

Cyclophane, 6<sup>1)</sup>

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

Ingrid Böhm, Hans Herrmann, Klaus Menke und Henning Hopf\*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,  
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe 1, und

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 12. April 1977

Die tetrasubstituierten [2.2]Paracyclophane **4c–f** werden durch Cycloaddition der symmetrischen Acetylderivate **1c–f** an 1,2,4,5-Hexatetraen (**2**) dargestellt und ihre Konstitution sowie Konfiguration durch spektroskopische Methoden, Abbau- und Pyrolyseexperimente bewiesen. An den Methylengruppen der Estersubstituenten von **4b, e** und **f** läßt sich eindrucksvoll die Auswirkung diastereotoper Liganden auf NMR-Spektren demonstrieren. Die Anlagerung von Propiolsäure-ethylester (**1h**) an **2** liefert die disubstituierten [2.2]Paracyclophane **12a–d** ( $R' = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ), die nur durch Hochdruckchromatographie getrennt werden konnten, während Cyanacetylen (**1i**) und **2** bevorzugt **12a** und **b** ( $R' = \text{CN}$ ) ergeben. Weitere symmetrische und unsymmetrische Acetylene reagieren nicht mit **2**. Mehrere Wege zu dem Bisanhydrid **5** werden beschrieben, das seinerseits als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Bisimide **13a–c** sowie des Anthrachinonophans **15** dient.

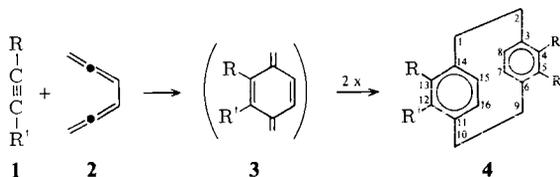
Cyclophanes, 6<sup>1)</sup>

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

The tetrasubstituted [2.2]paracyclophanes **4c–f** are formed by cycloaddition of the symmetrical acetylene derivatives **1c–f** to 1,2,4,5-hexatetraene (**2**), and their constitution and configuration is established by spectroscopic methods, degradation, and pyrolysis experiments. The methylene protons of the ester groups in **4b, e**, and **f** demonstrate impressively the influence of diastereotopic ligands on NMR spectra. Addition of ethyl propiolate (**1h**) to **2** provides the disubstituted [2.2]paracyclophanes **12a–d** ( $R' = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) which could only be separated by high-pressure liquid chromatography, whereas cyanoacetylene (**1i**) and **2** form **12a** and **b** ( $R' = \text{CN}$ ) preferentially. Further symmetrical and asymmetrical acetylene derivatives do not react with **2**. Several ways of preparing the bisanhydride **5** are described, which in turn is used as starting material for the synthesis of the bis-imides **13a–c** as well as the anthraquinonophane **15**.

<sup>1)</sup> 5. Mitteil.: W. Gilb, K. Menke und H. Hopf, *Angew. Chem.* **89**, 177 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 191 (1977). 4. Mitteil.: S. Trampe, K. Menke und H. Hopf, *Chem. Ber.* **110**, 371 (1977).

Die Cycloaddition von Acetylderivaten (**1**) an 1,2,4,5-Hexatetraen (**2**) stellt einen besonders einfachen Weg zu [2.2]Paracyclophanen (**4**) dar<sup>2a-c)</sup> (Schema 1):



	R = R'	% Ausb.
<b>1a</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<b>4a</b> 32 <sup>2b)</sup>
<b>b</b>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>b</b> 30 <sup>2a)</sup>
<b>c</b>	CO <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>c</b> 37
<b>d</b>	CO <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<b>d</b> 20
<b>e</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>e</b> 28
<b>f</b>	CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	<b>f</b> 24

Schema 1. Tetrasubstituierte [2.2]Paracyclophane **4** aus symmetrischen Acetylderivaten und 1,2,4,5-Hexatetraen (**2**)

Bei dieser Reaktion werden vermutlich durch Diels-Alder-Addition zunächst *p*-Xylylene (**3**) gebildet, die anschließend dimerisieren. Um die Anwendungsbreite zu ermitteln, müssen Dienophil- (**1**) und Dienkomponente (**2**) systematisch variiert werden. Über die Anlagerung mehrerer symmetrisch (u. a. R = R' = CN, CO<sub>2</sub>H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) und unsymmetrisch (u. a. R = H, R' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) substituierter Acetylene an die Stammverbindung **2** wurde bereits berichtet<sup>2a, b)</sup>. Nun werden diese Experimente fortgesetzt und erweitert, vor allem deshalb, weil sich inzwischen [2.2]Paracyclophane vom Substitutionstyp **4** als abwandlungsfähige Ausgangsmaterialien bei verschiedenen Phan-Synthesen erwiesen haben (s. u.).

### Symmetrische Additionen

Unter den symmetrischen Dienophilen sind die Diester der Acetylendicarbonsäure präparativ besonders nützlich. Nachdem der Dimethyl- (**1a**) und der Diethylester (**1b**) an **2** addiert worden waren<sup>2a, b)</sup>, interessierte die Frage, ob sich eine Erhöhung des Raumbedarfs der Alkylreste R und R' von **1** auf die Ausbeuten der Paracyclophan-Synthese und die spektroskopischen Eigenschaften der erhofften Addukte **4** auswirkt. Hierzu wurden die Ester **1c** und **e** in Analogie zu Literaturvorschriften und der Di-*tert*-butyl- (**1d**) bzw. Dineopentylester (**1f**) unseres Wissens erstmals dargestellt (exp. Teil) und in Benzol durch mehrstündiges Erwärmen auf 70–80°C an **2** angelagert. Strukturbeweisend für die entstehenden [2.2]Paracyclophanester **4c–f** sind zunächst die spektroskopischen Daten (Tab. 1).

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> H. Hopf und F. Th. Lenich, Chem. Ber. **107**, 1891 (1974). — <sup>2b)</sup> H. Hopf, Angew. Chem. **82**, 703 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 732 (1970). — <sup>2c)</sup> Allgem. Lit. über Phane: F. Vögtle und P. Neumann, Fortschr. Chem. Forsch. **48**, 67 (1974).

