

- [1] H. Irgangtinger, H.-U. Jäger, *Angew. Chem.* 88 (1976) 615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 562; H. Irgangtinger, E. Kurda, H. Rodewald, A. Berndt, R. Bolze, K. Schlüter, *Chem. Ber.* 115 (1982) 967.
- [2] Synthese nach modifizierten Verfahren von a) F. Bohlmann, K. Kieslich, *Chem. Ber.* 87 (1954) 1363; b) G. Karich, J. C. Jochims, *ibid.* 110 (1977) 2680.
- [3] C. M. Starks, C. Liotta: *Phase Transfer Catalysis*, Academic Press, New York 1978; E. V. Dehmow, S. S. Dehmow: *Phase Transfer Catalysis*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [4] L. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2175; E. V. Dehmow, J. Schönfeld, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 744 (1971) 42.
- [5] 6a: $F_p = 89-90^\circ\text{C}$; farblose Blättchen aus Acetonitril. Raumgruppe $C2/c$; $Z = 8$; $a = 44.507(6)$, $b = 8.155(1)$, $c = 11.976(2)$ Å; $\beta = 99.10(1)^\circ$; $\rho_{\text{ber}} = 1.13 \text{ g cm}^{-3}$. $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $\sin \theta / \lambda \leq 0.66 \text{ \AA}^{-1}$; 5162 unabhängige Reflexe, davon 2876 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$); $R = 0.05$.
- [6] Y. Gopichand, F. J. Schmitz, J. Shelly, A. Rahman, D. van der Helm, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 5192.
- [7] 4a: $F_p = 68-69^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.13$ (s, 24H, CH_3), 1.30-1.70 (m, 12H, CH_2); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2060 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$); UV (cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 234, 256, 302, 342 \text{ nm}$ ($\epsilon = 85000, 32300, 481, 941$); Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 4$; $a = 12.702(2)$, $b = 7.588(1)$, $c = 21.557(3)$ Å; $\beta = 93.06(1)^\circ$; $\rho_{\text{ber}} = 1.00 \text{ g cm}^{-3}$. Meßtemperatur: $-83 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Graphitmonochromator; $\sin \theta / \lambda \leq 0.60 \text{ \AA}^{-1}$; 4989 unabhängige Reflexe, davon 3321 beobachtet ($I > 2.5\sigma(I)$); $R = 0.041$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51 796, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [8] Synthese von 4b nach: R. Kuhn, H. Fischer, H. Fischer, *Chem. Ber.* 97 (1964) 1760. - Raumgruppe $P1$; $Z = 2$; $a = 8.646(2)$, $b = 11.217(2)$, $c = 11.818(1)$ Å; $\alpha = 100.55(1)$, $\beta = 106.92(1)$, $\gamma = 74.96(1)^\circ$; $\rho_{\text{ber}} = 1.16 \text{ g cm}^{-3}$. Messung bei Raumtemperatur. Übrige Bedingungen wie in [7]. $\sin \theta / \lambda \leq 0.66 \text{ \AA}^{-1}$; 5065 unabhängige Reflexe, davon 2530 beobachtet ($I > 2.5\sigma(I)$); $R = 0.038$.
- [9] H.-U. Jäger, Dissertation, Universität Heidelberg 1967.
- [10] Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 3657.

Diels-Alder-Addukte von Benzol an Arene und ihre [4+2]-Cycloreversion**

Von Achim Bertsch, Wolfram Grimme* und Gerd Reinhardt

Im Kontinuum der Reaktionsabläufe für die [4+2]-Cycloreversion zwischen der gleichzeitigen und der schrittweisen Lösung zweier Einfachbindungen sollte die Rückspaltung von Diels-Alder-Addukten aus zwei Arenen der idealen Synchronreaktion am nächsten kommen. Beiden Komponenten fehlen zum Gewinn der aromatischen Resonanz zwei einfach besetzte p-Orbitale, und nur bei gleichzeitiger Bildung beider Zentren erfährt bereits der Übergangszustand einen Teil dieser Stabilisierung. Nach dem Benzoladdukt 4 an Naphthalin^[1] berichten wir jetzt über die Diels-Alder-Addukte von Benzol an sich selbst sowie an Anthracen und Naphthacen.

