

6a: Eine Lösung von 4.0 g (5.4 mmol) **4** (1:1 Komplex mit Toluol) und 4.8 g (12.1 mmol) **5a** in 180 mL wasserfreiem Acetonitril wurde mit 0.82 g (5.9 mmol) K_2CO_3 unter Rückfluß erhitzt (Argon, Rührer). Nach 40 h wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in CH_2Cl_2 (30 mL) und Wasser (20 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, gewaschen und getrocknet. Der braune Rückstand wurde zunächst durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, $CHCl_3$) gereinigt. Umkristallisation aus Aceton ergab schließlich 5.27 g (89 %) **6a** in Form farbloser Kristalle, Schmp. 194–197 °C; 1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 7.90 (s, 2 H, OH), 7.34–6.84 (m, 26 H, ArH), 4.99 (s, 4 H; O-CH₂-Ar), 3.97 (t, J = 7 Hz, 4 H; CH_2-CH_2 -Ar), 4.29 und 3.30 (jeweils d, J = 12.9 Hz, 4 H; Ar-CH₂-Ar), 2.94 (t, J = 7 Hz, 4 H; Ar-O-CH₂), 2.32–2.25 (m, 4 H; CH_2-CH_2 -CH₂), 1.28 und 0.99 (jeweils s, 18 H; C(CH₃)₃).

7a: 2.6 g (2.37 mmol) **6a** wurden in 100 mL Eisessig gelöst, mit 2.1 g Pd/C (5 %) versetzt und bei Raumtemperatur unter Atmosphärendruck hydriert. Nach etwa 7 h unter starkem Rühren war die Wasserstoffaufnahme beendet. Nach Entfernen des Katalysators wurde das Filtrat eingedampft, der Rückstand in 50 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung mit $NaHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt. Das Rohprodukt wurde schließlich über eine kurze Säule (Kieselgel, $CHCl_3$ /Diethylether 50:1) gereinigt, wobei 1.99 g (92 %) **7a** als farbloses, amorphes Produkt erhalten wurden; 1H -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 6.68–7.07 (m, 16 H; ArH + 2 H; OH), 5.50 (br s, 2 H, OH), 3.96 (t, J = 7 Hz, 4 H; CH_2-CH_2 -Ar), 4.30 und 3.30 (jeweils d, J = 12.9 Hz, 4 H; Ar-CH₂-Ar), 2.81 (t, J = 7 Hz, 4 H; Ar-O-CH₂), 2.28–2.23 (m, 4 H; CH_2-CH_2 -CH₂), 1.28 und 0.98 (jeweils s, 18 H; C(CH₃)₃). Doppelcalixarene **8a:** Eine Lösung von 1.5 g (1.64 mmol) **7a** und 0.964 g (3.28 mmol) 2,6-Bis(brommethyl)-4-methylphenol in 50 mL Eisessig wurde unter Röhren während 24 h zur siedenden Lösung von 0.72 g Zinkacetat in 250 mL Eisessig getropft. Nach weiteren 45 h unter Rückfluß wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der dunkelgrüne Rückstand mit $CHCl_3$ (40 mL) und Wasser (30 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit $NaHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt, gewaschen und eingedampft. Durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, $CHCl_3$ und *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 2:3) konnten schließlich 75 mg (3.9 %) reines **8a**, Schmp. > 400 °C, gewonnen werden (1H -NMR siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 13. August 1993 [Z 6282]