<sup>3)</sup> D. T. Longone und C. L. Warren, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1507 (1962).

Tab. 1. NMR-, IR- und UV-Spektren von 4c-f

Verb.	Ar-H	NMR (CDCl <sub>3</sub> /mt. TMS, $\delta$ ) CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Substituent	Ar-H	IR (KBr, cm <sup>-1</sup> ) C-H aliph.	-CO <sub>2</sub> R + Gerüst	UV (Ethanol, nm) $\lambda_{\text{max}}$ , $\epsilon$
4c	6.92 (s, 4H)	3.21 (AA'BB'- m, 8H)	OCH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a: 5.24 (sept, 4H) b: 1.35 u, 1.37 (d,d, J = 6.3 Hz, 24 H)	3000 (w)	2982 (s)	1720 (s)	302 (2130)
				973 (s)	2934 (m)	1288 (vs)	215 (41000)
4d	6.87 (s, 4H)	3.18 (AA'BB'- m, 8H)	1.60 (s, 36H)	3050 (vw)	2980 (vs)	1726 (vs)	302 (2100)
				3004 (w)	2932 (m)	1278 (vs)	216 (42300)
4e	6.89 (s, 4H)	3.23 (AA'BB'- m, 8H)	OCH <sub>2</sub> CH <sup>b</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> a: 4.10 u, 3.40 (AB-q, J <sub>AB</sub> = 10.7 Hz) b: 2.03 (m, 4H) c: 1.00 (d, J = 6.4 Hz, 24 H)	925 (vw)	1460 (m)	1162 (vs)	
				876 (m)	1416 (m)	1132 (vs)	
4f	6.87 (s, 4H)	3.26 (AA'BB'- m, 8H)	OCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> a: 4.07 u, 3.87 (AB-q, J <sub>AB</sub> = 10.5 Hz, 8H) b: 0.98 (s, 36H)	940 (m)	1468 (s)	1180 (vs)	
				787 (m)	1419 (s)	1130 (s)	
				730 (w)	1384 (m)	1112 (s)	
				3058 (vw)	2960 (vs)	1719 (vs)	302 (2240)
				980 (m)	2872 (s)	1266 (vs)	215 (40700)
				940 (m)	1468 (s)	1180 (vs)	
				724 (m)	1327 (m)	1117 (vs)	
				995 (m)	2958 (s)	1728 (vs)	301 (2300)
				978 (m)	2870 (m)	1275 (s)	213 (42500)
				940 (m)	1465 (m)	1260 (s)	
				720 (m)	1420 (m)	1183 (s)	
					1398 (m)	1137 (s)	
						1118 (s)	

Danach unterscheiden sich die hier beschriebenen Ester kaum von den früher dargestellten Derivaten **4a** und **b**, ein Substituenteneinfluß ist nicht festzustellen. Man erkennt die für diese Verbindungsklasse typische Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonen um ca. 40 Hz, die charakteristische „Paracyclophanbande“ um  $725\text{ cm}^{-1}$  im Schwingungsspektrum<sup>3)</sup> und das bandenarme und langwellig verschobene Elektronenspektrum. (Eine ausführliche Diskussion der Spektren von tetra- und disubstituierten [2.2]Paracyclophanen findet man in Lit.<sup>2a)</sup>.)

