

Et₃N/1 cm³ *tert*-Butylhydroperoxid (10 mmol; 80proz. mit Di-*tert*-butylperoxid) zugegeben und nach Aufwärmenlassen 60 h bei Raumtemperatur gerührt. Man versetzte nun sukzessive mit 5 cm³ H₂O, nach 30 min mit 5 cm³ konz. NH₄Cl-Lösung, nach 15 min mit 1 g NaHSO₃ und extrahierte nach weiteren 15 min viermal mit Ether. Nach Waschen (1 N NaOH, halbkonz. NH₄Cl-, dreimal halbkonz. NaCl-Lösung), Trocknen (Na₂SO₄), Einengen und Kristallisation aus Cyclohexan/Pentan wurden 138 mg (5b) vom Fp = 68–73 °C erhalten, weitere 79 mg (5b) vom Fp = 47–50 °C (Hauptteil; Rest bis 69 °C) nach Chromatographie (SiO₂-Fertigsäule, Merck, Elutionsmittel CH₂Cl₂/Et₂O 4:1) und Kristallisation wie oben; Gesamtausb. 55.5%. – (5c): Aus 3 mmol (4c) analog, jedoch Oxidation mit 0.9 cm³ (ca. 12 mmol) konz. Ammoniakwasser/0.78 cm³ 85proz. H₂O₂; wiederholte Kristallisation aus Cyclohexan lieferte jeweils analysenreine Fraktionen von 375 mg (Fp = 63–64 °C), 103 mg (Fp = 60–65 °C) und 85 mg (Fp = 60–63 °C; laut ¹³C-NMR mit einer Spur Edukt); Gesamtausb. 50.8%. – Reduktion: a) (5b) wurde wie in ^[1] beschrieben reduziert; THP wurde mit CH₃OH/HCl in 1.5 h bei 60 °C abgespalten. Aus 360 mg (5b) wurden 89.5% analysenreines (6a)·HCl vom Fp (Zers.) ≥ 200 °C (nach ¹³C-NMR einheitlich) erhalten, aus dem mit Lewasorb A 50 (OH-Form) die Base (6a) freigesetzt wurde (95%); „Schmelzbereich“ 68–76 °C (amorph nach Debye-Scherrer-Aufnahme). Nach Umkristallisieren aus CH₃CN/Ether erhielt man ein Produkt vom Fp = 138–144 °C (mit Sintern ab ca. 85 °C; Lit. Fp = 149–151 °C^[6d]). Zur Identifizierung wurden 265 mg (6a)·HCl mit Acetanhydrid/3 N NaOH behandelt; Ausbeute nach Umkristallisieren aus Aceton 250 mg (93%) (7) als farbloses, analysenreines Produkt mit Fp = 118–123 °C (Sintern bei 96–98 °C, Lit. Fp = 110–111 °C für D,L-(7)^[6d]; Fp = 113–123 °C von natürlichem D-(7)^[8]). ¹³C-NMR (CDCl₃/CH₃OH ca. 4:1; Werte für D-(7) in Klammern^[8]): δ = 33.4 [C-5 (33.3)], 52.5 [C-2 (52.3)], 61.3 [C-1 (61.3)], 72.8 [C-4 (72.7)], 75.9 [C-3 (75.9)] als wichtigste Signale. – b) Reduktion von (5c): aus 323 mg (5c) wurden 308 mg (95%) farbloses, kristallines (6c) erhalten, Fp = 80–83.5 °C. Nach Abspaltung der *tert*-Butylgruppe aus 115 mg (6c) mit 0.4 cm³ BF₃·OEt₂ in 4 cm³ CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur wurde mit 2 cm³ CH₃OH, dann mit 3 cm³ konz. Ammoniakwasser jeweils 15 min gerührt, mit 10 cm³ halbkonz. NH₄Cl-Lösung versetzt und dreimal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Waschen (H₂O, dann zweimal mit halbkonz. NaCl-Lösung), Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wurden 77 mg (81%) (6a) wie oben erhalten.