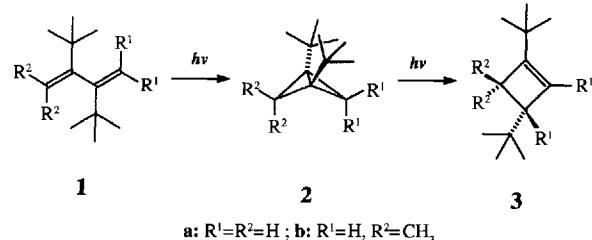
- [1] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990; *Calixarenes. A Versatile Class of Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: J. Vicens, V. Böhmer), Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [2] C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth.* **1990**, 86, 234–237; C. D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart, *ibid.* **1990**, 86, 238–242; J. H. Munch, C. D. Gutsche, *ibid.* **1990**, 86, 243–246.
- [3] Kurzer Überblick: V. Böhmer, A. M. McKervey, *Chem. Unserer Zeit* **1991**, 25, 195–207; zur selektiven Funktionalisierung vgl.: J. D. van Loon, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Org. Prep. Proced. Int.* **1992**, 24, 437–462.
- [4] P. D. Beer, A. D. Keefe, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3675.
- [5] J.-D. van Loon, D. Kraft, M. J. K. Ankoné, W. Verboom, S. Harkema, W. Vogt, V. Böhmer, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 5176–5179.
- [6] A. M. McKervey, M. Owens, H.-R. Schulten, W. Vogt, V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 326–328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 280–282.
- [7] D. Kraft, J.-D. van Loon, M. Owens, W. Verboom, W. Vogt, M. A. McKervey, V. Böhmer, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 4941–4944.
- [8] Z. Asfari, R. Abidi, F. Arnaud, J. Vicens, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1992**, 13, 163–169.
- [9] Z. Asfari, J. Weiss, J. Vicens, *Pol. J. Chem.* **1992**, 66, 709–711.
- [10] J. L. Atwood, S. G. Bott, C. Jones, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1349–1351.
- [11] X. Delaigue, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, E. Leize, S. Kieffer, A. Van Dorsselaer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3285–3288.
- [12] S. Arimori, T. Nagasaki, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 887–889.
- [13] V. Böhmer, H. Goldmann, W. Vogt, J. Vicens, Z. Asfari, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1391–1394.
- [14] A. Arduini, G. Manfredi, A. Pochini, A. R. Sicuri, R. Ungaro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 936–937.
- [15] Z. Asfari, J. Vicens, J. Weiss, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 627–628.
- [16] E. Kelderman, L. Derhaeg, G. J. T. Heesink, W. Verboom, J. F. J. Engbersen, N. F. van Hulst, A. Persoons, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1107–1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1075–1077.
- [17] H. Goldmann, W. Vogt, E. Paulus, V. Böhmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6811–6817.
- [18] V. Böhmer, H. Goldmann, W. Vogt, E. F. Paulus, F. L. Tobias, M. J. Thielman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1990**, 1769–1775.

Photoisomerisierung hochalkylierter Butadiene **

Henning Hopf*, Helmut Lipka und Marit Traetteberg

Es ist seit langem bekannt, daß hochsubstituierte acyclische 1,3-Diene nichtplanare Molekülstrukturen den ebenen *s-trans*- und *s-cis*-Konformationen vorziehen^[1]. Wie sich diese Abweichung von der Planarität, die im Extremfall zur orthogonalen Anordnung der beiden „Doppelbindungshälften“ führen kann, auf das chemische Verhalten dieser Verbindungen auswirkt, ist hingegen bislang kaum untersucht worden. Mit der Entwicklung einer einfachen und abwandlungsfähigen Methode zur Herstellung hochalkylierter, darunter auch *tert*-butylsubstituierter Butadiene, haben wir vor kurzem die Voraussetzung dafür geschaffen^[2], der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Orthogonalität und Reaktivität acyclischer Verbindungen nachgehen zu können. Wir berichten hier über Photoisomerisierungen ausgewählter Polyalkyldiene, die in verdünnter Lösung (0.05–2 %) in inertem Lösungsmittel (Pantan, Cyclohexan etc.) bei Raumtemperatur direkt bestrahlt (450 W Hg-Hochdrucklampe) wurden. Die Stammverbindung 1,3-Butadien lagert sich unter diesen Bedingungen in ein Gemisch aus Cyclobuten und Bicyclobutan um, wobei der Anteil an Monocycclus deutlich überwiegt^[3], und die Ausbeute an Bicyclobutan bestenfalls im Bereich weniger Prozente liegt. Zugabe von Kupfer(I)-chlorid führt zwar zu einer Vergrößerung des Bicyclobutananteils, ohne jedoch den Prozeß zu einer präparativ bedeutsamen Methode zu machen^[4].

