

[2.2]Paracyclophane durch Addition von Acetylderivaten an 1,2,4,5-Hexatetraen

Henning Hopf* und Frank Th. Lenich

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
D-7500 Karlsruhe 1, Richard-Willstätter-Allee

Eingegangen am 29. Januar 1974

Die tetrasubstituierten [2.2]Paracyclophane **4a–e** werden durch Cycloaddition der symmetrischen Acetylderivate **2a–e** an 1,2,4,5-Hexatetraen (**1**) dargestellt und ihre Konstitution und Konfiguration durch spektroskopische Methoden, Abbau- und Pyrolyseversuche bewiesen. Der Tetramylester **4a** wird zum Tetraalkohol **4g** reduziert und die Tetracarbonsäure **4c** in das Bisanhydrid **4f** bzw. [2.2]Paracyclophan (**4h**) übergeführt. Bei der Anlagerung von Propiolsäure-methylester (**5a**) an **1** werden alle isomeren disubstituierten [2.2]Paracyclophane **6** erhalten. Weitere symmetrische und unsymmetrische Acetylderivate reagieren nicht mit **1**.

Preparation of [2.2]Paracyclophanes by Addition of Acetylene Derivatives to 1,2,4,5-Hexatetraene

The tetrasubstituted [2.2]paracyclophanes **4a–e** are formed by cycloaddition of the symmetrical acetylene derivatives **2a–e** to 1,2,4,5-hexatetraene (**1**), and their constitution and configuration is established by spectroscopic methods, degradation and pyrolysis experiments. The tetramethyl ester **4a** is reduced to the tetraalcohol **4g**, and the tetracarboxylic acid **4c** is converted to the bisanhydride **4f** and [2.2]paracyclophane (**4h**), respectively. All possible disubstituted [2.2]paracyclophanes **6** are obtained when methyl propiolate (**5a**) is added to **1**, whereas further symmetrical and unsymmetrical acetylene derivatives do not react with **1**.

[2.2]Paracyclophane spielen seit mehr als zwanzig Jahren eine wichtige Rolle beim Studium von intra- und trans-anularen Wechselwirkungen zwischen π -Systemen^{1a–c}. Nach klassischen Darstellungsmethoden erhält man diese hochgespannten Systeme² entweder durch *Wurtz*-Reaktion reaktiver Halogenverbindungen (z. B. den Stammkohlenwasserstoff **4h** aus 1,2-Bis[(4-brommethyl)phenyl]äthan³) oder durch Dimerisierung von *p*-Chinodimethanen, die *in situ* durch 1,6-Eliminierung aus Verbindungen erzeugt werden, die das Strukturelement des *p*-Xylols enthalten^{1,4}. Da die Ausbeuten

1) 1a) Literatur bis 1963: B. H. Smith, Bridged Aromatic Compounds, Academic Press, New York 1964. — 1b) H. Dehne, Wiss. Z. Univ. Halle, XIX 70M, H. 5, S. 63. —

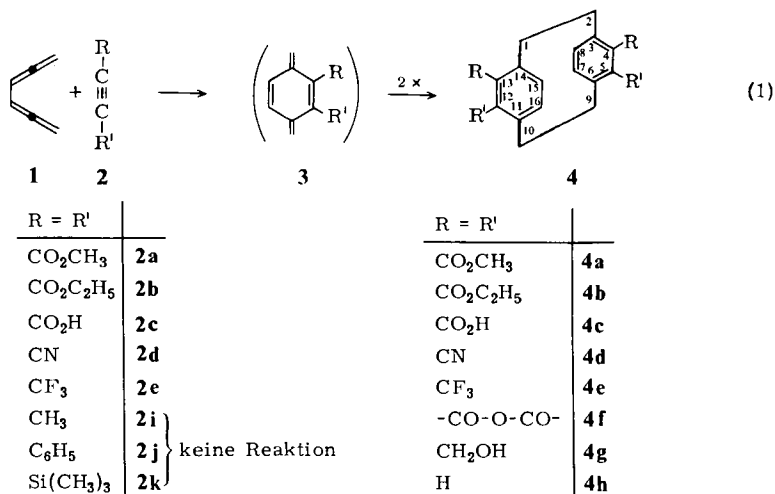
1c) D. J. Cram und J. M. Cram, Accounts Chem. Res. 4, 204 (1971). — 1d) F. Vögtle und P. Neumann, Synthesis 1973, 85. — 1e) F. Vögtle, Fortschr. Chem. Forsch., im Druck.

2) Die Spannungsenergie von [2.2]Paracyclophan (**4h**) beträgt 31.3 kcal/mol: R. H. Boyd, Tetrahedron 22, 119 (1966).

3) D. J. Cram und H. Steinberg, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5691 (1951).