Eingegangen am 7. November 1980 [Z 766b]

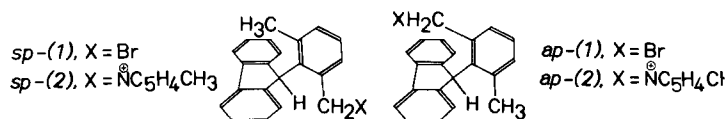
- [1] V. Jäger, W. Schwab, V. Buß, Angew. Chem. 93, 576 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 6/7 (1981).
- [2] a) C. Grundmann, P. Grünanger: The Nitrile Oxides, Springer, Berlin 1971, S. 96 ff.; b) K. Bast, M. Christl, R. Huisgen, W. Mack, R. Sustmann, Chem. Ber. 106, 3258 (1973), zit. Lit.; c) vgl. Furan-Cycloadditionen: P. Caramella, G. Cellerino, A. Corsico Coda, A. Gamba Invernizzi, P. Grünanger, K. N. Houk, F. Marinone Albini, J. Org. Chem. 41, 3349 (1976).
- [3] V. Jäger, H. Grund, Angew. Chem. 88, 27 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 50 (1976); V. Jäger, W. Schwab, Tetrahedron Lett. 1978, 3129; siehe auch H. Grund, V. Jäger, Liebigs Ann. Chem. 1980, 80; J. Chem. Res. (S), 1979, 54; (M), 1979, 649.
- [4] a) Hydroxylierung von Aryl- oder Allyl-Anionen siehe R. B. Woodward, T. R. Hoye, J. Am. Chem. Soc. 99, 8007 (1977) sowie M. Schlosser, G. Rauchsvalbe, ibid. 100, 3258, 6544 (1978) und zit. Lit.; b) oxidative Aufarbeitung vgl. R. Köster, Y. Morita, Angew. Chem. 78, 589 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 580 (1966); G. W. Kabalka, H. C. Hedgecock, Jr., J. Org. Chem. 40, 1776 (1975); c) Literaturübersicht Enolat- und ähnliche-Hydroxylierungen: E. Vedejs, D. A. Engler, J. E. Telschow, ibid. 43, 188 (1978); d) zu vermeidende Nebenreaktionen sind unter anderem die zum Teil bereits bei –80 °C stattfindende Ringöffnung zu Enoximat [3] sowie die Oxidation zu Isoxazol [2a].
- [5] Die beschriebenen Verbindungen sind durch korrekte Elementaranalysen sowie IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren charakterisiert. – 4. Mitteilung: H. Kikuchi, T. Mitsuhashi, N. Nakamura, M. Ōki, Chem. Lett. 1980, 209.

- [6] a) Übersichten: W. Stoffel, Chem. Phys. Lipids 11, 318 (1973); Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 2. Aufl., Bd. I, Tl. E. Elsevier, Amsterdam 1976, S. 394 ff.; b) Synthesen von D-(6a) aus Zuckern: R. Gigg, C. D. Warren, J. Cunningham, Tetrahedron Lett. 1965, 1303; J. Gigg, R. Gigg, C. D. Warren, J. Chem. Soc. C 1966, 1872; J. Gigg, R. Gigg, ibid. 1966, 1876; c) D-(6a) aus D-Sphingosin: M. Proštenik, B. Majhofer-Oreščanin, B. Ries-Lešić, N. Ž. Stanačev, Tetrahedron 21, 651 (1965); B. Weiss, Biochemistry 4, 686 (1965). Eine Nacharbeitung ergab, daß dabei ein Gemisch von vier Isomeren erhalten wird: R. J. Kulmacz, G. J. Schroepfer, Jr., J. Am. Chem. Soc. 100, 3963 (1978); d) Synthesen von rac - (6a): K. Sisido, N. Hirowatari, T. Isida, J. Org. Chem. 34, 3539 (1969); K. Sisido, N. Hirowatari, H. Tamura, H. Kobata, H. Takagisi, T. Isida, ibid. 35, 350 (1970).
- [7] ¹³C-NMR von *cis/trans*-4,5-Dialkylisoxazolinen: W. Schwab, Diplomarbeit, Universität Gießen 1978; vgl. Habilitationsschrift V. Jäger, Universität Gießen 1979.
- [8] Herrn Prof. Dr. W. Stoffel, Köln, danken wir für ein ¹³C-NMR-Spektrum sowie für eine Vergleichsprobe von D-(6a), welches aus *Hansenula ciferrii* gewonnen war.
- [9] H. E. Carter, R. C. Gaver, J. Lipid Res. 8, 391 (1967).
- [10] W. Schwab, Dissertation, Universität Gießen 1981; I. Müller, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1980; R. Schohe, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1980.