Ganz anders im Falle der polyalkylierten Diene: Das laut Röntgenstrukturanalyse^[5] und Elektronenbeugung^[6] orthogonale 2,3-Di-*tert*-butyl-1,3-butadien **1a** isomerisiert beim Bestrahlten (60 min) ausschließlich zum Bicyclobutan **2a** (60 % Ausbeute). Das noch höher substituierte Butadien **1b** lagert sich entsprechend in das Dimethyllderivat **2b** um^[7]. Beide Photoproducte sind bei fortgesetzter Bestrahlung nicht stabil: **2a** geht in **3a**, **2b** in **3b** über^[7], die wiederum die einzigen Reaktionsprodukte sind. Vermutlich wird bei dieser Ringöffnung die zentrale Bindung von **2** gespalten und das entstehende 1,3-DiyI stabilisiert sich anschließend durch eine Wasserstoffwanderung.



Verringert man den sterischen Druck im Molekülinneren, in dem man – wie beispielsweise in *trans*-1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-butadien **4** – einen der voluminösen Substituenten an die Peripherie des Dienes verlagert, so kann sich offenkundig eine *s-cis*-Konformation einstellen^[8], denn als einziges Photoprodukt wird

[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dr. H. Lipka

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Postfach 3329, D-3802 Braunschweig

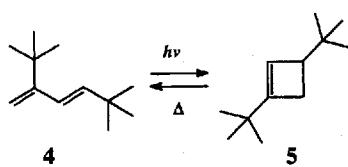
Telefax: Int. + 531/391-5388

Prof. Dr. M. Traetteberg

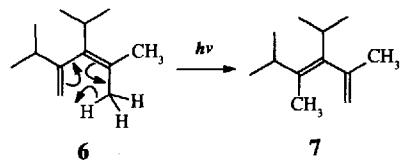
Department of Chemistry, University of Trondheim
N-7055 Dragvoll (Norwegen)

[**] Sterisch gehinderte Doppelbindungssysteme. 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der BASF AG danken wir für die Überlassung von Chemikalien. – 2. Mitteilung: [2].

nunmehr nach 45 min das Cyclobuten **5** erhalten^[7], das sich beim Erwärmen auf ca. 200 °C erwartungsgemäß in **4** zurückverwandelt.



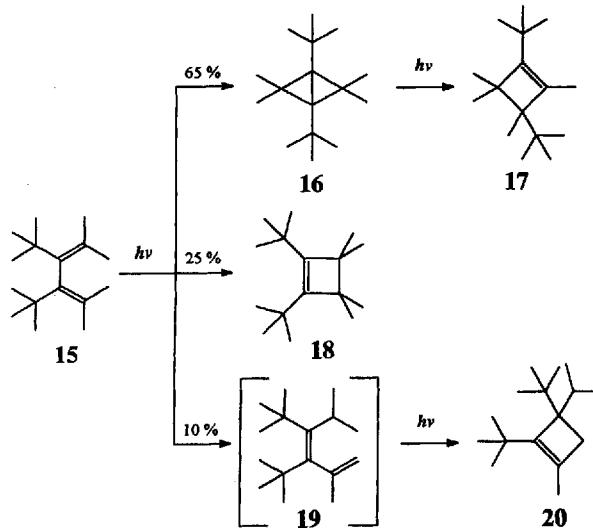
Ein dritter Reaktionsweg öffnet sich den hochalkylierten Dienen schließlich, wenn diese terminal Methylsubstituenten, zentral aber Substituenten mit nicht zu großer Raumerfüllung tragen, so daß eine orthogonale Struktur entweder nicht erzwungen wird oder aber über vergleichsweise niedrig liegende Übergangszustände wieder verlassen werden kann. Hauptumlagerungsprodukt (80 %) aus **6** ist nun das durch eine 1,5-Wasserstoffwanderung gebildete Isomer **7**^[7], 9].



Die Variabilität der Diensynthese^[2] ermöglicht es, gezielt Alkylgruppen in die vier Olefinpositionen des Dien einzuführen, wodurch wiederum der Anteil des jeweiligen Photoisomerisierungswegs gesteuert werden kann. So geht das Dien **8** beim Bestrahlung in ein Gemisch der drei Photoisomeren **9** (23 %), **10** (9 %) und **12** (67 %)^[10] über. Tauscht man im Molekülinnenen die Isopropyl- und die *tert*-Butylgruppen aus (Verbindung **14**), so wird **9** zum Hauptumlagerungsprodukt (55 %), während der Anteil des 1,5-H-Wanderungsproduktes **13** deutlich zurückgeht (32 %); der Anteil an Cyclisierungsprodukt **11** (13 %) ist gegenüber **8** kaum verändert. Aus diesen Befunden kann man schließen, daß bei einer Substituentenfolge wie in **14** (flankierende *tert*-Butylgruppe) die Orthogonalität der Ausgangsverbindung stärker ausgeprägt ist als im Falle des Isomers **8** mit seinem zentral gebundenen *tert*-Butylsubstituenten.