4) T. Otsubo, Z. Tozuka, S. Mizogami, Y. Sakata und S. Misumi, Tetrahedron Lett. 1972, 2927, und dort zitierte Literatur.

der Cyclisierung und die Variationsbreite der Dimerisierung gering sind, hat es nicht an Versuchen gefehlt, neue Wege zu [2.2]Paracyclophanen zu finden. Während in den meisten modernen Synthesen zunächst spannungsfreie Vorstufen dargestellt und diese anschließend einer thermischen^{5a-d)} oder photochemischen^{6a, b)} Ringverengung unterworfen werden, haben wir uns erneut⁷⁾ mit der Dimerisierung von *p*-Chinodimethan-Derivaten (**3**) beschäftigt, diese allerdings durch [2 + 4]-Cycloaddition von Acetylderivaten (**2**) an 1,2,4,5-Hexatetraen (**1**, Biallenyl^{8,9)} erzeugt (**1**):



Da im Prinzip sowohl Dien- (**1**) als auch Dienophilkomponente (**2**) innerhalb weiter Grenzen variierbar sind, sollte diese Methode den Zugang zu zahlreichen, mehr oder weniger hochsubstituierten [2.2]Paracyclophan-Derivaten **4** eröffnen. Polysubstituierte [2.2]Paracyclophane sind von Interesse, weil einerseits — durch Kernsubstitution — die Verdrillung der Benzolringe gegenüber der von **4h**¹⁰⁾ noch verstärkt werden sollte¹¹⁾, und andererseits — durch Substitution der Brückenwasserstoffatome — Verbindungen entstehen, die als 1,2-Diphenyläthan-Derivate in fixierter ekliptischer

5) ^{5a)} F. Vögtle, *Angew. Chem.* **81**, 258 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 274 (1969). —

^{5b)} H. A. Staab und M. Haenel, *Chem. Ber.* **106**, 2190 (1973). — ^{5c)} H. A. Staab und M. Haenel, ebenda **106**, 2203 (1973), und dort zitierte Literatur, insbesondere R. H. Mitchell und V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3510 (1970). — ^{5d)} N. Kannen, T. Umemoto, T. Otsubo und S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4537.

6) ^{6a)} J. Bruhin und W. Jenny, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1215. — ^{6b)} V. Boekelheide, I. D. Reingold und M. Tuttle, *J. C. S. Chem. Commun.* **1973**, 406.

7) Vorläufige Mittell.: H. Hopf, *Angew. Chem.* **84**, 471 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 419 (1972). Über diese Arbeiten wurde auszugsweise auf der Chemiedozententagung 1973 in Münster vorgetragen, vgl. H. Hopf, *Habilitationsschrift*, Univ. Karlsruhe 1972.

8) H. Hopf, *Angew. Chem.* **82**, 703 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 732 (1970).

9) 1,2,4,5-Hexatetraen (**1**) liegt im Grundzustand in der *s-trans*-Konformation vor: D. L. Powell, P. Klaeboe, D. H. Christensen und H. Hopf, *Spectrochim. Acta* **29A**, 7 (1973); M. Traetteberg, G. Paulen und H. Hopf, *Acta Chem. Scand.* **27**, 2227 (1973).

10) C. J. Brown, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3265; vgl. Fußnote ^{13a)} in Lit. ^{1c)}.

„Konformation“ aufgefaßt werden können. Die sterische Hinderung der Substituenten sollte sich in diesem Falle in einer erhöhten thermischen Labilität der Äthano-
brücken manifestieren (vgl. die unten beschriebenen Pyrolysereaktionen von **4**).

In dieser Arbeit⁷⁾ wird über die Addition symmetrischer (**2**, R = R') und unsymmetrischer Dienophile (**2**, R ≠ R') an **1** berichtet.

Symmetrische Additionen

Zur Addition wurden benzolische Lösungen des Kohlenwasserstoffgemisches, das bei der Kupfer(I)-chlorid-katalysierten Reaktion von Allenylmagnesiumbromid mit Propargylbromid entsteht^{8,12)}, und der äquimolaren Menge Dienophil 8–9 h auf 65–70°C erwärmt. Dieses Dimerisierungsgemisch besteht laut NMR-Analyse zu 40% aus **1** und 60% aus 1,2-Hexadien-5-in (Propargylallen). Da Kontrollexperimente mit reinem Propargylallen zeigten, daß dieser C₆H₆-Kohlenwasserstoff nicht mit den hier verwendeten Acetylderivaten reagiert, konnte in allen Experimenten das ungereinigte Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt werden. Während 2-Butin (**2i**), Tolan (**2j**) und Bis(trimethylsilyl)acetylen (**2k**) nicht reagieren¹³⁾, liefern die reaktiveren Dienophile Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2a**), -diäthylester (**2b**), Acetylendicarbonsäure (**2c**), Dicyanacetylen (**2d**) und Perfluor-2-butin (**2e**) die [2.2]Paracyclophan-Derivate **4a** (Ausbeute 32%), **4b** (30%), **4c** (5%), **4d** (47%) und **4e** (21%). Die Tetracarbonsäure **4c**, die in besserer Ausbeute (81%) durch Verseifung von **4a** mit Kaliumhydroxid in Methanol/Wasser erhalten wird, geht bei der Umkristallisation aus Eisessig in das Dianhydrid **4f** über. Zu **4f** gelangt man außerdem (80%) durch längeres Kochen des Tetranitrils **4d** in Salzsäure/Eisessig. Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion von **4a** in Tetrahydrofuran liefert in 65proz. Ausbeute den Tetraalkohol **4g**.

