

REAKTIONEN DES [6]PARACYCLOPHAN-8,9-DICARBONSÄUREDIEHTHYLESTERS:

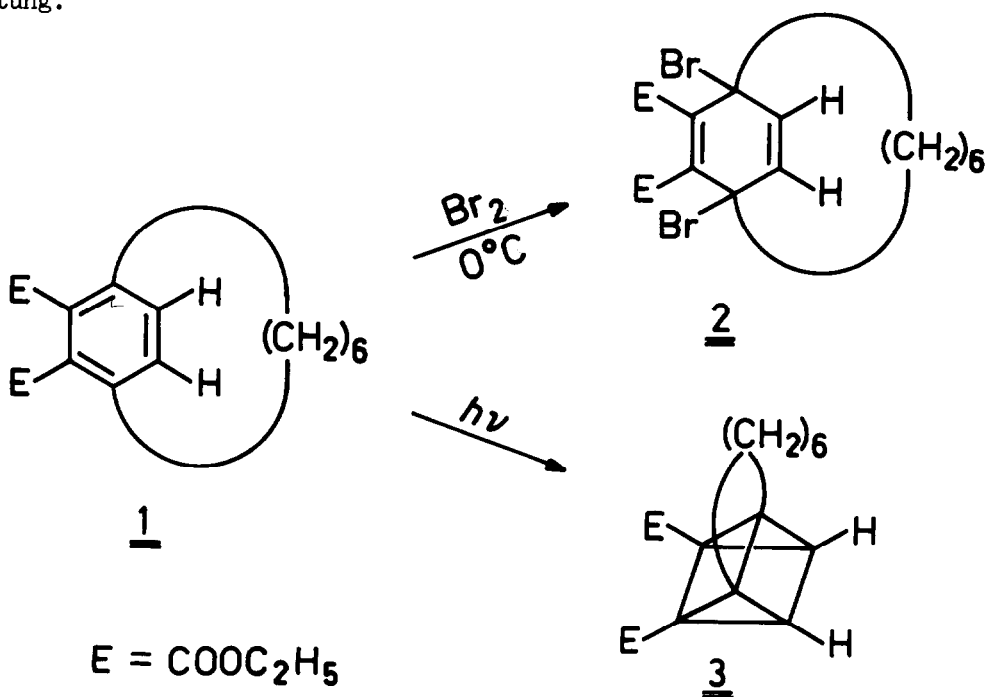
BROM-ADDITION UND PRISMAN-BILDUNG¹⁾

Jörg Liebe, Christian Wolff und Werner Tochtermann⁺

Institut für Organische Chemie der Universität, D-2300 Kiel, Germany

Abstract: The title compound 1 adds bromine at 0°C and gives the dibromide 2 in 33 % yield; irradiation of 1 yields the prismane 3 in 56 % yield.

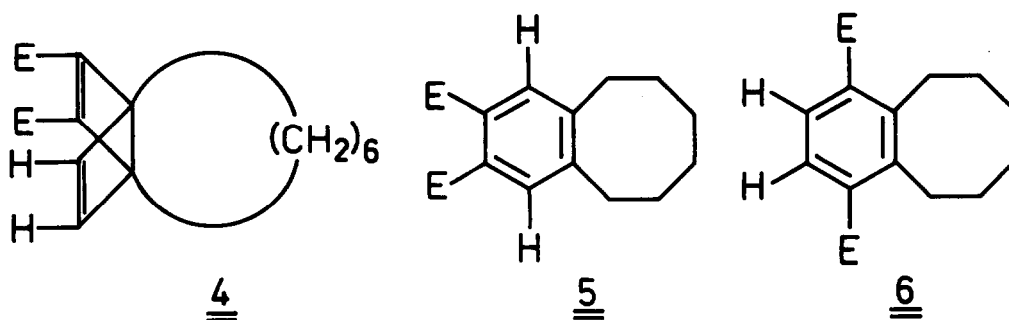
Die kürzlich gefundene Synthese von [6]Paracyclophan-8,9-dicarbonsäurediethylester (1)²⁾ gibt uns die Möglichkeit zu einem eingehenden Studium der molekularen Eigenschaften¹⁾ und der Reaktivität dieses gespannten Phans. Wir berichten hier über die Umsetzung mit Brom und über den Verlauf der Belichtung.