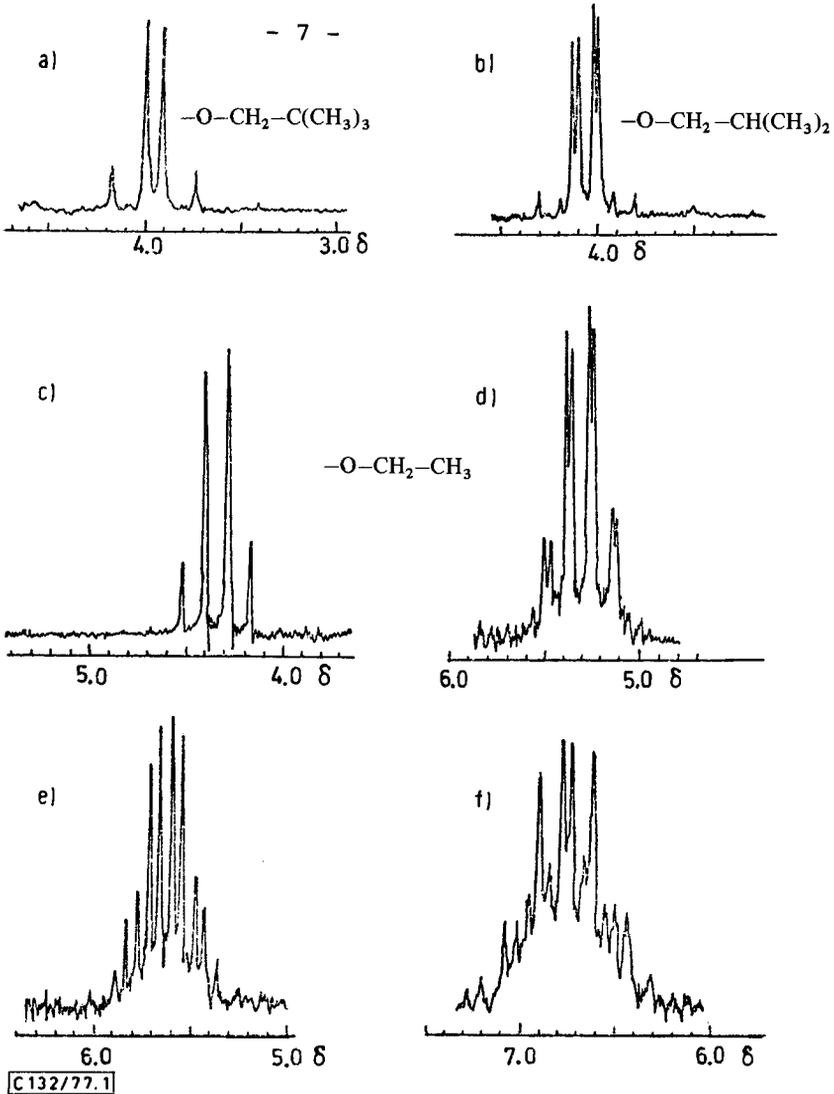


Abb. 1.: NMR-Spektren der Methylengruppen der Tetraester **4f**, **e** und **b**

- |  |  |
|--|--|
| a) <b>4f</b>   | b) <b>4e</b>   |
| c) <b>4b</b> ohne Shiftreagenz                                     | d) <b>4b</b> + $2.49 \cdot 10^{-2}$ mmol $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ |
| e) <b>4b</b> + $3.17 \cdot 10^{-2}$ mmol $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ | f) <b>4b</b> + $6.56 \cdot 10^{-2}$ mmol $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ |

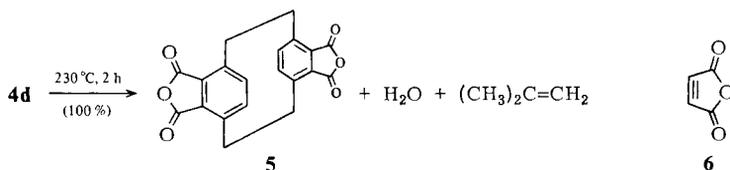
Zwischen Ausbeute und Raumerfüllung von R bzw. R' scheint ein schwach ausgeprägter Zusammenhang zu bestehen (Ausbeutenverringerung beim Übergang von der Methyl- zur *tert*-Butyl- bzw. Isobutyl- zur Neopentylgruppe). Allerdings dürfte schwer zu entscheiden sein, ob sich ein Substituenteneffekt stärker im ersten Schritt der Reaktion (Bildung des *p*-Chinodimethans) oder im zweiten (Dimerisierung zum Paracyclophan) auswirkt.

Andererseits läßt sich an den Substituenten von **4b**, **c**, **e** und **f** einprägsam das Verhalten diastereotoper Gruppen im Kernresonanzspektrum demonstrieren, ein weiterer Beleg für die Bemerkung *Crams*<sup>4)</sup>, daß [2.2]Paracyclophane ideale Modellsbstanzten zum Studium stereochemischer Phänomene darstellen. Abb. 1a zeigt die Methylengruppe des Neopentylesters **4f**, die als Folge der Diastereotopie ihrer Wasserstoffatome zu einem AB-Quartett aufgespalten ist ( $J_{AB} = 10.5$  Hz). Ein ähnliches Bild bietet die Methylengruppe des Isobutylesters **4e** (Abb. 1b), die allerdings, da sie AB-Teil eines ABX-Spektrums ist, weitere Feinstruktur aufweist ( $J_{AB} = 10.7$ ,  $J_{AX} = 6.3$  und  $J_{BX} = 6.6$  Hz).

Im Ethylester **4b** ist der Unterschied in den diastereotopen Wasserstoffatomen der Methylengruppe nicht groß genug, um zu einer zusätzlichen Aufspaltung zu führen; man beobachtet deshalb die für Ethylgruppen charakteristische Quartettaufspaltung ( $J = 7.5$  Hz) (Abb. 1c).

Werden jedoch wachsende Mengen Tris(dipivalomethanato)europium (Eu(DPM)<sub>3</sub>) zugegeben (Abb. 1d und e), so beginnt sich das Methylenquartett weiter aufzuspalten, bis im Falle der höchsten Shiftreagenz-Konzentration (Abb. 1f) das für ein ABX<sub>3</sub>-System maximal zu erwartende symmetrische 16-Linien-Multiplett beobachtet wird<sup>5)</sup>. Auch die Methylgruppen des Isopropylesters **4c** sind diastereotop; sie absorbieren bei  $\delta = 1.35$  und 1.37 und sind wegen der Kopplung zum nachbarständigen Methinproton zu Dubletts aufgespalten ( $J = 6.3$  Hz).

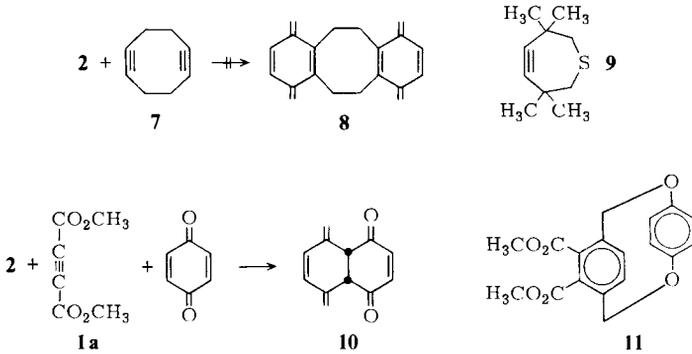
Daß die Estergruppen in **4c**, **e** und **f** paarweise *anti*-ständig angeordnet sind, ergibt sich aus Pyrolyseexperimenten: die Substanzen überstehen mehrtägiges Erhitzen auf über 200°C unverändert. Wären sie *syn*-konfiguriert, müßten sie sich unter diesen Bedingungen in die thermodynamisch stabileren *anti*-Isomeren umlagern<sup>2a, b)</sup>. Der *tert*-Butylester **4d** zerfällt andererseits beim Erhitzen (230°C, 2 h) quantitativ zum Bisanhydrid **5**, Isobutylen und Wasser:



Da die gezeigte Konfiguration für **5** bereits früher nachgewiesen wurde<sup>2a, b)</sup>, ist demnach auch **4d** *anti*-konfiguriert. Formal entspricht die Addition von **1d** an **2** mit nachfolgender Pyrolyse der Anlagerung von Acetylendicarbonsäureanhydrid (**6**) an das Hexatetraen. Damit bietet sich **1d** als Äquivalent für **6** in weiteren Diels-Alder-Additionen an.