Erste Hinweise auf die Strukturen **4a** – **g** ergeben sich aus ihren in Tab. 1 zusammengefaßten spektroskopischen Daten.

Die NMR-Spektren zeigen die für [2.2]Paracyclophansysteme typischen Verschiebungen der aromatischen Protonen zu höherem Feld¹⁵⁾. Während dieser Effekt bei **4a** – **e** wegen der elektronenziehenden Substituenten weniger stark ausgeprägt ist als bei der Stammverbindung **4h**, absorbieren die Aromatenprotonen des Tetraalkohols **4g** im erwarteten Bereich. Die Äthano-
brückenprotonen erscheinen in den meisten Fällen als AA'BB'-Multipletts; mit Ausnahme des Tetrakis(trifluormethyl)-Derivats **4e** wird ihre chemische Verschiebung durch die Substituenten kaum beeinflußt.

In den IR-Spektren erkennt man neben den intensiven Absorptionsmaxima der jeweiligen funktionellen Gruppe (Tab. 1) schwächere Banden zwischen 1590–1550 bzw. 970–915 cm⁻¹, die den verdrehten Benzolringen in **4a**–**g** zugeschrieben werden^{1a, 3, 17)}. In spannungs-

11) Über nichtplanare („flexible“) Benzolringe vgl. H. Wynberg, W. C. Niewport und H. T. Jonkmann, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4623.

12) H. Hopf, *Chem. Ber.* **104**, 1499 (1971).

13) Auch bei 100°C und mehrtägiger Reaktionsdauer reagieren diese Alkine nicht mit **1**. Oberhalb 100°C beginnt Biallenyl zu 3,4-Dimethylenicyclobuten zu cyclisieren^{8, 14)} bzw. in einer noch nicht näher untersuchten Reaktion zu polymerisieren.

14) H. Hopf und F. T. Lenich, *Chem. Ber.* **106**, 3461 (1973).

15) D. J. Cram und R. C. Helgeson, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3515 (1966).

16) D. J. Cram, R. H. Bauer, N. L. Allinger, R. A. Reeves, W. J. Wechter und E. Heilbronner, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 5977 (1959).

17) D. J. Cram und N. L. Allinger, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 726 (1954).

Tab. I. NMR-, IR- und UV-Spektren von **4a-h**

Ver- bin- dung	NMR ^{a)} (δ)		funkt. Gruppe	Ar-H	IR (KBr, cm^{-1})		UV (nm)		
	Ar-H	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	funkt. Gruppe	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	
4a	6.90 (s, 4H)	3.22 (AA'BB'-m, 8H)	3.85 (s, 12H, OCH ₃)	3000 (w)	2956 (m)	1724 (vs)	302 (2080)	304 (2310)	
				1577 (w)	1437 (m)	1264 (vs)	213 (42000)	276 (sh, 2040)	
	In D_6JDMMSO , int. TMS:			1554 (m)		1194 (vs)		248 (6850)	
				969 (m)		1127 (vs)			
				919 (m)		(CO ₂ CH ₃)			
	6.83 (s, 4H)	3.18 (AA'BB'-m, 8H)	3.83 (s, 12H, OCH ₃)	788 (m)					
				725 (m)					
4b	6.89 (s, 4H)	3.22 (AA'BB'-m, 8H)	4.32 (q, J = 7.5 Hz, 8H, $-\text{O}-\text{CH}_2-$)	3058 (w)	2945 (m)	1720 (vs)	300 (2210)	303 (2270)	
				1575 (w)	1460 (m)	1265 (vs)	213 (43300)	245 (6550)	
				1555 (w)		1180 (vs)			
				860 (m)		1130 (vs)			
				820 (w)		(CO ₂ C ₂ H ₅)			
				770 (w)					
				725 (m)					
				715 (m)					
4c	In NaOD/D ₂ O, ext. TMS:			1578 (m)	1440 (m)	3300-2500 (vs)	302 (1850)		
	6.72 (s, 4H)	3.14 (pseudo-s, 8H)	—	1553 (m)		1690 (vs)	213 (41500)		
				867 (m)		(CO ₂ H)			
				750 (m)					
				725 (w)					
4d	In CF ₃ CO ₂ H, ext. TMS:			3054 (w)	2975 (w)	2228 (vs)	—	340 (sh, 1230)	
	6.94 (s, 4H)	3.16 (AA'BB'-m, 8H)	—	1570 (m)	1462 (m)	(CN)		318 (4310)	
				1545 (m)				305 (sh, 2390)	
				985 (m)				246 (6900)	
				878 (m)					
				750 (s)					
				715 (m)					

Tab. 1 (Fortsetzung)