Interessant ist abschließend auch der Fall des vollständig substituierten Diens **15**, das aufgrund der beiden *tert*-Butylgruppen

im Molekülinnen orthogonal konfiguriert sein sollte. Tatsächlich ist das Bicyclobutan **16** Hauptprodukt der Photoisomerisierung (65 %)^[7]. Dennoch sind auch die beiden anderen Umlagerungen kompetitiv; das Cyclobuten **18** bildet sich in 25 % Ausbeute und die 1,5-Wasserstoffwanderung ist zu 10 % am Reaktionsgeschehen beteiligt^[7]. Allerdings wird in diesem Fall nicht das Primärprodukt **19** isoliert, sondern dessen Cycloisomer **20**. Erwartungsgemäß ist auch **16** nicht photostabil; bei längerer Bestrahlung geht es in **17** über (Hauptprodukt), das formal durch eine Methylguppenwanderung aus **16** entstanden ist.



Inwieweit sich diese Isomerisierungsreaktionen auch auf Diene übertragen lassen, die voluminöse, aber wieder entfernbare Substituenten aufweisen (z.B. Trialkylsilylreste), ist Gegenstand derzeitiger Untersuchungen^[11].

Eingegangen am 18. August 1993 [Z 6295]

- [1] a) K. W. F. Kohlrausch, H. Wittek, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1942**, *75*, 227–232; b) G. Köbrich, A. Mannschreck, R. A. Misra, G. Rissmann, M. Rösner, W. Zündorf, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3794–3806.
- [2] H. Hopf, H. Lipka, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2075–2084.
- [3] R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 4045–4046. Neuere Literatur zum Butadien/Cyclobuten-Gleichgewicht: K. B. Clark, W. J. Leigh, *ibid.* **1987**, *109*, 6086–6092, zit. Lit.
- [4] Zusammenfassung: J. Kopecky, *Organic Photochemistry*, VCH, New York, 1992, S. 76 ff.
- [5] W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2499–2521; Diederwinkel: 84°.
- [6] M. Tractenberg, H. Hopf, H. Lipka, unveröffentlichte Ergebnisse; Diederwinkel 82°.
- [7] Alle neuen Substanzen wurden mit den üblichen spektroskopischen und analytischen Methoden charakterisiert.
- [8] Laut MM3-Berechnungen sind die Torsionspotentiale für **1** und **4** sehr verschiedenartig: **1** weist ein tiefes Potentialminimum auf (orthogonale Konformation) mit hohen Barrieren in beiden Richtungen (*syn*: ca. 22 kcal mol⁻¹, *anti*: ca. 13 kcal mol⁻¹). Die Torsionspotentialkurve für **4** ist dagegen relativ flach (maximaler Energieunterschied ca. 2 kcal mol⁻¹; M. Tractenberg, unveröffentlicht).
- [9] Die Konfigurationszuordnung von **7** steht noch aus. NOE-Spektren (NOE = Kern-Overhauser-Effekt) liefern keine eindeutigen Zuordnungshinweise, und es ist nicht ausgeschlossen, daß es unter den Bestrahlungsbedingungen in einer Sekundärreaktion zu einer (*E/Z*)-Isomerisierung kommt. Im Photolysat überwiegt ein Diastereomer deutlich (85 %, NMR-Analyse). Bei den Nebenprodukten handelt es sich laut NMR-Spektren um Bicyclobutan- und Cyclobutenderivate.
- [10] Die im Schema angegebene Konfiguration ergibt sich aus NOE-Messungen (starke Wechselwirkungen zwischen der *tert*-Butyl- und der Isopropylgruppe).
- [11] Anmerkung bei der Korrektur (22. 11. 1993): 2,3-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien isomerisiert bei der direkten Bestrahlung zu dem 2 entsprechenen Bis(trimethylsilyl)-Derivat (H. Hopf, R. Hänel, unveröffentlicht).