Das Diels-Alder-Trimer 1 von Benzol zerfällt bei 100°C zu Benzol, ohne daß das intermediäre *o,p'*-Dibenzol 2 nachgewiesen werden konnte^[2,8]. Die Rückspaltung von 1 gelingt ebenfalls durch Bestrahlung mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner durch Quarz. Führt man die Reaktion bei -90°C in CD_2Cl_2 in einem NMR-Rohr durch und verfolgt sie durch Aufnahme des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums, so beobachtet man, daß außer dem Benzolsignal weitere Signale auftreten, die vorübergehend dominieren und dann abnehmen. Diese Signale entsprechen den für *o,p'*-Dibenzol zu erwartenden Absorptionen (Abb. 1); beim Auftauen der Probe auf Raumtemperatur verschwinden sie zugun-

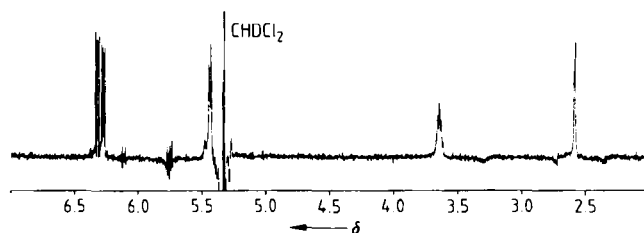
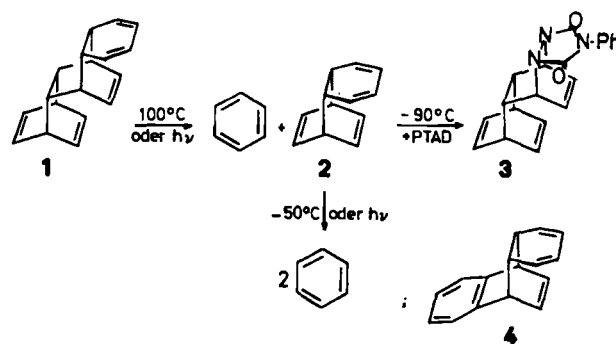


Abb. 1. 300MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *o,p'*-Dibenzol 2 in CD_2Cl_2 bei -90°C . Das CH_2Cl_2 -Signal ist aus Platzgründen erheblich gekürzt.

sten des Benzolsignals. Das intermediäre Photoprodukt bildet bei -90°C mit 4-Phenyl-1,2,4-triazoldion (PTAD) das Addukt 3, dessen Struktur ebenfalls das Vorliegen von 2 anzeigt.

Die Kinetik der [4+2]-Cycloreversion von *o,p'*-Dibenzol 2 wurde durch Blitzphotolyse bestimmt^[3]. Dazu wurde eine Lösung des Tribenzols 1 in Isooctan ($8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) in



einer Quarzküvette ($l = 10 \text{ cm}$) mit dem Blitz einer Kondensatorentladung belichtet und der Transient der UV-Absorption des gebildeten Dibenzols 2 bei 280 nm registriert. Die Lebensdauer von 2 beträgt bei Raumtemperatur ca. 0.5 s; die kinetischen Parameter des Zerfalls wurden aus neun Geschwindigkeitskonstanten im Temperaturbereich von $20-55^\circ\text{C}$ abgeleitet (siehe Tabelle 2).

Zur Synthese der stabileren Addukte 5-7 wurde *p*-Benzochinon an Anthracen und Naphthacen addiert. Diese Reaktion führt bei Anthracen zu einheitlichem 5a, während Naphthacen ein 1:1-Gemisch der Stereoisomere 6a und 7a liefert. Durch Hydrieren mit Zink in Eisessig erhält man 5b und ein Gemisch aus 6b und 7b, die in die Bistosylhydrazone 5c-7c umgewandelt werden. Ihr Abbau mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran/*n*-Hexan bei 0°C ergibt das Anthracenaddukt 5^[4] bzw. das 1:1-Gemisch der isomeren Naphthacenaddukte 6 und 7.

Das Addukt 10 an den äußeren Ring von Anthracen wurde aus 4a,9a,10-Tetrahydroanthracen 8^[5] erhalten. Die Cycloaddition von *p*-Benzochinon liefert das Addukt 9a, das wie oben über die Zwischenstufen 9b und 9c in den Kohlenwasserstoff 9 umgewandelt wird. Vor der Dehydrierung der Tetralineinheit in 9 muß der Cyclohexadien-Ring durch Addition von 4-Ethyl-1,2,4-triazoldion als Addukt 9d geschützt werden. Nach Bildung des Naphthalinsystems in 10d durch Erhitzen mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan *p*-benzochinon in Tetrachlorethan wird die Schutzgruppe durch basische Hydrolyse und Oxidation mit Kupfer(II)-chlorid abgebaut.