Ver- bin- dung	Ar-H	NMR ^{a)} (δ)	funkt. Gruppe	Ar-H	IR (KBr, cm ⁻¹)	funkt. Gruppe	C ₂ H ₅ OH	UV (nm)	
4e	6.74 (s, 4H)	3.42 (AA'BB'-m, 8H)	-52.7 (s, F, gegen ext. CCl ₃ F)	3010 (w) 1585 (w) 1545 (w) 870 (m) 780 (m) 740 (m) 728 (m)	2905 (w) 1460 (m)	1275 (vs) 1120 (vs) (CF ₃)	312 (sh, 507) 295 (1620) 224 (sh, 9500)	312 (sh, 626) 297 (1630) 285 (sh, 944) 247 (3560)	
	4f zu geringe Löslichkeit in DMSO, CF ₃ CO ₂ H, CHCl ₃ u. a.								
	4g	In [D ₆]DMSO, int. TMS: 6.39 (s, 4H)	2.58-3.48 (m, 8H)	4.68 (t, J = 4.5 Hz, 4H, OH)	3004 (w) 1572 (m) 970 (m) 872 (m) 784 (m) 751 (w)	2940 (w) 1449 (m)	1835 (vs) 1750 (vs) 1244 (vs) 1175 (vs) (-CO-O-CO-)	308 (224) 292 (527) 250 (sh, 2500) 230 (14100)	312 (426) 293 (955) 284 (sh, 787) 246 (3220)
		4h^{b)}	6.47 (s, 8H)	3.07 (s, 8H)	4.40 (d, J = 4.5 Hz, 8H, -CH ₂ -O-)	3035 (w) 3015 (w) 1590 (m) 1503 (m) 936 (m) 894 (m) 807 (m) 715 (s)	2945 (m) 1437 (m)	-	302 (160) 284 (250) 244 (3300) 224 (25000)
In [D ₆]DMSO, int. TMS: 6.50 (s, 8H)			3.05 (s, 8H)	-					

a) In CDCl₃ mit TMS als innerem Standard, falls nicht anders vermerkt.

b) IR- und UV-Spektrum (Athanol) aus Lit.^{3, 6)}

freien [m.n]Paracyclophanen sind die entsprechenden Maxima entweder langwellig verschoben („1600-cm⁻¹-Bande“ des Benzolkerns) oder fehlen ganz, wie die nach Meinung Longones für [2.2]Paracyclophane charakteristischen out-of-plane-Schwingungen zwischen 710 und 725 cm⁻¹ 18).

Verglichen mit nichtcyclischen Modellverbindungen und spannungsfreien höheren Homologen zeigen die UV-Spektren von [2.2]Paracyclophanen nur wenig Feinstruktur, und die Absorptionsmaxima sind bei gleichzeitiger Verringerung ihrer Extinktion bathochrom verschoben. Diese Abweichungen werden von Cram und Mitarbeitern¹⁹⁾ auf transannuläre Wechselwirkungen (Bande bei 244 nm in **4h**) sowie Deformation der Benzolringe zurückgeführt (Bande bei 286 nm in **4h**).

Ein drittes, weniger intensives Maximum bei 302 nm (**4h**) entsteht durch eine Kombination beider Effekte. Wie die UV-Daten in Tab. I zeigen, sind die Spektren von **4g** und **4h** nahezu deckungsgleich. Die der anderen Derivate sind in Äthanol noch bandenärmer, jedoch ist die 244-nm-Bande in Eisessig deutlich zu erkennen. Die erhöhte Extinktion der Maxima oberhalb 280 nm ist möglicherweise ein erster Hinweis auf die oben postulierte stärkere Verdrillung der Benzolringe bei höherer Kernsubstitution.

Zum eindeutigen Strukturbeweis wurde **4c** mit Kupferpulver in Chinolin decarboxyliert²⁰⁾; das in 20proz. Ausbeute isolierte **4h** stimmte in allen Eigenschaften mit authentischem [2.2]Paracyclophan überein²¹⁾.

Für die *anti*-Stellung der Substituenten sprechen Pyrolyseexperimente: **4a**, **b**, **d** und **e** überstehen mehrtägiges Erhitzen auf 200°C und müssen deshalb in der in (1) gezeigten Konfiguration vorliegen. Wären sie *syn*-konfiguriert, sollten sie sich aufgrund jeweils zweier pseudo-*gem*-Wechselwirkungen (s. u.) in wenigen Stunden in ihre thermodynamisch stabileren *anti*-Formen umlagern. Für die Derivate **4c**, **f** und **g** wird die *anti*-Konfiguration postuliert.

Die bei den Cycloadditionen außerdem anfallenden polymeren Produkte wurden nur bei der Anlagerung von **2a** genauer untersucht. Laut NMR-Spektrum (CDCl₃/TMS, pseudo-Singulett bei 3.87, Singulett bei 7.31) handelt es sich um Poly[2,3-bis(methoxycarbonyl)-*p*-xylylen].

