mischfraktion ($R_f = 0.26$ –0.30), die neben **14b** noch Diene enthielt, die eine oder beide Trimethylsilylgruppen verloren hatten. **14b** wurde aus Ethanol umkristallisiert, Ausb. 210 mg (19%). — IR (KBr): 3050 cm^{-1} , 3020, 2950, 2900, 1590, 1530, 1390, 1240 (SiCH_3), 830 (CSi). — ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): 1,9-**14b**: $\delta = 0.13$ (s, 18H, SiCH_3), 6.10 [d, $^3J = 18.6$ Hz, 2'(2'')-H], 6.48 (AB-System, $\delta_A = 6.51$, $\delta_B = 6.45$, $^3J_{\text{AB}} = 8.2$ Hz, 4H, Aromaten-H), 6.91 [d, $^3J = 18.6$ Hz, 1'(1'')-H], 7.08 [s, 2(10)-H]; 1,10-**14b**: $\delta = 0.13$ (s, 18H, SiCH_3), 6.10 [d, $^3J = 18.6$ Hz, 2'(2'')-H], 6.47 (s, 4H, Aromaten-H), 6.51 (s, 4H, Aromaten-H), 6.91 [d, $^3J = 18.6$ Hz, 1'(1'')-H], 7.08 [s, 2(9)-H]. — MS (70 eV): m/z (%) = 400 (75, M^+), 327 (8, M - SiMe_3), 73 (100, SiMe_3^+).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Si}_2$ (400.7) Ber. C 77.93 H 8.05
Gef. C 77.77, 78.04 H 8.04, 8.00

[2.2]Paracyclophan-1,9-dien-(E)-1,9- und -1,10-diacrylaldehyd [1,9(10)-14c]: 1.00 g (2.76 mmol) 1,9(10)-**5** wurden mit 0.95 ml (14.2 mmol) Acrolein 4 d bei 40°C nach AAV umgesetzt. Abweichend von AAV wurden statt Kaliumcarbonat 2.3 g (27.4 mmol) NaHCO_3 verwendet. Das Produkt wurde an 50 g Kieselgel (Säule 12 \times 3.5 cm, Dichlormethan, $R_f = 0.15$) chromatographiert und mit 20 ml Hexan gewaschen, Ausb. 319 mg (37%). — IR (KBr): 2950 cm^{-1} , 2900, 2850, 2720, 1660 ($\text{C}=\text{O}$), 1600, 1105, 960. — ^1H -

NMR (270 MHz, CDCl_3): 1,9-**14c**: $\delta = 6.34$ [dd, $^3J = 15.6$, 7.8 Hz, 2'(2'')-H], 6.55 (AB-System, $\delta_A = 6.53$, $\delta_B = 6.57$, $^3J = 7.6$ Hz, 8H, Aromaten-H), 7.51 [d, $^3J = 15.6$ Hz, 1'(1'')-H], 7.57 [s, 2(10)-H], 9.77 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, CHO); 1,10-**14c**: $\delta = 6.34$ [dd, $^3J = 15.6$, 7.8 Hz, 2'(2'')-H], 6.54 (s, 4H, Aromaten-H), 6.56 (s, 4H, Aromaten-H), 7.51 [d, $^3J = 15.6$ Hz, 1'(1'')-H], 7.57 [s, 2(9)-H], 9.77 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2H, CHO). — MS (70 eV): m/z (%) = 312 (100, M^+), 284 (12, M - CO), 283 (10, M - CHO).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$ Ber. 312.1150 Gef. 312.1165 (MS)