Die erhaltenen Addukte (Tabelle 1) zerfallen zwischen 0 und 100°C einheitlich in die aromatischen Komponenten; dabei haben die (nicht getrennten) isomeren Naphthacenaddukte 6 und 7 die gleiche Lebensdauer. Zur Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeiten wurden entgaste Do-

* Prof. Dr. W. Grimme, Dipl.-Chem. A. Bertsch, Dr. G. Reinhardt
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert.

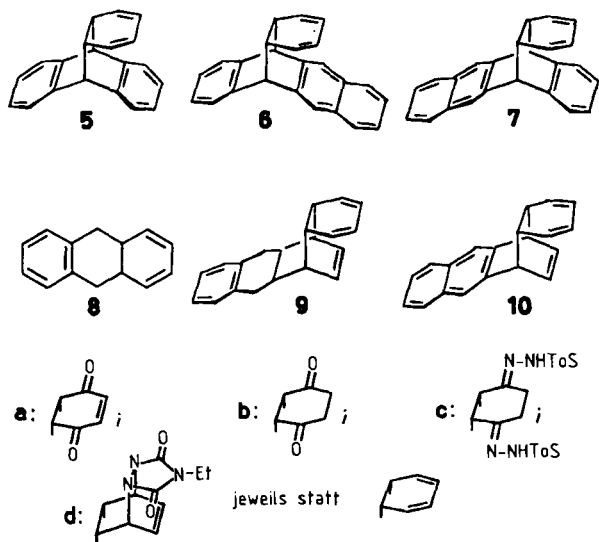


Tabelle 1. Ausbeute und einige physikalische Daten der Verbindungen 2, 3, 5, 6, 7, 9 und 10. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (außer von 2, siehe Abb. 1) wurden bei 90 MHz in CDCl_3 aufgenommen.

2, $^1\text{H-NMR}$: δ = 6.32 (q, 2H), 6.27 (q, 2H), 5.43 (m, 4H), 3.63 (sext, 2H), 2.58 (s, 2H)
3, Fp = 156°C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.39 (m, 5H), 6.52 (q, 2H), 6.07 (q, 2H), 5.90 (q, 2H), 4.80 (m, 2H), 3.52 (m, 2H), 2.58 (m, 2H)
5, Ausb. 8% (bez. auf 5a); Fp = 150°C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.5–7.0 (m, 8H), 5.38 (s, 4H), 4.21 (s, 2H), 3.06 (s, 2H)
6, 7, Ausb. 4% (bez. auf 6a, 7a); $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.8 (m + s, 4H), 7.5–7.0 (m, 6H), 5.38 (m + s, 4H), 4.29 (s, 2H), 3.13 (s, 2H)
9, Ausb. 15% (bez. auf 9a); Fp = 154°C; $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.1 (m, 4H), 6.42 (q, 2H), 5.43 (AA'BB', 4H), 2.95 (s, 2H), 2.5 (m, 6H), 2.2 (m, 2H)
10, Ausb. 32% (bez. auf 9); Fp = 156°C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.64 (s, 2H), 7.63 (AA'BB', 4H), 6.70 (q, 2H), 5.63 (s, 4H), 4.10 (m, 2H), 2.92 (s, 2H)

decanlösungen (10^{-5} M) in eine thermostatisierte Polarmeterküvette ($l = 5\text{ cm}$) gegeben; die Bildung von Naphthalin, Anthracen und Naphthacen wurde durch kontinuierliches Registrieren ihrer langwelligen UV-Absorption verfolgt. In Tabelle 2 sind die Arrhenius-Parameter der Cycloreversionen und der Temperaturbereich ihrer Bestimmung angegeben.

Tabelle 2. Aktivierungsparameter und Resonanzgewinn für die [4+2]-Cycloreversion der Addukte von Benzol an Arene.

Verb.	ΔT [°C]	$\lg A$	E_a [kcal/mol]	ΔG^+ (77°C) [kcal/mol]	ΔRE [kcal/mol]
2	20–55	13.4 ± 0.2	16.5 ± 0.2	15.7 ± 0.1	40.0
4	0–14	12.1 ± 0.6	19.6 ± 0.8	20.8 ± 0.1	30.5
10	20–45	12.3 ± 0.2	21.8 ± 0.6	22.6 ± 0.1	26.4
5	56–80	15.5 ± 0.4	29.3 ± 0.7	25.3 ± 0.2	16.8
6, 7	80–95	14.9 ± 0.4	30.8 ± 0.6	28.6 ± 0.2	11.5

