

	X	Y	(3), Fp (°C)
(a)	H	H	132–133
(b)	H	F	108–109
(c)	F	F	158–159
(d)	H	Cl	126–127
(e)	Cl	Cl	s. Text

[2.2]Metacyclophane (*3b*) und (*3d*); symmetrische Produkte, z.B. (*3a*), konnten in beiden Fällen auch nicht in Spuren (massenspektrometrisch) nachgewiesen werden. Die Fragmente werden also ausschließlich intramolekular verknüpft. Die [2.2]Metacyclophan-Struktur wurde für (*3b*)–(*3d*) durch Massenspektrometrie und Protonenresonanz gesichert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum absorbieren sowohl die Methylengruppen [AA'BB'-System bei (*3c*), ABCD-System bei (*3b*) und (*3d*)] als auch die inneren aromatischen Protonen von (*3b*) und (*3d*) [$\tau = 5,63$ bzw. 6,06; (*3a*): $\tau_{\text{H}}(8) = 5,71$; in CDCl_3] bei charakteristisch hoher Feldstärke.

Die Pyrolyse von (*2e*) führte unter analogen Bedingungen – offenbar wegen der gegenseitigen sterischen Behinderung der beiden „inneren“ Chloratome – nicht zum 8,16-Dichlor[2.2]-metacyclophan, sondern zu einem Gemisch kristalliner Produkte, in dem massenspektrometrisch als Hauptbestandteil das nur einseitig geschlossene (*4*) sowie UV-spektroskopisch etwas Pyren gefunden wurde.

Die symmetrischen Ausgangsverbindungen (*1a*)^[9], (*1c*) und (*1e*) wurden durch Umsetzung der ω,ω' -Dibrom-*m*-xylole mit Natriumsulfid unter Beachtung des Verdünnungsprinzips dargestellt; die unsymmetrischen Vertreter (*1b*) und (*1d*) erhält man aus dem Dinatriumsalz des ω,ω' -Dimercapto-*m*-xylols und ω,ω' -Dibrom-2-fluor- bzw. -2-chlor-*m*-xylol, gleichfalls bei hoher Verdünnung^[10].

Wir konnten mit dieser Ringverengungs-Methode eine Reihe weiterer sterisch gehinderter oder gespannter Ringsysteme darstellen, z.B. 2,2"-Äthano-*m*-terphenyl^[11], [2.2]Metaparacyclophan, [2.2]Paracyclophan^[12] und [2.2.0]Metacyclophan.

Eingegangen am 20. Januar 1969, ergänzt am 21. Februar 1969
[Z 943]

[*] Dr. F. Vögtle

Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] Sterische Wechselwirkungen im Innern cyclischer Verbindungen, VIII. Mitteilung. – VII. Mitteilung: F. Vögtle u. L. Schunder, Chem. Ber., im Druck.

[2] Diese Untersuchung wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[3] F. Vögtle, Tetrahedron Letters 1968, 3623.

[4] F. Vögtle u. A. H. Effler, noch unveröffentlicht.

[5] Nach Abschluß dieser Untersuchung erhielten wir Kenntnis von einer weiteren Methode zur Darstellung unsymmetrischer Cyclophane: T. Hylton u. V. Boekelheide, J. Amer. chem. Soc. 90, 6887 (1968).

[6] Vgl. B. H. Smith: Bridged Aromatic Compounds. Academic Press, New York 1964, S. 88ff.

[7] Bei dieser Temperatur „zersetzen“ sich die kristallinen Sulfone (*2*), ohne zu schmelzen, unter lebhafter SO_2 -Entwicklung.

[8] Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Destillate lassen keine Verunreinigungen erkennen.

[9] Die Darstellung von (*1a*) und (*2a*) gelang kürzlich auch T. Sato, M. Wakabayashi, M. Kainosho u. K. Hata, Tetrahedron Letters 1968, 4185.

[10] Vgl. F. Vögtle u. L. Schunder, Chem. Ber., im Druck.

[11] F. Vögtle, Chem. Ber., im Druck. Die Verbindung entsteht in quantitativer Ausbeute.

[12] Die Sulfonpyrolyse dürfte zumindest für [2.2]Metaparacyclophan und [2.2]Paracyclophan die bequemste präparative Darstellungsmethode sein.