Eine Lösung von 1 in Dichlormethan entfärbt bei 0°C eine langsam zuge-
 tropfte verdünnte Lösung von Brom im gleichen Lösungsmittel³⁾. Wird das Lö-
 sungsmittel nach Zugabe der molaren Menge Brom bei 0°C entfernt, so erhält

man das kristalline, in Lösung relativ empfindliche Dibromid 2 vom Schmp. 83-85°C (aus Ether/n-Pentan) in 33-proz. Ausbeute. Die Konstitution 2 eines (o,o)-Bicyclododecadiens⁴⁾ folgt aus den analytischen⁵⁾ und spektroskopischen Daten (Tabelle 1). Das ^{13}C -NMR-Spektrum in C_6D_6 zeigt nur neun Kohlenstoffe und die typische Partialstruktur eines tertiären Bromids⁴⁾. Die Mutterlauge enthält neben weiterem 2 noch eine zweite, bislang nicht rein isolierte Verbindung. Zwei miteinander koppelnde Dubletts im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 4.85$ und 6.37 ppm (jeweils 1H, $J = 7$ Hz) legen die Vermutung nahe, daß hier noch ein anderes (1,2- ?) Bromaddukt an 1 vorliegt. Die Ringspannung im [6]Paracyclophan-System führt somit bei 1 zu einem den Alk(adi)enen vergleichbaren Verhalten gegenüber Brom. Andererseits bleiben in den NMR-Spektren von 1^{1,2)} die für Benzolderivate typischen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten erhalten.

Die Belichtung⁶⁾ von 1 in trockenem Ether (7 h bei +11°C) ergibt nach Chromatographie des Rohproduktes an Aluminiumoxid (Akt.-Stufe II-III) mit Ether/n-Pentan (1:1) das Prisman-Derivat 3 als farbloses Öl in 56-proz. Ausbeute. Die ersten Fraktionen und der Rohansatz enthalten ein Nebenprodukt, bei dem es sich aufgrund eines für derartige Dewarbenzole⁷⁾ charakteristischen Singulett bei $\delta = 6.59$ ppm (CDCl_3) im ^1H -NMR-Spektrum um 4 handeln könnte⁸⁾. Eine Abtrennung von restlichem 1 gelang bisher nicht. Im Unterschied zum [6]Paracyclophan^{7,9)} selbst, dessen Belichtung zum 1,4-Hexamethylen-Dewarbenzol⁷⁾ führt, liefert 1 somit in guter Ausbeute das Prisman 3¹⁰⁾. Die Konstitution 3 folgt aus den analytischen⁵⁾ und den in Tabelle 1 angegebenen spektroskopischen Daten. Auch hier zeigt das ^{13}C -Spektrum nur neun Kohlenstoffsignale, die bis auf dasjenige für die beiden Carbonylgruppen bei relativ hoher Feldstärke erscheinen ($\delta < 60$ ppm). Somit enthält 3 keine olefinischen und aromatischen Kohlenstoffe, wodurch andere Isomere ausscheiden. Besonders typisch ist die große $^1\text{J}_{\text{C-H}}$ -Kopplungskonstante des Dubletts bei 41.69 ppm, die mit 189.7 Hz noch über dem entsprechenden Wert des Grundkörpers liegt¹¹⁾.



Vorversuche deuten auf einen selektiven Verlauf der Thermolyse (20 h bei 80-120°C in Hexachlorbutadien) von 3 hin: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch konnte vor allem das Benzocycloocten 5¹²⁾ neben wechselnden Mengen 1, nicht aber 6, nachgewiesen werden. Somit deutet sich eine ähnliche Situation wie bei Oxaquadricyclan-Thermolysen^{12,13)} an. In Anbetracht der zahlreichen Faktoren, die die thermische Abwandlung von Prismanen^{10,14)} beeinflussen können, soll dieser Aspekt eingehend untersucht werden.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von 2 und 3

2: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.2-1.8 (m, 8H, 4 CH_2), darin bei 1.33 (t, 6H, 2 CH_3 , J = 7 Hz), 2.0-2.4 (m, 2H, 2 HCH), 2.8-3.1 (m, 2H, 2 HCH), 4.30 (q, 4H, 2 O-CH_2 , J = 7 Hz), 5.95 (s, 2H, =CH). - $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ = 14.00 (q, CH_3), 22.94 (t, CH_2), 25.74 (t, CH_2), 45.23 (t, CH_2), 60.47 (s, C-Br), 61.77 (t, O-CH_2), 130.92 (d, =CH), 137.65 (s, =C-), 165.24 (s, C=O).