<sup>4)</sup> D. J. Cram, R. B. Hornby, E. A. Truesdale, H. J. Reich, M. H. Delton und J. M. Cram, *Tetrahedron* **30**, 1757 (1974).

<sup>5)</sup> Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Retey (Univ. Karlsruhe) für die Anregung zu diesem Experiment.



Schema 2. Weitere Cycloadditionsexperimente mit 2<sup>\*</sup>

In einer abschließenden Versuchsserie (Schema 2) mit symmetrischen Dreifachbindungsdienuophilen wurde 2 zunächst mit 1,5-Cyclooctadiin (7) umgesetzt<sup>6)</sup>. Von 7 ist bekannt, daß es mit Butadien und 2,3-Dimethylbutadien Bisaddukte bildet<sup>7)</sup>. Da 2 und Butadien mit Maleinsäureanhydrid praktisch gleich schnell reagieren<sup>8)</sup>, war nicht ausgeschlossen, daß die Diels-Alder-Addition von 7 und 2 über das doppelte *p*-Xylylen 8 zum entsprechenden „Bis-[2.2]Paracyclophan“ führt. Mehrstündiges Erwärmen (55 °C) von 2 und 7 in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> lieferte jedoch nur polymeres Material, dessen Kernresonanz- bzw. Schwingungsspektrum keinen Hinweis auf aromatische Wasserstoffatome enthielt. Auch die Addition von 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (9)<sup>9)</sup> (Benzol, 48 h, Raumtemperatur) verlief erfolglos. Im Massenspektrum des polymeren Reaktionsproduktes fehlte der für das gewünschte Cyclophan zu fordernde Molpeak bei *m/e* 492 bzw. der Hälfte dieser Masse. Wurde schließlich die Addition von 2 an Acetylendicarbonsäure-dimethylester (1a) in geschmolzenem *p*-Benzochinon durchgeführt (10 h, 105 °C), so entstand nicht das erhoffte Dioxaparcyclophan 11 als Abfangprodukt der postulierten *p*-Xylylen-Zwischenverbindung mit Benzochinon, sondern das bereits früher charakterisierte<sup>8)</sup> Dien-Addukt 10 von 1,2,4,5-Hexatetraen (2) an Benzochinon.

## Unsymmetrische Additionen

Von mehreren unsymmetrisch substituierten Acetylderivaten konnte bislang nur Propiolsäure-methylester (1g) mit 2 zur Reaktion gebracht werden<sup>2a)</sup>, wobei die Ausbeute unbefriedigend ist (17–20%). Andererseits sind die dabei anfallenden vier isomeren Addukte 12a–d (R' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Schema 3) wertvolle Ausgangssubstanzen, so bei der Darstellung von [2.2.2](1,2,4)- und [2.2.2.2](1,2,3,5)Cyclophan<sup>1)</sup>. Daher wurde jetzt versucht, durch Addition von Propiolsäure-ethylester (1h) und vor allem Cyanacetylen (1i)<sup>10)</sup> eine Ausbeutesteigerung bzw. Vereinfachung der Aufarbeitung (säulenchromatographische Isomerentrennung) zu erzielen.

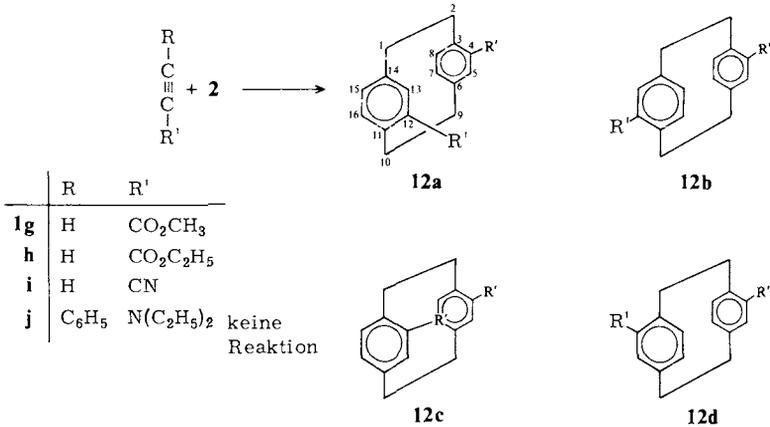
<sup>6)</sup> Dieses Experiment wurde in Zusammenarbeit mit Frau Dr. Else Kloster-Jensen (Univ. Oslo) ausgeführt.

<sup>7)</sup> E. Kloster-Jensen und J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **58**, 162 (1975).

<sup>8)</sup> G. Schön und H. Hopf, unveröffentlicht.

<sup>9)</sup> Wir danken Prof. Dr. A. W. Krebs (Univ. Hamburg) für die Überlassung dieser Substanz.

<sup>10)</sup> Von allen symmetrischen Dienophilen 1 lieferte Dicyanacetylen (R = R' = CN) mit nahezu 50% die höchste Paracyclophanausbeute<sup>2a)</sup>.



Schema 3. Disubstituierte [2.2]Paracyclophane **12** aus unsymmetrischen Acetylderivaten und 1,2,4,5-Hexatetraen (**2**)