[2.2]Paracyclophan-1,9-dien-(E)-1,9- und -1,10-diacrylsäure-dimethylester [1,9(10)-14d]: 1.00 g (2.76 mmol) 1,9(10)-**5** wurden mit 1.25 ml (13.8 mmol) Acrylsäure-methylester 5 d bei 40°C nach AAV umgesetzt. Das Produkt wurde an 50 g Kieselgel (Säule 12 \times 3.5 cm, Dichlormethan) chromatographiert, man erhielt 506 mg ($R_f = 0.32$) 1,9(10)-**14d**, das aus Toluol umkristallisiert wurde, Ausb. 388 mg (38%). — IR (KBr): 3050 cm^{-1} , 3020, 2980, 2940, 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1615, 1570, 1480, 1415, 1300, 1200, 1160, 970. — ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): 1,9-**14d**: $\delta = 3.73$ (s, 6H, CH_3), 6.07 [d, $^3J = 15.6$ Hz, 2'(2'')-H], 6.50 (AB-System, $\delta_A = 6.51$, $\delta_B = 6.49$, $^3J = 8.6$ Hz, 8H, Aromaten-H), 7.44 [s, 2(10)-H], 7.69 [d, $^3J = 15.6$ Hz, 1'(1'')-H]; 1,10-**14d**: $\delta = 3.73$ (s, 6H, CH_3), 6.07 [d, $^3J = 15.6$ Hz, 2'(2'')-H], 6.48 (s, 4H, Aromaten-H), 6.51 (s, 4H, Aromaten-H), 7.44 [s, 2(9)-H], 7.69 [d, $^3J = 15.6$ Hz, 1'(1'')-H]. — MS (70 eV): m/z (%) = 372 (100, M^+), 357 (8, M - CH_3), 313 (11, M - CO_2Me).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (372.4) Ber. C 77.40 H 5.41
Gef. C 77.74, 77.64 H 5.50, 5.50

1,9- und 1,10-Di[(E)-styryl][2.2]paracyclophan-1,9-dien [1,9(10)-14e]: 2.00 g (5.52 mmol) 1,9(10)-**5** wurden mit 2.6 ml (27.60 mmol) Styrol 2 d bei 100°C nach AAV umgesetzt. Das Produkt wurde an 50 g Kieselgel (Säule 12 \times 3.5 cm, Dichlormethan/PE 60–80°C, 1:4) chromatographiert. Man erhielt 1.79 g ($R_f = 0.14$) 1,9(10)-**14e**, das aus Toluol/Hexan (2:1) umkristallisiert wurde, Ausb. 1.61 g (71%). — IR (KBr): 3050 cm^{-1} , 3010, 1600, 1580, 1500, 1490, 1420, 955, 680. — ^1H -NMR (270 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): 1,9-**14e**: $\delta = 6.61$ (AB-System, $\delta_A = 6.64$, $\delta_B = 6.58$, Phanaromaten-H), 6.73 [d, $^3J = 15.8$ Hz, 2'(2'')-H], 7.31 [s, 2(10)-H], 7.42 [d, $^3J = 15.8$ Hz, 1'(1'')-H], 7.36–7.55 (m, 10H, Phenyl-H); 1,10-**14e**: $\delta = 6.55$ (s, 4H, Phanaromaten-H), 6.64 (s, 4H, Phanaromaten-H), 6.75 [d, $^3J = 15.8$ Hz, 2'(2'')-H], 7.31 [s, 2(9)-H], 7.43 [d, $^3J = 15.8$ Hz, 1'(1'')-H], 7.36–7.55 (m, 10H, Phenyl-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 408 (100, M^+).

$\text{C}_{32}\text{H}_{24}$ (408.5) Ber. C 94.08 H 5.92
Gef. C 94.27, 94.02 H 6.03, 6.05