Nitroacetylene^[1]

Von V. Jäger und H. G. Viehe^[*]

Die hier beschriebene Synthese des tert.-Butylnitroacetylen (3,3-Dimethyl-1-nitro-1-butins) (*1a*) liefert entgegen früheren Angaben^[2] unseres Wissens den ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse. Die Dreifachbindung der Nitroacetylene ist in umgekehrter Richtung wie bei den reaktionsfähigen Inaminen (*2*) polarisiert^[3]. (*1a*) ist eine gelbgrüne, flüchtige, zu Tränen reizende Flüssigkeit vom $\text{Fp} \approx -3^\circ\text{C}$, $\text{Kp} \approx 55^\circ\text{C}/15$ Torr.



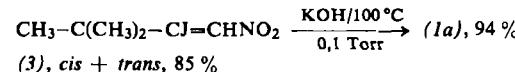
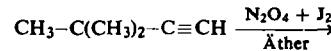
(*1*)



(*2*)

(*1a*), $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$

Die Nitroacetylene (*1*) versprechen als Elektrophile sowie als Partner von Dienen und Dipolaren eine große Reaktionsbereitschaft. Außerdem läßt sich aus der Kombination von elektronegativem sp-Kohlenstoff mit der Nitrogruppe eine so hohe Energie im Grundzustand erwarten^[3], daß die thermische Stabilität derartiger Verbindungen begrenzt sein sollte. Dennoch kann (*1a*) leicht isoliert werden und läßt sich weder durch Schock noch durch Überhitzen oder glühende Drähte zur Explosion bringen. Reines (*1a*), das bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit von 2–3 Tagen hat, wurde aus 2-Jod-3,3-dimethyl-1-nitro-1-buten (*3*) durch Abspaltung von Jodwasserstoff über festem KOH in der Gasphase synthetisiert.



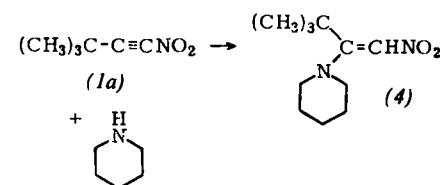
(*3*), cis + trans, 85 %

Das als Isomerengemisch (15:85) erhältliche (*3*) (analog zu^[4]) liefert ebenso wie das höhersiedende hauptsächliche Isomere (*3a*)^[5] analysenreines tert.-Butylnitroacetylen (*1a*)^[5]. Sein IR-Spektrum ist besonders charakteristisch: Die stärksten Banden entsprechen der Nitrogruppe ($\nu_{\text{as}} = 1512 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{sym}} = 1350 \text{ cm}^{-1}$) und der CC-Dreifachbindung ($\nu = 2231 \text{ cm}^{-1}$ mit Schulter bei 2270 cm^{-1}). NMR-Signale treten in CCl_4 bzw. C_6D_6 bei $\delta = 1,34$ bzw. 0,75 ppm auf (TMS als interner Standard).

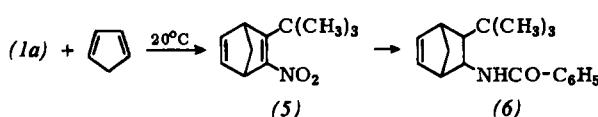
Der chemische Strukturbeweis für (*1a*) resultiert aus der glatten Reduktion mit LiAlH_4 in Äther zum bekannten 3,3-Dimethylbutylamin^[6].

Trotz seiner verhältnismäßigen Stabilität im reinen Zustand reagiert (*1a*) leicht mit Basen: Primäre und sekundäre Amine addieren sich schnell in verdünnter Lösung zu Nitro-enaminen, Triäthylamin bildet schwere Produkte. Ohne Lösungsmittel verläuft diese Reaktion explosionsartig unter Entflammung. Piperidin in Äther überführt (*1a*) exotherm in ein einziges Isomeres des Monoaddukts (*4*), orangefarbene Kristalle vom $\text{Fp} = 59,5–60^\circ\text{C}$. Mit LiAlH_4 in Äther läßt es sich zum Amin reduzieren, das als Benzamid isoliert wurde.

Die außergewöhnliche Reaktivität von (*1a*) als Dienophil – verglichen mit tert.-Butylacetylen-carbonsäureäthylester und dem entsprechenden Nitril – zeigt sich gegenüber Cyclopenta-



dien. Während die beiden andern tert.-Butylacetylenderivate laut gaschromatographischer Analyse bei Raumtemperatur selbst nach Tagen nicht reagieren, liefert (1a) schon nach zwei Std. quantitativ das Norbornadienderivat (5), gelbe Flüssigkeit vom $K_p \approx 50^\circ\text{C}/0,1$ Torr. Durch Reduktion mit LiAlH_4 und Benzoylierung entsteht das Benzamidderivat (6).