Zwischen der beobachteten Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^+ für die Cycloreversion der Addukte und dem nach der SCF-MO-Methode^[6] berechneten Gewinn an Resonanzenergie ΔRE besteht die Linearbeziehung

$$\Delta G^+ = 33.3 \pm 0.9 - (0.43 \pm 0.03) \cdot \Delta RE$$

mit dem Korrelationskoeffizienten $r = 0.995$ und der Vertrauensgrenze von 99%. Der Übergangszustand für die Cycloreversion der Addukte wird also einheitlich um 43% der zu gewinnenden Resonanzenergie gesenkt; ΔG^+ überstreicht einen Bereich von 13 kcal/mol. Strukturelle Parameter bewirken in der Reihe der eng verwandten Addukte

offenbar keine Änderung von ΔG^+ . Die gefundene Linearbeziehung ist nur mit einem Synchronprozeß zu vereinbaren, da bei der Lösung von nur einer Bindung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Resonanzgewinn in den intermediären Diradikalen nur in einem Bereich von 2 kcal/mol variiert^[7].

Eingegangen am 5. Dezember 1985 [Z 1569]

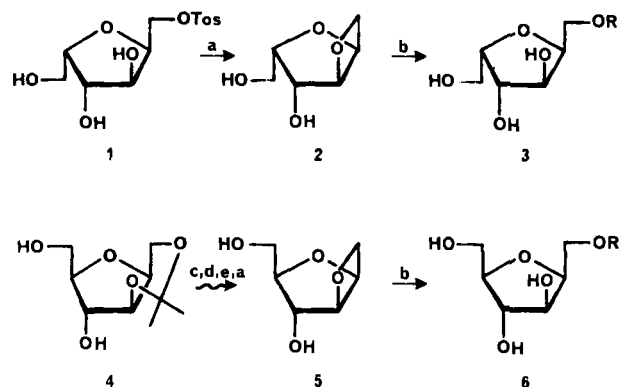
- [1] W. Grimme, H.-G. Köser, *Angew. Chem.* 92 (1980) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 307.
- [2] W. Grimme, G. Reinhardt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 617.
- [3] Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Wirz, Universität Basel, für die freundliche Einladung, diese Messung in seinem Arbeitskreis durchzuführen.
- [4] Hier beschriebene Synthese: R. Waldruff, Dissertation, Universität Köln 1983; 5 wurde erstmals von N. C. Yang, M.-J. Chen, P. Chen, K. T. Mak, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 853, erhalten; siehe auch *ibid.* 106 (1984) 7310.
- [5] K. Takeda, J. Horibe, H. Minato, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1973, 2212.
- [6] M. J. S. Dewar, C. de Llano, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 789.
- [7] W. C. Herndon, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2119.
- [8] Anmerkung bei der Korrektur: *o,p'*-Dibenzol 2 ist inzwischen unabhängig auf einem anderen photochemischen Weg erzeugt und durch sein UV-Spektrum charakterisiert worden (R. Braun, M. Kummer, H.-D. Martin, M. B. Rubin, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1054; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1059). Die dort angegebene Halbwertszeit bei 40°C von ca. 5 ms kommt der von uns zu 10.0 ms gemessenen nahe.

Flüssigkristalle auf Kohlenhydratbasis: Mesogene 1-O-Alkylderivate von 2,5-Anhydrohexitolen**

Von Peter Köll* und Michael Oelting

Obwohl Emil Fischer bereits Anfang des Jahrhunderts über das merkwürdige Schmelzverhalten einiger amphiphiler O-Alkylglycoside berichtete und erste systematische Untersuchungen zu den flüssigkristallinen Eigenschaften dieser Verbindungen aus den dreißiger Jahren stammen^[1], kann das Gebiet thermotroper mesogener Kohlenhydrate als vernachlässigt gelten.

Daher beschränkt sich Jeffrey in seiner Übersicht über die wenigen bisher beschriebenen Flüssigkristalle auf Zuckerbasis auf O- und S-n-Alkylglycoside^[2]. Allerdings gibt es vereinzelte Hinweise auf Mono-O-acylderivate von Sacchariden mit möglicherweise flüssigkristallinen Eigenschaften^[3].



Schema 1. a) NaOMe in MeOH, 24 h, RT; b) ROH in CHCl_3 , 48 h bei 50°C in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäure als Katalysator; c) Ac_2O in Pyridin, 18 h, RT; d) 80% HOAc, 18 h, RT; e) TosCl in Pyridin, 18 h, RT.

[*] Prof. Dr. P. Köll, Dipl.-Chem. M. Oelting
Fachbereich Chemie der Universität
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

[**] Flüssigkristalle auf Kohlenhydratbasis, 1. Mitteilung.