Unsymmetrische Additionen

Bei dem Versuch, unsymmetrisch substituierte Alkine (**5**, R ≠ R') an **1** zu addieren, wurden die Grenzen deutlich, die dieser neuen [2.2]Paracyclophan-Synthese von der Dienophil-Seite gesetzt werden: von den fünf Dienophilen Propiolsäure-methylester (**5a**), Tetrölsäure-methylester (**5b**), *tert*-Butylpropiolsäure-methylester (**5c**)²²⁾, Phenylpropiolsäure (**5d**) und deren Äthylester (**5e**) reagiert nur **5a** mit Biallenyl (**2**). Da **5b**–**e** bei der Aufarbeitung quantitativ zurückerhalten werden, verhindern offensichtlich sterische und/oder elektronische Effekte die Bildung der *p*-Chinodimethan-Zwischenstufe. Bei der Addition von **5a** an **1** entstehen in einer Gesamtausbeute von 17% alle möglichen isomeren Bis(methoxycarbonyl)-[2.2]paracyclophane **6a**–**d** (Verhältnis

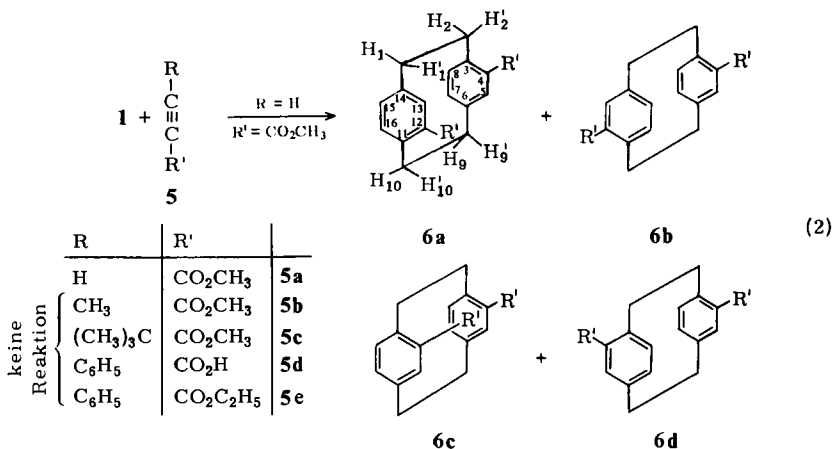
18) D. T. Longone und C. L. Warren, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1507 (1962).

19) D. J. Cram und R. C. Helgeson, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 509 (1966), und frühere Arbeiten der gleichen Serie.

20) D. J. Cram und N. L. Allinger, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6289 (1955).

21) Für die Überlassung einer Probe **4h** danken wir Herrn Dr. A. de Meijere (Göttingen).

22) Herrn Prof. G. Märkl (Regensburg) danken wir für die Überlassung einer Arbeitsvorschrift zur Darstellung von **5c**.



1.6:1.8:1:2.5), die an neutralem Kieselgel getrennt und durch Umkristallisation aus Methanol und Hochvakuumsublimation gereinigt wurden. Ihre Strukturen ergeben sich wiederum aus spektroskopischen Daten (Tab. 2), chemischem Verhalten und Pyrolyseexperimenten.

Im *NMR-Spektrum* von **6b** und **6d** (dem pseudo-*para*- bzw. pseudo-*meta*-Isomeren²³⁾) bilden die aromatischen Protonen näherungsweise ein ABX-Multipllett (X-Proton ist das jeweils zum Substituenten *ortho*-ständige). Der Unterschied zwischen δ_A und δ_B beträgt 10.2 bzw. 9.0 Hz. In **6a** und **6c** (pseudo-*ortho*- bzw. pseudo-*gem*-Isomeren²³⁾), in denen sich die Estergruppen nur auf einer Seite des Moleküls befinden, sind H_A und H_B ähnlicher: $\delta_A - \delta_B = 7.8$ bzw. 1.0 Hz. Im pseudo-*geminalen* Produkt ist demnach der Übergang vom ABX- zum A_2X -System schon nahezu vollzogen.

Die *IR-Spektren* sprechen aus den gleichen Gründen wie oben (Symmetrische Additionen) für die [2.2]Paracyclophanstruktur der Addukte von Propiolsäure-methylester an **1**.

Die *UV-Spektren* gleichen im Habitus denjenigen der tetrasubstituierten Derivate (vgl. Tab. 1); es fällt jedoch auf, daß jeweils zwei Isomere, **6a** und **6d** bzw. **6b** und **6c** nahezu deckungsgleiche Absorptionskurven besitzen. Eine Erklärung dieser Parallelität steht aus; auf einfache sterische Effekte kann sie vermutlich nicht zurückgeführt werden, denn das pseudo-*gem*- ist in sterischer Hinsicht dem pseudo-*ortho*-Isomeren ähnlicher als dem pseudo-*para*-Derivat.

Zum Strukturbeweis wurden die Bis(methoxycarbonyl)-[2.2]paracyclophane mit Kaliumhydroxid in Methanol/Wasser verseift und die IR-Spektren der erhaltenen Dicarbonsäuren mit denjenigen der authentischen Verbindungen²⁴⁾ verglichen. In allen Fällen waren die Spektren deckungsgleich. Eine zufällige Übereinstimmung ist ausgeschlossen, da sich die Spektren der verschiedenen Säuren deutlich voneinander unterscheiden.

Nach Reich und Cram²³⁾ ist die thermische Isomerisierung disubstituierter [2.2]-Paracyclophane mit einem Substituenten pro Ring ein nützliches Hilfsmittel bei der

²³⁾ Zur Nomenklatur unsymmetrisch substituierter [2.2]Paracyclophansysteme vgl. H. J. Reich und D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3517 (1969).