3: UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 242 nm (sh), $\log \epsilon$ = 3.4. - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.5-2.3 (m, 12H, 6 CH_2), darin bei 1.26 (t, 6H, 2 CH_3 , J = 7 Hz), 2.95 (s, 2H, 2 C-H), 4.14 (q, 4H, 2 O-CH_2 , J = 7 Hz). - $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.26 (q, CH_3), 22.78 (t, CH_2), 25.35 (t, CH_2), 26.77 (t, CH_2), 41.69 (d, C-H, $^1J_{\text{C-H}}$ = 189.7 Hz), 41.85 (s, $-\dot{\text{C}}-$), 55.24 (s, $-\dot{\text{C}}-$), 59.72 (t, O-CH_2), 168.88 (s, C=O).

Danksagung: Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für Sachbeihilfen.

Literatur und Anmerkungen

- +) Herrn Professor Dr. Dr. h.c.mult. Georg Wittig in Dankbarkeit zum 85. Geburtstag gewidmet.
- 1) Synthese mittlerer und großer Ringe, VI. V. Mitteilung: Ch.Wolff, J.Liebe und W.Tochtermann, Tetrahedron Lett. 1982, im Druck.
 - 2) J.Liebe, Ch.Wolff und W.Tochtermann, Tetrahedron Lett. 1982, 171.
 - 3) [8]Paracyclophan reagiert unter vergleichbaren Bedingungen nicht oder nur extrem langsam mit Brom. S.dazu K.-L.Noble, Dissertation Univ. Würzburg 1980. Herrn Prof. Dr. H. Hopf, Braunschweig, sei für die Überlassung eines Exemplars dieser Arbeit und für diesen Hinweis herzlich gedankt.
 - 4) S.dazu P.Rösner, Ch.Wolff und W.Tochtermann, Chem.Ber. 115, 1162 (1982) und dort zitierte Literatur.
 - 5) Von 2 und 3 liegen zutreffende Elementaranalysen und Molmassenbestimmungen vor.
 - 6) Quecksilberlampe HPK 125 W (Philips) oder TQ 150 (Hanau).
 - 7) S.L.Kammula, L.D.Iroff, M.Jones,Jr., J.W.van Straten, W.H.de Wolf und F.Bickelhaupt, J.Am.Chem.Soc. 99, 5815 (1977). S.dazu auch J.W.van Straten, Dissertation, Freie Universität Amsterdam 1978. Herrn Prof.Dr.F.Bickelhaupt, Amsterdam, sei für die Überlassung eines Exemplars dieser Arbeit herzlich gedankt. Weitere Beispiele: I.J.Landheer, W.H.de Wolf und F.Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1974, 2813; K.Weinges und K.Klessing, Chem.Ber. 109, 793 (1976).
 - 8) Ein Benzvalen scheidet aus: K.E.Wilzbach, J.S.Ritscher und L.Kaplan, J.Am.Chem.Soc. 89, 1031 (1967).
 - 9) V.V.Kane, A.D.Wolf und M.Jones,Jr., J.Am.Chem.Soc. 96, 2643 (1974).
 - 10) Zur Bildung anderer Prismane aus Dewarbenzolen: L.T.Scott und M.Jones,Jr., Chem.Rev. 72, 181 (1972) (Übersicht); K.E.Wilzbach und L.Kaplan, J.Am.Chem.Soc. 87, 4004 (1965); R.Criegee und R.Askani, Angew.Chem. 78, 494 (1966); Angew.Chem. Int.Ed.Engl. 5, 519 (1966); W.Schäfer, R.Criegee, R.Askani und H.Grüner, ebenda 79, 54 (1967); 6, 78 (1967); D.M.Lemal und J.P.Lokensgard, J.Am.Chem.Soc. 88, 5934 (1966); J.H.Dopper, B.Greijdanus und H.Wynberg, ebenda 97, 216 (1975).
 - 11) T.J.Katz und N.Acton, J.Am.Chem.Soc. 95, 2738 (1973).
 - 12) W.Tochtermann und P.Rösner, Chem.Ber. 114, 3725 (1981).
 - 13) W.Eberbach, J.Perroud-Arguelles, H.Achenbach, E.Druckrey und H.Prinzbach, Helv.Chim.Acta 54, 2579 (1971).
 - 14) L.Kaiser, R.F.Childs und P.M.Maitlis, J.Am.Chem.Soc. 93, 1270 (1971).

(Received in Germany 2 April 1982)