1,9- und 1,10-Bis[(E)-4-fluorstyryl][2.2]paracyclophan-1,9-dien [1,9(10)-14f]: 2.00 g (5.52 mmol) 1,9(10)-**5** wurden mit 1.5 ml (12.6 mmol) 4-Fluorstyrol 2 d bei 100°C nach AAV umgesetzt. Das Produkt wurde an 50 g Kieselgel [Säule 12 \times 3.5 cm, Dichlormethan/PE (60–80°C), 1:4] chromatographiert. Man erhielt 2.14 g ($R_f = 0.24$) 1,9(10)-**14f**, das aus Toluol/Hexan (1:1) umkristallisiert wurde, Ausb. 1.97 g (80%). — IR (KBr): 3040 cm^{-1} , 3010, 1600, 1500, 1225 ($\text{C}-\text{F}$), 830. — ^1H -NMR (270 MHz, CDCl_3): 1,9-**14f**: $\delta = 6.58$ (AB-System, $\delta_A = 6.57$, $\delta_B = 6.59$, $^3J = 8.8$ Hz, 8H, Phanaromaten-H), 6.73 [d, $^3J = 15.8$ Hz, 2'(2'')-H], 6.99–7.05 (m, 4H, Phenyl-H), 7.13 [d, $^3J = 15.8$ Hz, 1'(1'')-H], 7.21 [s, 2(9)-H], 7.39–7.44 (m, 4H, Phenyl-H); 1,10-**14f**: $\delta = 6.58$ (s, 4H, Phanaromaten-H), 6.60 (s, 4H, Phanaromaten-H), 6.73 [d, $^3J = 15.8$ Hz, 2'(2'')-H], 6.99–7.05 (m, $^3J = 8.8$ Hz, 4H, Phenyl-H), 7.13 [d, $^3J = 15.8$ Hz, 1'(1'')-H], 7.21 [s, 2(9)-H], 7.39–7.44 (m, 4H, Phenyl-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 444 (42, M^+), 123 (100).

Umsetzung von 1,9(10)-14e mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM): 100 mg (0.24 mmol) 1,9(10)-**14e** wurden mit 112 mg

(0.80 mmol) ADM in 1.5 ml Xylol 12 h auf 150°C erhitzt. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand an 75 g Kieselgel (Säule 17 × 3.5 cm, Laufmittel Dichlormethan/Essigester, 15:1) chromatographiert: Fraktion I ($R_f = 0.80$): 31 mg 2,5',5'',10-Tetrahydro-5',5''-diphenyldibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien-3',3'',4',4''-tetracarbonsäure-tetramethylester (**16**). **16** wurde mit 5 ml Hexan gewaschen, Ausb. 25 mg (15%). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.49$ (s, 6H, CO_2Me), 3.62 (s, 6H, CO_2Me), 4.66 (AB-System, $\delta_A = 6.93$, $\delta_B = 6.81$, $^3J = 9.0$ Hz, 4H, Phanaromaten-H), 7.30–7.45 (m, 10H, Phenyl-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 692 (93, M^+), 688 (93, $\text{M} - 4\text{H}$). — II ($R_f = 0.58$ –0.60): 55 mg **17**. **17** wurde mit 5 ml Hexan gewaschen, Ausb. 51 mg (31%). — MS (70 eV): m/z (%) = 690 (100, M^+). — III ($R_f = 0.40$): 28 mg 2,4'',5',9-Tetrahydro-4'',5'-diphenyldibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien-3',4',5'',6''-tetracarbonsäure-tetramethylester (**15**). **15** wurde mit 5 ml Hexan gewaschen, Ausb. 25 mg (15%). — IR (KBr): 3030 cm^{-1} , 2950, 1725 (C=O), 1640 (C=C), 1435, 1270. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.48$ (s, 6H, CO_2Me), 3.63 (s, 6H, CO_2Me), 4.64 [AB-System, $\delta_A = 4.70$, $\delta_B = 4.58$, $^5J = 10.0$ Hz, $J = 2.6$, 2.2 Hz, 2(9,5',4'')-H], 6.06 [t, $J = 2.6$, 2.2 Hz, 6'(3'')-H], 6.31 (br. s, 4H, Phanaromaten-H), 6.73 (s, 2H, Phanaromaten-H), 6.99 (s, 2H, Phanaromaten-H), 7.28–7.43 (m, 10H, Phenyl-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 692 (100, M^+), 690 (28, $\text{M} - 2\text{H}$), 688 (9, $\text{M} - 4\text{H}$), 452 (14, $\text{M} - 4\text{CO}_2\text{CH}_3 - 4\text{H}$).