²⁴⁾ Für die Überlassung der Vergleichssubstanzen danken wir Herrn Prof. Dr. D. J. Cram (Los Angeles).

Tab. 2. Die NMR-, IR- und UV-Spektren der Bis(methoxycarbonyl)-[2,2]paracyclophane **6a-d**

Verbindung	Ar-H	NMR (CDCl ₃ /TMS, δ) -CH ₂ CH ₂ -	CO ₂ CH ₃	Ar-H	IR (KBr, cm ⁻¹) -CH ₂ CH ₂ -	CO ₂ CH ₃	UV (Äthanol, nm)
6a	6.60 (d, J _o = 7.7 Hz, 8-H, 16-H),	2.55-3.35 (m, 1-H, 1-H', 2-H, 9-H, 9-H', 10-H). 3.94-4.45 (m, 2-H', 10-H').	3.90 (s, 6H)	3015 (w)	2952 (m)	1710 (vs)	332 (645)
	6.73 (dd, J _o = 7.7 Hz, J _m = 1.8 Hz, 7-H, 15-H),			1591 (m)		1292 (vs)	280 (6130)
	7.31 (d, J _m = 1.8 Hz, 5-H, 13-H).			1552 (m)		1265 (vs)	211 (51200)
				905 (m)		1200 (vs)	
6b	6.51 (d, J _o = 7.7 Hz, 8-H, 12-H),	2.54-3.32 (m, 1-H, 1-H', 2-H, 9-H, 9-H', 10-H'). 4.04-4.44 (m, 2-H', 10-H).	3.90 (s, 6H)	3045 (w)	2952 (m)	1713 (vs)	335 (sh, 330)
	6.68 (dd, J _o = 7.7 Hz, J _m = 1.8 Hz, 7-H, 13-H),			3020 (w)		1260 (vs)	306 (1865)
	7.17 (d, J _m = 1.8 Hz, 5-H, 15-H).			1591 (w)		1190 (vs)	241 (13100)
				1550 (w)		1165 (vs)	209 (49500)
6c	6.64 (pseudo-s, 8-H, 15-H),	2.80-3.52 (m, 1-H, 2-H, 9-H, 9-H', 10-H, 10-H'). 4.04-4.39 (pseudo-q, 1-H', 2-H').	3.85 (s, 6H)	3048 (sh, w)	2958 (m)	1722 (vs)	335 (344)
	6.65 (pseudo-d, J _m ≈ 0.7 Hz, 7-H, 16-H),			3010 (w)		1286 (vs)	306 (1800)
	7.17 (pseudo-d, J _m ≈ 0.7 Hz, 5-H, 12-H).			1592 (m)		1252 (m)	242 (12400)
				1550 (w)		1190 (vs)	208 (52000)
6d	6.53 (d, J _o = 7.8 Hz, 8-H, 13-H),	2.64-3.42 (m, 1-H', 2-H, 9-H, 9-H', 10-H, 10-H'). 4.05-4.35 (m, 1-H, 2-H').	3.92 (s, 6H)	3043 (w)	2950 (m)	1710 (vs)	332 (sh, 580)
	6.68 (dd, J _o = 7.8 Hz, J _m = 1.8 Hz, 7-H, 12-H),			3016 (w)		1255 (vs)	280 (6000)
	7.16 (d, J _m = 1.8 Hz, 5-H, 16-H).			1592 (m)		1187 (vs)	209 (46500)
				1550 (m)			
				995 (m)			
				980 (m)			
				873 (m)			
				784 (m)			
				714 (m)			

Hierzu wurde **7** in **2a** als Lösungsmittel 6 h auf 220°C erhitzt. Im polymeren Reaktionsrückstand konnte **4a** weder NMR-spektroskopisch noch dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden.

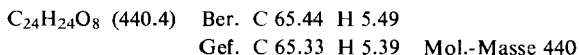
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit und den Herren Dr. H. P. Löffler und Dr. G. Becker (Universität Karlsruhe) für die Überlassung von 4,5-Dicyan-1,3-dithiol-2-on bzw. Bis(trimethylsilyl)acetylen.

Experimenteller Teil

Die UV-Spektren wurden mit einem Beckman DK-2A- und einem Cary-14-Spektrometer aufgenommen, IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer Spektrophotometer 221 und einem Beckman IR-8, Massenspektren mit einem Varian MAT CH-5- und die NMR-Spektren mit einem Varian A-60-Gerät. Mol.-Massen wurden massenspektrometrisch bestimmt, die Schmp. sind nicht korrigiert.

Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2a**), Acetylendicarbonsäure-diäthylester (**2b**), Propiolsäure-methylester (**5a**), Phenylpropiolsäure (**5d**), Phenylpropiolsäure-äthylester (**5e**) wurden von der Firma EGA und Perfluor-2-butin (**2e**) von der Pierce Chemical Company bezogen und gereinigt. 1,2,4,5-Hexatetraen (**1**)^{8,12}, Acetylendicarbonsäure (**2c**)²⁵, Dicyanacetylen (**2d**)²⁶, Tetrolsäure-methylester (**5b**)²⁷ und tert-Butylpropiolsäure-methylester (**5c**)²² wurden nach Literaturangaben dargestellt.