Beim Nacharbeiten früherer Versuche zur Synthese von Nitroacetylenen^[2] mit Äthyl-, Propyl- und Phenylsubstituenten durch HBr-Abspaltung aus α -Bromnitroolefinen mit primären und sekundären Aminen erhielten wir übereinstimmend mit den Literaturangaben dunkle, zersetzbare Öle, die im Gegensatz zu (1a) im IR-Spektrum keine $\text{C}\equiv\text{C}$ -Absorption und im Dünnschichtchromatogramm mindestens vier Komponenten zeigen. Die Elementaranalyse liefert trotz etwa passender Stickstoffwerte stark abweichende Werte für die andern Elemente. Außerdem lassen sich Nitroacetylene nach unseren Erfahrungen mit (1a) nicht mit primären oder sekundären Aminen erzeugen, weil sich diese sofort an die Dreifachbindung anlagern.

Versuche zur Synthese von Nitroacetylenen mit $R = \text{C}_6\text{H}_5$ und $n\text{-C}_4\text{H}_9$ lieferten spektroskopische Hinweise für deren Existenz.

3,3-Dimethyl-1-nitro-1-butin (1a)

Durch ein auf 100°C erhitztes, mit KOH gefülltes Glasrohr (30 cm lang, 1,5 cm innerer Durchmesser) werden ähnlich wie bei einer Kugelrohrdestillation 5,0 g (3) langsam (ca. 1 g/h) unter einem Druck von 0,1 Torr destilliert. Der Inhalt der mit Aceton/Trockeneis gekühlten Vorlage wird mit n-Pentan aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 2,35 g (94%) einer schwach gelbgrünen, flüchtigen, stark zu Tränen reizenden Flüssigkeit, $F_p \approx -3^\circ\text{C}$, $K_p \approx 55^\circ\text{C}/15$ Torr. Das NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 1,34 (CCl_4) und 0,75 ppm (C_6D_6), das IR-Spektrum Banden bei 2967, 2874, 2270, 2231, 1512, 1368 und 1350 cm^{-1} . UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}}^{\text{n-Hexan}} = 238\text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3,9$).

Eingegangen am 5. Dezember 1968 [Z 944]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[*] Dipl.-Chem. V. Jäger und Prof. Dr. H. G. Viehe
Union Carbide European Research Associates S.A.
95, rue Gatti de Gamoud, Bruxelles 18 (Belgien)

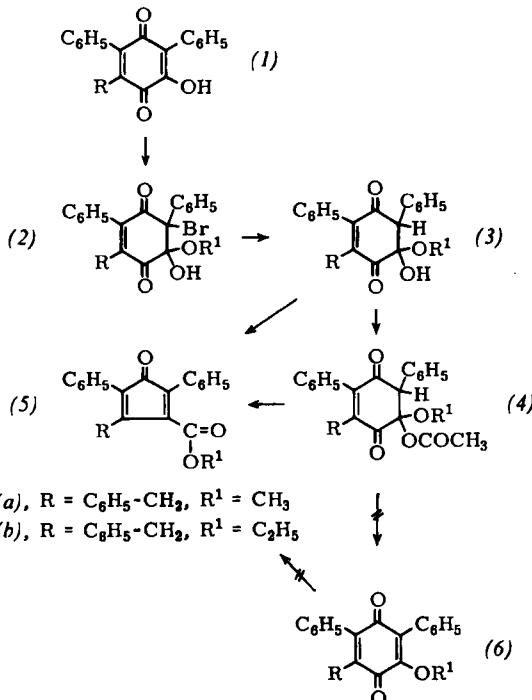
- [1] Heterosubstituierte Acetylene, 21. Mitteilung. – 20. Mitteilung: R. Buijle u. H. G. Viehe, Tetrahedron 24, 4217 (1968).
- [2] J. Loevenich, J. Koch u. U. Pucknat, Chem. Ber. 63, 636 (1930); J. Loevenich u. H. Gerber, ibid. 63, 1707 (1930).
- [3] Übersicht s. H. G. Viehe, Angew. Chem. 79, 744 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 767 (1967).
- [4] T. E. Stevens u. W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 80, 338 (1958).
- [5] Alle genannten Verbindungen lieferten korrekte Elementaranalysen und Molekulargewichtswerte.
- [6] A. P. Howe u. H. B. Hass, Ind. Engng. Chem. 38, 252 (1946).