$\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{O}_8$ Ber. 692.24102 Gef. 692.24038 (MS)

4'',5'-Diphenyldibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien-3',4',5'',6''-tetracarbonsäure-tetramethylester (**18**): 10 mg (14 mmol) **15** wurden in 1 ml 5proz. methanolischer KOH-Lösung 18 h bei 40°C gerührt. Das Gemisch wurde in 5 ml Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet und eingedampft, Ausb. 6 mg (60%) **18**. — IR (KBr): 3030 cm^{-1} , 3015, 2950, 1740 (C=O), 1730 (C=O), 1495, 1230. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.66$ (s, 6H, CO_2Me), 3.72 (s, 6H, CO_2Me), 6.70 (s, 4H, Phanaromaten-H), 6.72 (s, 4H, Phanaromaten-H), 7.40–7.51 (m, 10H, Phenyl-H), 7.78 [s, 6'(3'')-H]. — MS (70 eV): m/z (%) = 688 (100, M^+).

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{O}_8$ Ber. 688.2097 Gef. 688.2104 (MS)

Ber. C 76.73 H 4.68 Gef. C 75.77 H 5.01

Umsetzung von 1,9(10)-**14e** mit Propinal: 370 mg (0.91 mmol) 1,9(10)-**14e** und 200 mg (3.70 mmol) Propinal wurden unter Stickstoff in 5 ml Toluol 4 d auf 90°C erhitzt. Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand an 70 g Kieselgel (Säule 30 × 2.5 cm, Laufmittel Dichlormethan) chromatographiert: Fraktion I ($R_f = 0.47$): 45 mg eines einfachen Diels-Alder-Addukts. — II ($R_f = 0.16$ –0.25): 288 mg (62%) einer Mischung aus 2,4'',5',9-Tetrahydro-4'',5'-diphenyldibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien-4',5''-dicarbaldehyd (**19**) und 2,5',5'',10-Tetrahydro-5',5''-diphenyldibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien-4',4''-dicarbaldehyd (**20**). — IR (KBr): 3080 cm^{-1} , 3040, 2940, 1700 (C=O), 1640 (C=C), 1500, 1460, 1400, 1160, 910, 840, 780, 710. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): **19**: $\delta = 4.52$ –4.62 [m, 2(9,5',4'')-H], 6.07–6.10 [m, 6'(3'')-H], 6.74 (br. s, 4H, Phanaromaten-H), 7.14 (br. s, 4H, Phanaromaten-H), 7.21–7.44 (m, 10H, Phenyl-H), 7.52 [d, $J = 2$ Hz, 3'(6'')-H], 9.48 (s, CHO); **20**: $\delta = 4.52$ –4.62 [m, 2(10,5',5'')-H], 6.07–6.10 [m, 6'(6'')-H], 6.38 (AA'BB'-System, $\delta_{AA'} = 6.41$, $\delta_{BB'} = 6.35$, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 4H, Phanaromaten-H), 6.91 (AA'BB'-System, $\delta_{AA'} = 6.99$, $\delta_{BB'} = 6.83$, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 4H, Phanaromaten-H), 7.21–7.44 (m, 10H, Phenyl-H), 7.52 [d, $J = 2$ Hz, 3'(3'')-H], 9.48 (s, CHO). — MS (70 eV): m/z (%) = 516 (100, M^+), 512 (23, $\text{M} - 4\text{H}$), 487 (37, $\text{M} - \text{CHO}$).