4,5,12,13-Tetrakis(methoxycarbonyl)-[2.2]paracyclophan (**4a**): Zu 20 ml Dimerisierungsmischung^{8,12}, die laut NMR-Analyse 0.98 g (12.6 mmol) **1** enthielt, wurden 50 ml trockenes Benzol und 1.8 g (12.7 mmol) **2a** gegeben und die Reaktionslösung 9 h auf 65°C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer blieb ein halbfestes, gelbes Öl zurück, das aus Benzol umkristallisiert wurde. Dabei erhielt man 0.88 g (32%) **4a**; farblose, stark lichtbrechende Kristalle vom Schmp. 213–215°C. Spektroskopische Daten: Tab. I.

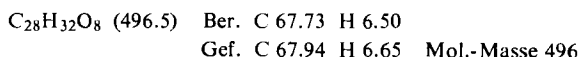


Die Verbindung ist in Chloroform, Methylenchlorid und Tetrahydrofuran gut, in Benzol, Methanol, Äthanol, Essigsäure und Äther mäßig und in Essigester, Pentan und Dimethylsulfoxid nur wenig löslich.

Aus der Mutterlauge wurde ein gelbes Öl erhalten, dem vermutlich die Struktur von Poly[2,3-bis(methoxycarbonyl)-p-xylylen] zukommt (NMR in CDCl₃/TMS: pseudo-s bei τ 3.87 und s bei 7.31).

Die folgenden Cycloadditionen wurden auf die gleiche Weise durchgeführt.

4,5,12,13-Tetrakis(äthoxycarbonyl)-[2.2]paracyclophan (**4b**): Aus 2.80 g (36 mmol) **1** und 5.60 g (33 mmol) **2b** wurden 2.53 g (30%) **4b** dargestellt; schuppenförmige Kristalle vom Schmp. 133.5°C (Methanol). Spektroskopische Daten: Tab. I.



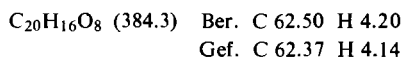
25) T. W. Abbott, R. T. Arnold und R. B. Thompson, Org. Syn. Coll. Vol. II, 10 (1940).

26) E. Ciganek und C. G. Krespan, J. Org. Chem. 33, 541 (1968).

27) O. Ballaus, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 8, 483 (1939) [C. 1939 II, 1855].

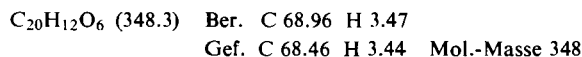
[2.2]Paracyclophan-4,5,12,13-tetracarbonsäure (4c)

a) Aus 2.20 g (28 mmol) **1** und 3.40 g (30 mmol) **2c** wurden 0.28 g (5%) **4c** erhalten; Schmp. nach zweimaligem Umfällen aus Natronlauge und Hochvak.-Sublimation 360 bis 365°C (Zers.). Massenspektrum: *m/e* 348 (M – 2 H₂O). Spektroskopische Daten: Tab. 1.

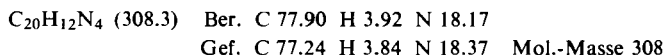


b) *Durch Verseifung von 4a*: 0.58 g (1.32 mmol) **4a** wurden in einer Lösung von 0.86 g (15 mmol) Kaliumhydroxid in 25 ml Wasser und 10 ml Methanol 14 d unter Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen das auskristallisierte Kaliumsalz mit 2 N HCl zersetzt. Die freigewordene Carbonsäure wurde abgesaugt und mit verd. Salzsäure gewaschen; Ausb. nach Umfällen aus Natronlauge und Hochvak.-Trocknung 0.41 g (81%). Die Säure ist in den Standardlösungsmitteln sowie Pyridin, Trifluoressigsäure und Dimethylsulfoxid unlöslich.

Umkristallisation aus Eisessig liefert in quantitativer Ausbeute *[2.2]Paracyclophan-4,5,12,13-tetracarbonsäure-dianhydrid (4f)*: Glänzende Blättchen (Zers. oberhalb 360°C). Spektroskopische Daten: Tab. 1.

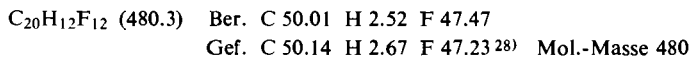


4,5,12,13-Tetracyan-[2.2]paracyclophan (4d): Aus 1.50 g (19.3 mmol) **1** und 2.00 g (26.4 mmol) **2d** wurden bei 70°C 1.31 g (37%) **4d** dargestellt; schuppenförmige Kristalle (Eisessig), die sich oberhalb 320°C zersetzen. Spektroskopische Daten: Tab. 1.

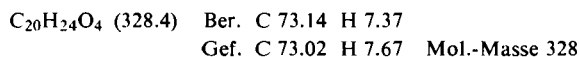


Die Verbindung ist in Methanol, Äthanol, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester und Äther unlöslich, in heißem Eisessig, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dioxan löslich. Durch Wiederholung der Addition (gleicher Ansatz) bei Raumtemp. konnte die Ausb. auf 1.65 g (47%) gesteigert werden. Zur Verseifung wurden 0.50 g (1.63 mmol) **4d** 14 d in 60 ml einer 1:1-Mischung aus konz. Salzsäure und Eisessig gekocht. Aus dem in der Kälte unlöslichen Rückstand wurden durch Umkristallisation 0.45 g (80%) **4f** gewonnen.