Beide Hoffnungen erfüllten sich nicht. Zwar lag die Rohausbeute bei der Addition von **1h** ein wenig höher (22%), aber die Trennung der vier isomeren Ester **12a–d** (R' = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) mit konventionellen Methoden erwies sich als unmöglich. Lediglich die *pseudo-para*-Verbindung **12b** wurde nach Säulenchromatographie an Kieselgel und Umkristallisation aus Ethanol analysenrein erhalten. Die Trennung der in Form öliger Mischungen anfallenden Verbindungen **12a, c** und **d** gelang erst durch Hochdruckchromatographie an  $\mu$ -Bondapak C<sub>18</sub> mit 75% Methanol/25% Wasser<sup>11)</sup>. Anschließende Umkristallisation aus Ethanol lieferte die reinen Isomeren, deren spektroskopische Daten Tab. 2 zusammenfaßt. Die Cycloaddition mit Cyanacetylen (**1i**) führte mit 17% Ausbeute zu einem Gemisch, aus dem durch Säulenchromatographie/Umkristallisation die isomeren Cyanverbindungen **12a** und **12b** (R' = CN) abgetrennt werden konnten. Mehrere Mischfraktionen ergaben Kernresonanzspektren, die auf das Vorliegen kleiner Mengen von **12c** bzw. **d** (R' = CN) hinwiesen. Trennung und genaue Charakterisierung dieser Substanzen scheiterte jedoch. Da von den bekannten<sup>12)</sup> Dicyanparacyclophanen **12a** und **b** in der Literatur die vollständigen spektroskopischen Daten fehlen, werden diese in Tab. 2 mitaufgeführt. Zum chemischen Strukturbeweis wurden die beiden Nitrile mit konz. Salzsäure/Eisessig zu den bereits früher dargestellten *pseudo-ortho*- bzw. *pseudo-para*-Dicarbonsäuren verseift: die Schwingungsspektren der erhaltenen Produkte waren deckungsgleich mit denen der authentischen Substanzen<sup>2a)</sup>.

Erwartungsgemäß gleichen die Spektren der hier beschriebenen disubstituierten [2.2]Paracyclophane weitgehend denjenigen der früher diskutierten von **12a–d** mit R' = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>2a)</sup>, das gilt besonders für den Aromatenbereich im NMR-Spektrum, an dem die relative Anordnung der funktionellen Gruppen gut erkennbar ist. Ein abschließendes Experiment mit dem Inamin **1j** als Dienophil lieferte keine Paracyclophane: nach 24 h bei 80°C in Benzol war lediglich das Bisallen **2** polymerisiert, ohne daß es zu Additionsreaktionen gekommen war.

<sup>11)</sup> Wir danken Herrn Dr. K. H. Franzen von der Fa. Waters GmbH (Königstein) für seine Hilfe bei der Lösung dieses schwierigen Trennproblems.

<sup>12)</sup> D. J. Cram und H. J. Reich, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3527 (1967).

Tab. 2. NMR-, IR- und UV-Spektren von **12a-d** (R' = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und **12a** bzw. **b** (R' = CN)

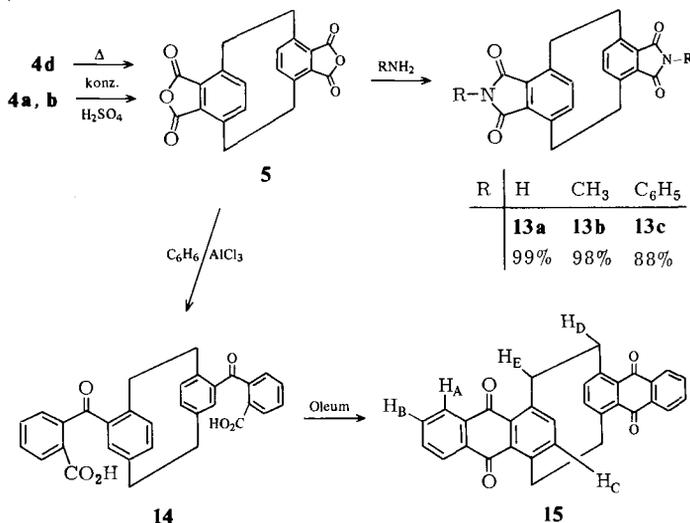
Verb.	Ar-H	NMR (CDCl <sub>3</sub> /int. TMS, δ) -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	Subst.	Ar-H	IR (KBr, cm <sup>-1</sup> ) C-H-aliph.	Subst.	UV (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) λ <sub>max</sub> (nm), ε
<b>12a</b> (R' = CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) ( <i>pseudo-ortho</i> )	6.42-7.20 (m, 6H)	2.67-3.33 (m, 6H), 3.92-4.27 (m, 2H)	1.42 (t, J = 7.0 Hz, 6H, CH <sub>3</sub> ), 4.37 (q, J = 7.0 Hz, 4H, CH <sub>2</sub> )	3010 (w) 908 (m) 800 (m) 775 (m) 720 (w) 700 (m)	2985 (m) 2920 (m) 1448 (m)	1700 (s) 1263 (s) 1198 (s) 1188 (m)	327 (650) 280 (6300) 208 (106000)
	6.26-7.15 (m, 6H)	2.96-3.22 (m, 6H), 4.03-4.20 (m, 2H)	1.62 (t, J = 7.0 Hz, 6H, CH <sub>3</sub> ), 4.26 (q, J = 7.0 Hz, 4H, CH <sub>2</sub> )	945 (w) 875 (m) 717 (m) 630 (m)	2975 (m) 2920 (m) 1460 (m) 1370 (w)	1696 (vs) 1256 (vs) 1171 (s) 1065 (s)	330 (sh, 370) 306 (1820) 242 (14100) 211 (53500)
	6.65 ( <i>pseudo-s</i> , 4H), 7.17 ( <i>pseudo-s</i> , 2H)	2.80-3.22 (m, 6H) 3.92-4.52 (m + q, 6H*)	1.40 (t, J = 7.0 Hz, 6H, CH <sub>3</sub> )	3025 (w) 3008 (w) 875 (m) 803 (m) 770 (m) 730 (m)	2990 (m) 2720 (m) 1445 (m) 1390 (m) 1365 (m)	1706 (vs) 1263 (s) 1192 (s) 1172 (s) 1070 (s)	333 (sh, 750) 305 (4800) 238 (36500) 207 (140000)
<b>12d</b> (R' = CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) ( <i>pseudo- meta</i> )	6.57 (m, 4H) 7.15 ( <i>pseudo-s</i> , 2H)	2.70-3.37 (m, 6H) 3.87-4.68 (m + q, 6H*)	1.45 (t, J = 7.0 Hz, 6H)	950 (m) 905 (m) 800 (m) 775 (m) 717 (m)	2970 (m) 2920 (w-m) 1458 (m) 1371 (m)	1695 (vs) 1257 (s) 1175 (m-s)	304 (2200) 238 (21300) 207 (71200)
	6.30-7.21 (m, 6H)	2.75-3.90 (m, 8H)	-	3043 (w) 3012 (w) 960 (m) 880 (m) 868 (m) 715 (m-s) 650 (m)	2954 (m) 2930 (m-s) 1475 (m-s) 1400 (m)	2211 (vs)	327 (sh, 530) 306 (1300) 276 (3700) 232 (sh, 11700)
	6.50-7.21 (m, 8H)	2.90-3.85 (m, 8H)	-	3032 (w) 3012 (w) 963 (m) 891 (m) 869 (m) 851 (m) 720 (s) 651 (m)	2965 (w) 2936 (m-s) 2895 (w) 1477 (m) 1431 (m) 1400 (m)	2212 (vs)	326 (sh, 414) 306 (1900) 327 (15500)