$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (516.6) Ber. C 88.34 H 5.46 Gef. C 88.33 H 5.56

Umsetzung von 1,9(10)-**14** mit Propinal und anschließende Dehydrierung: 580 mg (1.42 mmol) 1,9(10)-**14e** und 200 mg (3.70 mmol)

Propinal wurden unter Stickstoff in 5 ml Toluol 4 d auf 90°C erhitzt. Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand wurde in 20 ml einer 2proz. methanolischen KOH-Lösung aufgenommen und 5 min unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in 50 ml Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit je 20 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet und eingedampft, der Rückstand wurde an 50 g Kieselgel (Säule 10 × 3.5 cm, Laufmittel Dichlormethan/Hexan, 1:1) chromatographiert: Fraktion I ($R_f = 0.63$ in Dichlormethan): 215 mg 5',5''-Diphenyldibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien-4',4''-dicarbaldehyd (**22**). **22** wurde mit 5 ml Hexan gewaschen, Ausb. 201 mg (28%). — IR (KBr): 3060 cm^{-1} , 3020, 1670 (C=O), 1580, 1500, 1450, 1400, 1150, 830, 780, 700. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.73$ (AB-System, $\delta_A = 6.74$, $\delta_B = 6.72$, $^3J = 8.0$ Hz, 8H, Phanaromaten-H), 7.49–7.60 (m, 10H, Phenyl-H), 7.77 [s, 6'(6'')-H], 8.25 [s, 3'(3'')-H], 10.12 (s, CHO). — MS (70 eV): m/z (%) = 512 (38, M^+), 511 (100, $\text{M} - 1$). — II ($R_f = 0.46$): 241 mg 4'',5'-Diphenyldibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien-4',5''-dicarbaldehyd (**21**). **21** wurde mit 5 ml Hexan gewaschen, Ausb. 222 mg (31%). — IR (KBr): 3070 cm^{-1} , 3040, 1685 (C=O), 1605, 1580, 1500, 1450, 1400, 1160, 850, 740, 700. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.74$ (br. s, 8H, Phanaromaten-H), 7.75 [s, 6'(3'')-H], 8.28 [s, 3'(6'')-H], 10.10 (s, CHO). — MS (70 eV): m/z (%) = 512 (100, M^+), 511 (39, $\text{M}^+ - 1$).

$\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_2$ Ber. 512.1776 Gef. 512.1751 (MS)

Umsetzung von 1,9(10)-**14f** mit Propinal und anschließende Dehydrierung: 1.30 g (2.92 mmol) 1,9(10)-**14f** und 400 mg (7.40 mmol) Propinal wurden unter Stickstoff in 20 ml Xylol 5 d auf 110°C erhitzt. Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand wurde in 20 ml einer 2proz. methanolischen KOH-Lösung aufgenommen und 5 min unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in 50 ml Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit je 20 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet und eingedampft, der Rückstand an 50 g Kieselgel (Säule 10 × 3.5 cm, Laufmittel Dichlormethan/Hexan, 1:1) chromatographiert: Fraktion I ($R_f = 0.60$ in Dichlormethan): 205 mg (13%) 5',5''-Bis(4-fluorphenyl)dibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien-4',4''-dicarbaldehyd (**22b**). — IR (KBr): 3060 cm^{-1} , 3020, 1675 (C=O), 1500, 1220 (C–F), 1150, 825. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.70$ (AB-System, $\delta_A = 6.74$, $\delta_B = 6.66$, $^3J = 8.0$ Hz, 8H, Phanaromaten-H), 7.20 (m, 4H, Phenyl-H), 7.48 (m, 4H, Phenyl-H), 7.66 [s, 6'(6'')-H], 8.24 [s, 3'(3'')-H], 10.08 (s, 2H, CHO). — MS (70 eV): m/z (%) = 548 (100, M^+). — II ($R_f = 0.42$ in Dichlormethan): 230 mg (14%) 4'',5'-Bis(4-fluorphenyl)dibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien-4',5''-dicarbaldehyd (**21b**). — IR (KBr): 3080 cm^{-1} , 3040, 1680 (C=O), 1500, 1220 (C–F), 1155, 830, 730. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.74$ (s, 8H, Phanaromaten-H), 7.22 (m, 4H, Phenyl-H), 7.50 (m, 4H, Phenyl-H), 7.72 [s, 6'(3'')-H], 8.29 [s, 3'(6'')-H], 10.10 (s, 2H, CHO). — MS (70 eV): m/z (%) = 548 (100, M^+).