Unterschiedliches Verhalten der Rotamere von 9-(2-Brommethyl-6-methylphenyl)fluoren in Substitutionsreaktionen^[**]

Von Shigeru Murata, Seiichiro Kanno, Yo Tanabe, Mikio Nakamura und Michinori Ōki^[*]

Wir berichten hier über das unterschiedliche Verhalten der synperiplanaren (*sp*) und antiperiplanaren (*ap*) Rotamere von 9-(2-Brommethyl-6-methylphenyl)fluoren, *sp*-(1) und *ap*-(1), in Substitutionsreaktionen. *sp*-(1) und *ap*-(1)



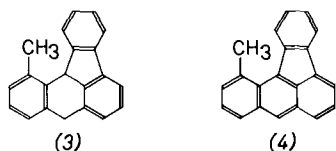
wurden durch Bromierung von 9-(2,6-Dimethylphenyl)fluoren hergestellt^[1] und durch präparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie (SiO₂/Hexan) getrennt. Da die Aktivierungsparameter für die Umwandlung der beiden Rotamere ineinander ($E_A = 27.1$ kcal/mol, $\lg A = 11.4$) bekannt sind, konnte die Zeit berechnet werden, in der 5% (NMR-Nachweisgrenze) eines reinen Isomers bei einer bestimmten Temperatur durch innere Rotation isomerisieren, z. B. 27.2 h bei 62 °C. Um Unterschiede in den Reaktivitäten der Rotamere zu finden, sind Reaktionen unter Bedingungen durchzuführen, unter denen keine Isomerisierung möglich ist. Für S_N2-Reaktionen in Dimethylsulfoxid zeigten Vorstudien, daß *sp*-(1) mit Methanol bei 57 °C mit meßbarer Geschwindigkeit reagierte, während *ap*-(1) fast inert war. Da bei einer Methanolyse HBr entsteht, das die Umsetzung autokatalysiert, wurde 2-Methylpyridin als Nucleophil verwendet^[2]; dies sollte ermöglichen, die Geschwindigkeiten der S_N2-Reaktionen zu vergleichen. Die Umsetzungen von *sp*-(1) und *ap*-(1) mit 2-Methylpyridin verliefen bei 34 °C in Aceton nach pseudo-erster Ordnung mit den Geschwindigkeitskonstanten $1.4 \cdot 10^{-2}$ bzw.

[*] Prof. Dr. M. Ōki, S. Murata, S. Kanno, Y. Tanabe, Dr. M. Nakamura Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo Bunkyo-Ku, Tokyo 113 (Japan)

[**] Reaktivität stabiler Rotamere, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch die Toray Science Foundation unterstützt. – 4. Mitteilung: H. Kikuchi, T. Mitsuhashi, N. Nakamura, M. Ōki, Chem. Lett. 1980, 209.

$4.0 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, d. h. *sp*-(1) ist unter den angegebenen Bedingungen 35mal so reaktiv wie *ap*-(1). Als Produkte wurden Salze mit dem 2-Methylpyridinium-Ion *sp*-(2) (Fp = 226–227 °C, Zers.) und *ap*-(2) (Öl) erhalten^[3]. Die geringere Reaktivität der *ap*-Form könnte daher rühren, daß die Rückseite der Abgangsgruppe Br[⊖] durch den Fluorenylrest blockiert ist.

Für S_N1-Reaktionen benutzten wir als Solvens Trifluoressigsäure, die eine hohe Dielektrizitätskonstante hat, aber ein schlechtes Nucleophil ist^[4]. Erhitzt man eine Lösung von *ap*-(1) in CF₃CO₂H/CDCl₃ (1:1) auf 61.2 °C, so ist eine Intensitätsabnahme der Methyl- und Methylen-Signale im ¹H-NMR-Spektrum zu beobachten; die daraus bestimmte Geschwindigkeitskonstante der ablaufenden Reaktion beträgt $7 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Im Gegensatz dazu reagiert *sp*-(1) unter den gleichen Bedingungen nicht. Die erhöhte Reaktivität der *ap*-Form könnte auf eine Wechselwirkung des sich bildenden Carbeniumions mit dem π-System des Fluorenylrests zurückgeführt werden; diese stabilisierende Wechselwirkung ist in der *sp*-Form nicht möglich.