Synthese substituierter Cyclopentadienone durch Ringverengung

Von W. Ried, W. Kunkel und P. B. Olschewski^[*]

Beim Versuch, die 6-Alkoxy-2-benzyl-6-hydroxy-3,5-diphenyl-2-cyclohexen-1,4-dione (3a) und (3b) in überschüssigem Acetanhydrid in die Acetylverbindungen (4a) bzw. (4b) zu überführen und durch Essigsäureabspaltung die Chinonäther (6a) bzw. (6b)^[1] zu erhalten, bildeten sich neben den erwarteten Verbindungen (4a) und (4b) überraschenderweise die

bisher unbekannten tiefroten 5-Benzyl-3-oxo-2,4-diphenyl-1,4-cyclopentadien-1-carbonsäureester (5a) [$F_p = 158^\circ\text{C}$ aus Methanol; IR-Spektrum: $\nu_{\text{CO}} = 1720\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3): $\tau = 2,5\text{--}3,0$ (15 H), D; $\tau = 5,9$ (2 H), S; $\tau = 6,65$ (3 H), S] und (5b) [$F_p = 105^\circ\text{C}$ aus Methanol oder Äthanol; IR-Spektrum: $\nu_{\text{CO}} = 1720\text{ cm}^{-1}$].



2,5 mmol (3a) oder (3b) werden mehrere Stunden in 60 ml Acetanhydrid erhitzt, wobei die anfangs farblose Lösung sich tiefrot färbt. Man läßt heiß in Wasser einfliessen.

Die Trennung des Reaktionsgemisches gelingt chromatographisch an Kieselgel mit Benzol. Die Ausbeuten an (5a) und (5b) steigen mit zunehmender Reaktionszeit monoton an. Nach 6-stündigem Erhitzen von (3a) bzw. (3b) in Acetanhydrid wurden 10% (5a) bzw. 16,5% (5b) neben 64% (4a) [$F_p = 168^\circ\text{C}$ aus Benzin; $\nu_{\text{CO}} = 1710, 1740\text{ cm}^{-1}$] bzw. 61% (4b) [$F_p = 127^\circ\text{C}$ aus Benzin; $\nu_{\text{CO}} = 1710, 1730\text{ cm}^{-1}$] erhalten.

Die Acetylverbindungen (4a) und (4b), die ebenfalls in die Ester (5a) bzw. (5b) überführt werden können, sind offenbar Zwischenstufen der Ringverengung. Dagegen ist das Auftreten der Chinonäther (6) als Zwischenstufe beim Übergang zum fünfgliedrigen Ring unwahrscheinlich, da die bekannte Verbindung (6a)^[1] unter den Umlagerungsbedingungen nicht in (5a) übergeht.

Zur Synthese der Ausgangsverbindungen (3a) [$F_p = 136^\circ\text{C}$ aus Methanol oder Benzin; $\nu_{\text{CO}} = 1730\text{ cm}^{-1}$] und (3b) [$F_p = 150^\circ\text{C}$ aus Äthanol oder Benzin; $\nu_{\text{CO}} = 1720, 1740\text{ cm}^{-1}$] wurde 2-Hydroxy-3,5-diphenyl-6-benzyl-1,4-benzo-chinon (1a)^[1] mit Brom oder *N*-Bromsuccinimid in Gegenwart von Methanol bzw. Äthanol in (2a) [$F_p = 149^\circ\text{C}$ aus Methanol; $\nu_{\text{CO}} = 1740, 1750\text{ cm}^{-1}$] bzw. (2b) [$F_p = 127^\circ\text{C}$ aus Äthanol; $\nu_{\text{CO}} = 1740, 1750\text{ cm}^{-1}$] überführt und anschließend mit katalytisch angeregten Wasserstoff oder mit Zink in Eisessig debromiert.

Die Konstitution der Ester (5a) und (5b) konnte durch Elementaranalysen, IR-Spektren, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, Massenspektrum sowie auf chemischem Wege [Decarbonylierung des Diels-Alder-Addukts^[3] von (5a)] mit Acetylendi-

[*] Prof. Dr. W. Ried, Dr. W. Kunkel und P. B. Olschewski
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

- [1] W. Ried u. W. Kunkel, Liebigs Ann. Chem. 717, 54 (1968).
- [2] Die IR-Spektren wurden mit dem Gitterspektrometer Perkin-Elmer 337, die NMR-Spektren mit einem Varian-A-60-Gerät mit TMS als innerem Standard aufgenommen.