\*) Enthält CH<sub>2</sub>-Gruppe des Substituenten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Anlagerung von Propiolsäure-methylester (**1g**) an **2** von allen unsymmetrischen Dreifachbindungsdienophilen präparativ am einfachsten ist und deshalb in Zukunft zur Darstellung der Ausgangsmaterialien **12a–d** ( $R' = \text{CO}_2\text{CH}_3$ ) (s. o.) verwendet werden soll.

### Reaktionen mit [2.2]Paracyclophan-4,5:12,13-tetracarbonsäure-dianhydrid (**5**)

Das Anhydrid **5** kann als „dimeres Phthalsäureanhydrid“ bzw. „gedehntes Pyromellithsäureanhydrid“ aufgefaßt werden. In Anbetracht der präparativen Bedeutung dieser Substanzen<sup>13)</sup> bietet sich deshalb **5** als Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen an [2.2]Paracyclophanen an. Wie oben erwähnt, ist **5** durch Pyrolyse des Tetra-*tert*-butylesters **4d** zugänglich (Ausbeute 100%); bereits früher war diese Substanz durch Kochen der Tetracarbonsäure mit Eisessig bzw. Hydrolyse des Tetranitrils mit Salzsäure/Eisessig dargestellt worden<sup>2a, b)</sup>. Als besonders einfacher und ebenfalls quantitativ verlaufender Weg zu **5** erwies sich schließlich eine Verseifung der Methyl- bzw. Ethylester **4a** bzw. **b** nach Newman in konz. Schwefelsäure mit anschließender Hydrolyse durch Eiswasser (Schema 4):



Schema 4. Darstellung und Reaktionen des Anhydrids **5**

Um die Reaktivität von **5** zu prüfen, wurde zuerst versucht, es mit Ethanol/Schwefelsäure zu verestern. Da nach zwanzigtägigem Kochen dünn-schichtchromatographisch nicht einmal Spuren von **4b** nachzuweisen waren, ist **5** in dieser Reaktion offensichtlich wesentlich reaktionsträger als Phthalsäureanhydrid<sup>14)</sup>. Andererseits liefert mehrstündiges Kochen in konz. Ammoniak, 40proz. Methylaminlösung oder Anilin die neuen Phthalimide **13a–c** mit den in Schema 4 angegebenen Ausbeuten. Die Konstitutionszuordnung dieser Substanzen beruht auf den in Tab. 3 zusammengefaßten spektroskopischen Daten,

<sup>13)</sup> H. Suter, Phthalsäureanhydrid und seine Verwendung, D. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1972.

<sup>14)</sup> Autorenkollektiv, Organikum, 8. Aufl., S. 387, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968.

Tab. 3. NMR-, IR- und UV-Spektren von 13a-c und 14

Verb.	Ar-H	NMR, $\delta$ -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	funkt. Gruppe	Ar-H	IR (KBr, cm <sup>-1</sup> )	UV $\lambda_{\max}$ (nm), $\epsilon$
13a	6.90 (s, 4H)	in [D <sub>6</sub> ]DMSO, int. TMS 4.40-2.75 (m, 8H)	3.35 (s, 2H, NH) Nachweis durch D <sub>2</sub> O- Austausch	3055 (m) 760 (m) 690 (m) 640 (m) 600 (m)	3210 (s, NH assoz.) 1760 (s) u. 1700 (vs) (5 gliedr. Imid)	in C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 337 (4000) 270 (sh, 2240) 223 (39800)
			2.85 (s, 6H, N-CH <sub>3</sub> )	1600 (m) 860 (m) 762 (m) 690 (m) 660 (m) 618 (w)	2860 (m, N-CH <sub>3</sub> ) 1755 (s) u. 1700 (vs) (5 gliedr. Imid)	in Eisessig 338 (4750) ab 270 Lösungs- mittel- absorption
13b	6.32 (s, 4H)	in CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H, ext. TMS 4.08-2.47 (m, 8H)	2.85 (s, 6H, N-CH <sub>3</sub> )	1600 (m) 860 (m) 762 (m) 690 (m) 660 (m) 618 (w)	2860 (m, N-CH <sub>3</sub> ) 1755 (s) u. 1700 (vs) (5 gliedr. Imid)	in Eisessig 338 (4750) ab 270 Lösungs- mittel- absorption
			unlöslich in DMSO, CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H, u. a.	3040 (w) 3025 (w) 3010 (w) 1600 (m) 1508 (m) 920 (m) 818 (m) 772 (s) 745 (m) 692 (s) 625 (m) 3050 (w)	1765 (s) u. 1708 (vs) (5 gliedr. Imid)	unlöslich in C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, Eisessig u. a.
14	6.80 u. 7.18 (AB-q, $J_{AB} = 8.0$ Hz)	in [D <sub>6</sub> ]DMSO, int. TMS 3.73-2.89 (m, 8H)	7.51 (pseudo-s, 5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO)	3400-3100 (br.), 1710 (m, sh), 1685 (vs), 1280 (s) u. 1270 (s) (CO <sub>2</sub> H) u. 1668 (m-s) (CO)	3400-3100 (br.), 1710 (m, sh), 1685 (vs), 1280 (s) u. 1270 (s) (CO <sub>2</sub> H) u. 1668 (m-s) (CO)	—

von denen die für fünfgliedrige Imide charakteristische Doppelbande bei ca. 1760 und 1700  $\text{cm}^{-1}$  im Schwingungsspektrum von besonderem Wert ist.