4',5''-Diphenyldibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien (**23a**): Unter Stickstoff wurden 100 mg (0.20 mmol) **21a** und 440 mg (0.47 mmol) Wilkinson-Katalysator in 10 ml Toluol 5 d unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte unlösliche Bestandteile ab, dampfte das Filtrat ein, chromatographierte den Rückstand an 15 g Kieselgel (Säule 10 × 1 cm, Laufmittel Dichlormethan/Hexan, 1:4) und erhielt nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Hexan 49 mg (55%) **23** ($R_f = 0.35$). — IR (KBr): 3030 cm^{-1} , 2940, 1600, 1500, 1460, 840, 780, 700. — UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 257 nm (4.75). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6): $\delta = 6.64$ (s, 4H, Phanaromaten-H), 6.66 (s, 4H, Phanaromaten-H), 7.72 [ABX-System, $\delta_A = 7.65$, $\delta_B = 7.54$, $\delta_X = 7.98$, $^3J(\text{AB}) = 7.8$ Hz, $^4J(\text{BX}) = 1.8$ Hz, 6'(5',3',3'',4'',6'')-H],

7.20–7.29 und 7.57–7.59 (m, 10H, Phenyl-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 456 (M^+ , 100).

$C_{36}H_{24}$ Ber. 456.1878 Gef. 456.1858 (MS)
Ber. C 94.70 H 5.30 Gef. C 94.77 H 5.30

4',5"-Bis(4-fluorphenyl)dibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien (**23b**): Unter Stickstoff wurden 100 mg (0.18 mmol) **21b** und 359.3 mg (0.38 mmol) Wilkinson-Katalysator in 30 ml Toluol 12 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte unlösliche Bestandteile ab, dampfte das Filtrat zur Trockne ein und nahm den Rückstand in 950 ml Dichlormethan auf. Vom hierin unlöslichen Rhodiumkomplex wurde abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert, Ausb. 31 mg (35%). — IR (KBr): 2950 cm^{-1} , 1600, 1500, 1450, 1220 (C–F), 820, 730. — 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.73 (s, 4H, Phanaromaten-H), 6.75 (s, 4H, Phanaromaten-H), 7.10–7.23 (m, 4H, Aromaten-H), 7.59–7.77 (m, 8H, Aromaten-H), 7.89 [d, 4J = 1.8 Hz, 3'(6'')-H]. — MS (70 eV): m/z (%) = 492 (100, M^+).

$C_{36}H_{22}F_2$ (492.5) Ber. C 87.8 H 4.5 Gef. C 88.0 H 4.7

4',4"-Diphenyldibenzo[2.2]paracyclophan-1,9-dien (**24**): Unter Stickstoff wurden 94 mg (0.18 mmol) **22a** und 340 mg Wilkinson-Katalysator in 50 ml Toluol 18 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte unlösliche Bestandteile ab und dampfte das Filtrat ein. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen, das hierin unlösliche Carbonylchlorobis(triphenylphosphan)rhodium wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedampft, der Rückstand wurde aus Toluol/Ethanol (1:1) umkristallisiert, Ausb. 26 mg (29%). — IR (KBr): 3015 cm^{-1} , 2940, 1600, 1500, 900, 840, 780, 740, 700. — UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 254.7 nm (4.63). — 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.71 (br. s, 8H, Phanaromaten-H), 7.50 (m, 10H, Phenyl-H), 7.80 [ABX-System, δ_A = 7.75, δ_B = 7.70, δ_X = 7.94, 3'(5',6',3'',5'',6'')-H]. — MS (70 eV): m/z (%) = 456 (78, M^+), 77 (100).