Bei der Umsetzung von *ap*-(1) in CF₃CO₂H/CDCl₃ (1:1) wurden nur Polymere erhalten, die durch intermolekulare Friedel-Crafts-Reaktion entstanden sein könnten. Erhitzte man jedoch 33 mg *ap*-(1) in 1.5 cm³ CHCl₃ und 25 cm³ CF₃CO₂H – d. h. in verdünnter Lösung –, so konnten anschließend 8 mg 12-Methyl-8,12b-dihydrobenzo[a]aceanthren (3) (Fp = 180–181 °C)^[5] und 3 mg 12-Methylbenzo[a]aceanthren (4) (gelb-oranges Öl)^[6] isoliert werden. Die Ausbeute an (4) ging zurück, wenn die Reaktion unter N₂ durchgeführt wurde; dies deutet darauf hin, daß (4) aus (3) durch Dehydrierung mit O₂ entsteht. Die Bildung von (3) ist verständlich, wenn man nach primärer Dissoziation der CH₂—Br-Einheit eine intramolekulare Friedel-Crafts-Cyclisierung annimmt. Der Grund dafür, daß in konzentrierter Lösung *ap*-(1) ausschließlich polymerisiert, ist darin zu suchen, daß vor der Cyclisierung eine Rotation um die C9—C1'-Bindung notwendig ist; aufgrund der hohen Rotationsbarriere wird daher die Polymerisation bevorzugt.

Es konnte also gezeigt werden, daß die Rotamere *sp*-(1) und *ap*-(1) in nucleophilen Substitutionen unterschiedlich reagieren: Während in S_N2-Reaktionen *sp*-(1) – vorwiegend aus Gründen der Stereochemie – reaktiver ist, hat in S_N1-Reaktionen *ap*-(1) – vorwiegend wegen elektronischer Wechselwirkungen – die höhere Reaktivität.

Eingegangen am 25. Januar 1980 [Z 764 a]

[1] M. Nakamura, M. Ōki, Tetrahedron Lett. 1974, 505.

[2] J. W. Baker, J. Chem. Soc. 1936, 1448; J. W. Baker, C. M. Easty, ibid. 1935, 519.

[3] ¹H-NMR ([D₂O] DMSO): *sp*-(1), δ = 1.12 (s, 3 H), 2.96 (s, 3 H), 5.50 (s, 1 H), 6.39 (s, 2 H), 6.8–9.1 (m, 15 H); *ap*-(1), 1.81 (s, 3 H), 2.83 (s, 3 H), 4.40 (s, 2 H), 5.77 (s, 1 H), 6.6–8.5 (m, 15 H).

[4] T. W. Bentley, C. T. Bowen, W. Parker, C. I. F. Watt, J. Am. Chem. Soc. 101, 2486 (1979), zit. Lit.

[5] (3) zeigte die erwarteten Reaktionen und ergab massenspektroskopisch ein korrektes Molekulargewicht (*M*[⊖] = 268) sowie eine zufriedenstellende Elementaranalyse. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.48 (s, 3 H), 3.99 (d, 1 H, *J* = 16.4 Hz), 4.14 (dd, 1 H, *J* = 16.4 und 2.3 Hz), 4.80 (d, 1 H, *J* = 2.3 Hz), 6.9–8.1 (m, 10 H). Mit Dichlordicyano-*p*-benzoquinon konnte (3) zu (4) dehydriert werden.