In den Kernresonanz- und Schwingungs- bzw. Elektronenspektren gleichen **13a–c** weitgehend den Tetraestern **4**.

In einem weiteren Experiment wurde das Verhalten von **5** als Acylierungsmittel in einer Friedel-Crafts-Reaktion mit Benzol/Aluminiumtrichlorid untersucht. Nach dreistündigem Erwärmen auf 70°C wurde die Dicarbonsäure **14** erhalten (68%), deren spektroskopische Daten ebenfalls in Tab. 3 enthalten sind. Im Aromatenbereich des Kernresonanzspektrums bei 60 MHz zeigt **14** das für die Protonen am Paracyclophanteil zu erwartende AB-Quartett ( $J_{AB} = 8.0$  Hz). Im 90-MHz-Spektrum werden dessen Linien zu unsymmetrischen Dubletts aufgelöst, was auf das Vorliegen zweier Isomere von **14**, einer *pseudo-para*- und einer *pseudo-meta*-Dicarbonsäure zurückgeführt wird (geschätztes Verhältnis laut NMR 70:30).

Zweistündige Behandlung dieser Säuren mit Oleum (20 proz.) bei 100°C und anschließende Chromatographie auf Kieselgel lieferte mit 23% Ausbeute das intensiv gelbe Bischinon **15**. Dieses u. W. erste Anthrachinonophan zeigt im NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) ein bei  $\delta = 8.11$  zentriertes Multiplett, das von den Wasserstoffatomen  $H_A$  und  $H_B$  verursacht wird. Die entsprechenden Protonen in den Modellsubstanzen Anthrachinon und 1,4-Dimethylantrachinon absorbieren bei  $\delta = 8.18$  und 7.93 mit praktisch deckungsgleicher Multiplettfeinstruktur. Die Protonen  $H_C$  von **15** bilden ein scharfes Singulett bei 6.76 und sind gegenüber dem analogen Signal für Dimethylantrachinon (7.38) zu höherem Feld verschoben ( $\Delta\delta = 0.62$ ). Diese Abschirmung wird, wie bei anderen [2,2]-Paracyclophanen<sup>2)</sup>, durch die magnetische Anisotropie des jeweils gegenüberliegenden Benzolrings hervorgerufen. Auch die Brückenprotonen  $H_D$  und  $H_E$  spalten zu einem AA'BB'-Muster auf (Zentrum 4.02), wobei die Protonen  $H_E$ , die im Anisotropiekegel der Carbonylgruppe fixiert sind, bei tieferem Feld registriert werden (Schwerpunkt dieses Multipletts bei 4.71); die Protonen  $H_D$  (Zentrum 3.36) sind gegenüber der Methylgruppe im Dimethylantrachinon (2.76) deutlich zu tieferem Feld verschoben. Das Schwingungsspektrum von **15** (KBr) entspricht im Gesamthabitus weitgehend den Spektren von Anthrachinon und Dimethylantrachinon. Herausragendes Merkmal ist das für 1,4-Chinone typische Absorptionsmaximum bei 1660  $\text{cm}^{-1}$  (Anthrachinon 1664, Dimethylantrachinon 1662  $\text{cm}^{-1}$ ).

Im Elektronenspektrum (Eisessig) weist **15** gegenüber seinem „Monomeren“ Dimethylantrachinon eine deutliche bathochrome Verschiebung auf ( $\lambda_{\text{max}}$  **15** = 376 (5600), 315 (4400) und 266 nm (44300) gegenüber  $\lambda_{\text{max}} = 347$  (6100), 270 (sh, 17700) und um 252 (49000)), eine Folge der transanularen Wechselwirkung zwischen den beiden Chinoneinheiten<sup>15)</sup>.

Weitere Reaktionen mit **5**, so der Hofmann-Abbau zu der entsprechenden „dimeren Anthranilsäure“, werden z. Zt. untersucht und sollen Gegenstand einer späteren Publikation bilden.

<sup>15)</sup> Zur Darstellung, Struktur und chemischem bzw. spektroskopischem Verhalten von [2,2](2,5)-Benzoquinonophan vgl. W. Rebařka und H. A. Staab, *Angew. Chem.* **85**, 831 (1973); *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **12**, 776 (1973), sowie H. Irngartinger, R.-D. Acker, W. Rebařka und H. A. Staab, *Angew. Chem.* **86**, 705 (1974); *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **13**, 674 (1974).

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (Projekt Ho 534/12) und den *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für die Überlassung von Propargylalkohol bzw. -chlorid und Propiolsäure, den Herren *U. Tanger* (Karlsruhe) und *N. Pelz* (Würzburg) für die Aufnahme der Massenspektren, Frau *J. Gerhardt* (Karlsruhe) für Schwingungs- und Elektronenspektren und Frau *H. Heinze* (Würzburg) für Kernresonanzspektren. Bei der Diskussion einiger spektroskopischer Probleme war Herr Dr. *D. Scheutzw* (Würzburg) behilflich.

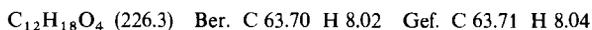
## Experimenteller Teil

UV-Spektren: Cary-14, IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrophotometer 221 und Beckman IR-8, Massenspektren: Varian MAT CH-5, NMR-Spektren: Varian A-60 und Bruker WH-90. Falls nicht anders vermerkt, sind die NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  gemessen, mit TMS als inn. Standard. Molmassen wurden massenspektrometrisch bestimmt, Schmp. sind nicht korrigiert.

*Acetylendicarbonsäure-diisopropylester (1e)*<sup>16</sup>, *Acetylendicarbonsäure-diisobutylester (1e)*<sup>16, 17</sup>, *1,2,4,5-Hexatetraen (2)*<sup>18</sup> und *Cyanacetylen (1i)*<sup>19</sup> wurden nach Lit.-Angaben hergestellt, *Propiolsäure-ethylester (1h)* von der Fa. Merck bezogen.