CAS-Registry-Nummern

1: 1633-22-3 / 2: 6572-60-7 / 4 (Isomer 1): 7567-81-9 / 4 (Isomer 2): 109764-60-5 / 5 (Isomer 1): 109764-61-6 / 5 (Isomer 2): 109764-62-7 / 6 (Isomer 1): 109764-63-8 / 6 (Isomer 2): 109764-64-9 / 7 (Isomer 1): 109764-65-0 / 7 (Isomer 2): 109764-66-1 / 8 (Isomer 1): 109764-68-3 / 8 (Isomer 2): 109764-69-4 / 11: 109764-67-2 / 12 (Isomer 1): 100813-94-3 / 12 (Isomer 2): 100813-96-5 / 13: 109786-26-7 / 14a (Isomer 1): 109764-70-7 / 14a (Isomer 2): 109764-71-8 / 14b (Isomer 1): 109764-72-9 / 14b (Isomer 2): 109764-73-0 / 14c (Isomer 1): 109764-74-1 / 14c (Isomer 2): 109764-75-2 / 14d (Isomer 1): 109764-76-3 / 14d (Isomer 2): 109764-77-4 / 14e (Isomer 1): 109764-78-5 / 14e (Isomer 2): 109764-79-6 / 14f (Isomer 1): 109764-84-3 / 14f (Isomer 2): 109764-85-4 / 15: 109764-80-9 / 16: 109764-81-0 / 17: 109764-82-1 / 18: 109764-83-2 / 19a: 109764-86-5 / 19b: 109764-88-7 / 20a: 109764-87-6 / 20b: 109764-89-8 / 21a: 109764-90-1 / 21b: 109764-92-3 / 22a: 109764-91-2 / 22b: 109764-93-4 / 23a: 109764-94-5 / 23b: 109764-95-6 / 24a: 109764-96-7 / $CH_2=CHTMS$: 754-05-2 / 4- $FC_6H_4CH=CH_2$: 405-99-2

¹⁾ Vgl. Übersichten: ^{1a)} Ph. M. Keehn, St. M. Rosenfeld, *Cyclophanes*, Academic Press, New York, London 1983. — ^{1b)} V. Boekelheide, *Top. Curr. Chem.* **113** (1983) 87. — ^{1c)} F. Vögtle, P. Neumann, *Fortschr. Chem. Forsch.* **48** (1974) 67. — ^{1d)} D. J. Cram, J. M. Cram, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 204. — ^{1e)} H. Hopf, *Naturwissenschaften* **70** (1983) 349.

^{2a)} I. Erden, P. Göllitz, R. Näder, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **93** (1981) 605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 581. — ^{2b)} M. Stöbbe, U. Behrens, G. Adiwidjaja, P. Göllitz, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **95** (1983) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 867; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1221.

³⁾ M. Stöbbe, *Dissertation*, Univ. Hamburg, 1986.

^{4a)} M. Stöbbe, S. Kirchmeyer, G. Adiwidjaja, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **98** (1986) 162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 171. — ^{4b)} M. Stöbbe, O. Reiser, Th. Thiemann, R. G. Daniels, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2353.

⁵⁾ K. C. Dewhirst, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 3115.

⁶⁾ D. J. Cram, R. C. Helgeson, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 3515.

⁷⁾ C. Wing Chan, H. N. C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4790.

⁸⁾ N. Jacobsen, V. Boekelheide, *Angew. Chem.* **90** (1978) 49; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 46.

⁹⁾ M. Psiorz, *Dissertation*, Univ. Braunschweig, 1983.

¹⁰⁾ T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 2667.

^{11a)} H. Dieck, R. Heck, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1083. — ^{11b)} Vgl. Übersicht bei: H. U. Reißig, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **34** (1986) 1066.

¹²⁾ Vgl. H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 116f., Thieme, Stuttgart 1983.

¹³⁾ Vgl. H. Hopf, *Angew. Chem.* **84** (1972) 471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 419.

¹⁴⁾ R. Näder, *Dissertation*, Univ. Göttingen, 1978, vgl. auch: H. Hopf, M. Psiorz, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1836.

[87/87]