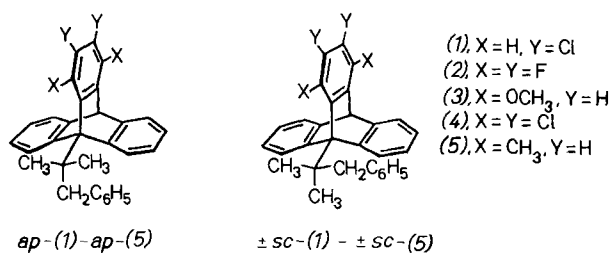
[6] ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.17 (s, 3 H) und Signale der aromatischen Protonen; UV, λ_{max} (lg ε): 430 (3.63), 366 (3.40) und 260 (4.54); diese Werte sind in Einklang mit dem UV-Spektrum von Benzo[a]aceanthren (E. Clar, W. Willicks, J. Chem. Soc. 1958, 942).

peri-Substituenteneffekte auf die Rotationsbarriere von 9-(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)triptycen^[**]

Von Gaku Yamamoto, Masahiko Suzuki und Michinori Ōki^[*]

Substituenten in *peri*-Position eines 9-substituierten Triptycens erhöhen in der Regel die Rotationsbarriere für die Bindung zwischen dem Brückenkopf und dem damit verknüpften Substituenten, falls dieser eine primäre oder sekundäre Alkylgruppe ist^[1]. In 9-(1-Cyan- oder 1-Methoxycarbonyl-1-methylethyl)triptycen führten ein Chloratom oder eine Methylgruppe in *peri*-Position jedoch zur Erniedrigung der Rotationsbarriere^[2]. Um zu prüfen, ob dies allgemein für Triptycen-Derivate mit einer *tert*-Alkylgruppe in 9-Position gilt, und um die Folgen anderer *peri*-Substituenten zu untersuchen, ermittelten wir die Rotationsbarrieren von 9-(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)triptycen-Derivaten mit unterschiedlichen *peri*-Substituenten.

Schon früher berichteten wir über die stereoselektive Synthese des 2,3-Dichlor-9-(1,1-dimethyl-2-phenylethyl)triptycens (1), das eine hohe Rotationsbarriere aufweist^[3].



Die Umsetzung von 9-(1,1-Dimethyl-2-phenylethyl)anthracen mit Dehydrobenzol-Derivaten ergab stereoselektiv die *ap*-Rotamere von (2)–(5)^[4]. Die Kinetik der Isomerisierung *ap* → ± *sc* wurde NMR-spektroskopisch (bei (2) durch ¹⁹F-, bei allen anderen durch ¹H-NMR) in 1-Chlornaphthalin zwischen 180 und 280 °C untersucht (Tabelle 1). Aus den Gleichgewichtsgemischen konnten die ± *sc*-Rotamere chromatographisch isoliert werden^[4].

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstante und kinetische Parameter der Isomerisierung *ap* → ± *sc* in 1-Chlornaphthalin.

$$ap\text{-Rotamer} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{2k_1} \pm sc\text{-Rotamer}$$

$$K = 2k_1/k_{-1} = [\pm sc]/[ap]$$

Verbindung	<i>peri</i> -Substituent [a]	<i>K</i>	<i>T</i> [°C]	Δ <i>H</i> [*] [kcal/mol]	Δ <i>S</i> [*] [eu]	Δ <i>G</i> _{300K} [*] [kcal/mol]
(1)	H (1.2)	2.0	(259)	35.7	– 9.3	40.4
(2)	F (1.35)	1.42	(259)	43.4	– 1.9	44.3
(3)	OCH ₃ (1.40) [b]	1.22	(259)	42.4	– 0.1	42.4
(4)	Cl (1.80)	0.48	(208)	34.7	– 7.0	38.2
(5)	CH ₃ (2.0)	0.41	(212)	31.6	– 13.9	38.6

[a] In Klammern sind die van-der-Waals-Radien nach Pauling [5] (in Å) angegeben.
[b] Der van-der-Waals-Radius eines Sauerstoffatoms.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß relativ kleine Gruppen in der *peri*-Position (F oder OCH₃) die Rotationsbarriere im Ver-

[*] Prof. Dr. M. Ōki, Dr. G. Yamamoto, M. Suzuki

Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo

[**] Bunkyo-Ku, Tokyo 113 (Japan)

Gehinderte Rotation am tetraedrischen Kohlenstoffatom, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom japanischen Erziehungsministerium unterstützt. – 31. Mitteilung: [2b].