4,5,12,13-Tetrakis(trifluormethyl)-[2.2]paracyclophan (4e): Aus 3.00 g (38.5 mmol) **1** und 6.20 g (38.3 mmol) **2e** wurden 1.93 g (21%) **4e** erhalten; Schmp. nach Hochvak.-Sublimation 174°C. Spektroskopische Daten: Tab. 1.



4,5,12,13-Tetrakis(hydroxymethyl)-[2.2]paracyclophan (4g): Zu einer Suspension von 0.379 g (10 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 60 ml absol. Tetrahydrofuran wurde 1.090 g (2.48 mmol) **4a** gegeben und die Reaktionsmischung nach 3 stdg. Rühren bei Raumtemp. 3 h unter Rückfluß gekocht. Bei der Zersetzung des überschüss. Metallhydrids mit Wasser/ 2 N HCl fiel ein farbloser Niederschlag aus, der abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert wurde. Ausb. nach Hochvak.-Sublimation bei 220°C 0.53 g (65%). Spektroskopische Daten: Tab. 1.



Die Verbindung ist in den Standardlösungsmitteln schlecht, in Trifluoressigsäure, Dimethylsulfoxid, heißem Eisessig gut löslich.

28) Fluorbestimmung durch Mikroanalytisches Laboratorium A. Bernhardt, Elbach.

Decarboxylierung von 4c: Eine Suspension von 0.12 g (0.31 mmol) **4c** und 200 mg aktiviertem Kupferpulver²⁹⁾ in 10 ml frisch destilliertem Chinolin wurde 2 h unter Rückfluß gekocht²⁰⁾. Nach dem Abkühlen wurde vom Kupferpulver abfiltriert, die Lösung mit 50 ml Chloroform verdünnt, mit 1 N HCl sowie Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation des braunen, kristallinen Rückstands aus Eisessig fielen 0.013 g (20%) **4h** an, das nach erneuter Umkristallisation in allen Eigenschaften (Schmp. 285°C (Lit.³⁾ 285–287°C), NMR-, IR-, UV- und Massenspektrum) mit authentischem [2.2]Paracyclophan übereinstimmte²¹⁾.

4,12- (6a), 4,16- (6b), 4,13- (6c) und 4,15-Bis(methoxycarbonyl)-[2.2]paracyclophan (6d): Eine Lösung von 5.15 g (66 mmol) **1** und 5.00 g (60 mmol) **5a** in 60 ml trockenem Benzol wurde in einer Ampulle 18 h auf 72°C erwärmt. Das nach Abziehen des Lösungsmittels anfallende Rohproduktgemisch wurde an einem neutralen Kieselgel (Merck, 0.08 mm, Essigester/Benzol = 1:9 (v/v), Elutionsfolge **6b, d, a, c**) chromatographiert und die Isomeren **6** nach Umkristallisation (Methanol, Gesamtausb. 1.72 g (17%)) zur Analyse unter Hochvak. sublimiert. Spektroskopische Daten: Tab. 2.

$C_{20}H_{20}O_4$ (324.4)	Ber. C 74.05	H 6.22	Schmp.
6a (0.393 g, 3.9%)	Gef. C 73.77	H 6.29	133°C
6b (0.446 g, 4.4%)	Gef. C 73.98	H 6.36	193.5°C (Lit. ³⁰⁾ : 197.5°C)
6c (0.244 g, 2.4%)	Gef. C 73.91	H 6.27	161°C
6d (0.634 g, 6.2%)	Gef. C 73.68	H 6.46	115°C
Mol.-Masse in allen Fällen: 324			

Zur **Verseifung** wurden jeweils ca. 0.070 g (0.216 mmol) des Diesters mit 0.43 g (7.7 mmol) Kaliumhydroxid in Methanol/Wasser (2:1) 6 d unter Rückfluß gekocht. Durch Ansäuern (pH 3.5) mit 2 N HCl wurde die entsprechende Säure freigesetzt und durch zweifaches Umfällen aus Natriumhydroxid-Lösung gereinigt. Die IR-Spektren (KBr) der i. Hochvak. getrockneten Dicarbonsäuren waren in allen Fällen mit denen authentischer Verbindungen deckungsgleich²⁴⁾.

Pyrolyseexperimente: Jeweils 0.1-g-Portionen des Paracyclophans wurden in eine 5-ml-Ampulle unter Hochvak. eingeschmolzen und in einem Rohrofen erhitzt. Wie die Dünnschichtchromatogramme und NMR-Spektren zeigten, enthielten die kristallinen, schwach gelblichen Pyrolysegemische außer Paracyclophanen keine weiteren Produkte.

²⁹⁾ M. Kuhr, Dissertation, Ruhr-Univ., Bochum 1969.

³⁰⁾ H. J. Reich und D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3527 (1969).