Zur Darstellung von *Acetylendicarbonsäure-di-tert-butylester (1d)* wurden in einer Ampulle auf eine Lösung von 6.0 g (0.052 mol) Acetylendicarbonsäure in 50 ml absol. Dioxan und 3 g konz. Schwefelsäure 9.0 g (0.16 mol, 15.5 ml) Isobutylen kondensiert und das Gemisch nach Entgasen und Abschmelzen 4 d auf 50°C erwärmt. Die Reaktionslösung wurde unter Eiskühlung in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung gegossen und dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Vorsichtige Destillation (Sdp. = 74°C/0.8 Torr) ergab 4.2 g (35%) **1d** als farbloses Öl ( $n_D^{20} = 1.4443$ ), das bald erstarrte (Schmp. 34°C). Bei zu starkem (>120°C) und raschem Erhitzen tritt Zerfall in die Ausgangskomponenten ein.

NMR ( $\text{CCl}_3$ ):  $\delta = 1.50$  (s). – IR (Film): 2983 (s) und 2930 (m, vCH); 1715 (vs, vC=O); 1477 (m), 1455 (m), 1394 (m) und 1370 (s,  $\delta\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1265 (vs), 1143 (vs), 1045 (m) und 1009  $\text{cm}^{-1}$  (s, v-C-O- und Gerüst). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}} = 215$  ( $\epsilon = 400$ ), 225 (2000), 254 (200) und 281 nm (100). – Im Massenspektrum fehlt der Molpeak<sup>20</sup>, wichtigste Fragmentpeaks bei  $m/e = 57$  (100%,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) und 41 (59,  $\text{C}_3\text{H}_5$ ).



*Acetylendicarbonsäure-dineopentylester (1f)* wurde durch 15stdg. Kochen von 4 g (0.035 mol) Acetylendicarbonsäure, 0.5 g *p*-Toluolsulfonsäure und 8.8 g (0.1 mol) Neopentylalkohol in 50 ml absol. Benzol am Wasserabscheider dargestellt. Nach Abkühlen wurde mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung neutralisiert und mehrfach mit Ether ausgeschüttelt, die vereinigten org. Extrakte wurden nach Waschen über Calciumchlorid getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels ergab einen festen Rückstand, der aus Ethanol/Wasser umkristallisiert wurde: 5.1 g (57%) **1f** als farb. Plättchen vom Schmp. 67.5°C.

NMR ( $\text{CCl}_4$ ): 1.00 (s, 18 H, t-Bu) und 3.88 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ). – IR (KBr): 2973 (s), 2958 (s), 2903 (m) und 2872 (m) und 2872 (m, vCH); 1723 (vs, vC=O); 1466 (m), 1455 (m), 1401 (w) und 1373 (s,  $\delta\text{CH}$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 1295 (vs), 1275 (vs), 1261 (vs) und 1209  $\text{cm}^{-1}$  (m, v-C-O- und Gerüst). – UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}} = 214$  ( $\epsilon = 6080$ ), 224 (3400), 245 (590) und 265 nm (350).

<sup>16</sup>) G. H. Jeffery und A. I. Vogel, J. Chem. Soc. [London] **1948**, 674.

<sup>17</sup>) J. F. Grove, Ann. Appl. Biol. **35**, 39 (1948) [C. A. **1949**, 9334].

<sup>18</sup>) H. Hopf, Chem. Ber. **104**, 1499 (1971).

<sup>19</sup>) Ch. Moureau und J. Ch. Bongrand, Ann. Chim. **14**, 45 (1920).

<sup>20</sup>) J. H. Bowie, D. H. Williams, P. Madsen, G. Scholl und S. O. Lawesson, Tetrahedron **23**, 305 (1967).

MS: kein Molpeak bei  $m/e = 254$  (s. o.), wichtigste Peaks bei  $m/e = 168$  (100%), 71 (49), 57 (71), 41 (26) und 28 (80).



Bei den *symmetrischen Additionen an 1,2,4,5-Hexatetraen (2)* wurde die ungereinigte, 2 enthaltende „Dimerisierungsmischung“<sup>2a, b)</sup> (Dien-Gehaltsbestimmung durch NMR-Analyse) in Benzol gelöst, das Dienophil **1** zugegeben und die Reaktionslösung nach Entgasen in eine Ampulle eingeschmolzen. Dann wurde über Nacht auf 70–80°C erwärmt, das Lösungsmittel abgezogen und der meist ölige Rückstand umkristallisiert. Einzelheiten der Additionsexperimente faßt Tab. 4 zusammen. Spektroskopische Daten: Tab. 1.

Tab. 4. Additionen von symmetrischen Dienophilen **1** an 1,2,4,5-Hexatetraen (**2**)

Dienophil <b>1</b>	Dien <b>2</b> (g/mol)	Reakt.- dauer (h)	Umkrist. aus (Schmp.)	Ausb. (g/%)	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse
<b>1c</b> ; 6.34/ 0.032	1.9/ 0.024	18	THF (192°C)	<b>4c</b> ; 2.49/ 37	$\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_8$ (552.6)	Ber. C 69.54 H 7.30 Gef. C 69.36 H 7.12
<b>1d</b> ; 3.40/ 0.015	1.75/ 0.023	36	THF/ MeOH (205°C)	<b>4d</b> ; 0.94/ 20	$\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_8$ (608.7)	Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 71.30 H 8.26
<b>1e</b> ; 9.04/ 0.040	3.22/ 0.041	16	THF/ MeOH (121°C)	<b>4e</b> ; 3.48/ 28	$\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_8$ (608.7)	Ber. C 71.02 H 7.95 Gef. C 71.33 H 8.09
<b>1f</b> ; 4.92/ 0.019	1.87/ 0.024	16	THF/ MeOH (204°C)	<b>4f</b> ; 1.54/ 24	$\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_8$ (664.8)	Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.45 H 8.56

Zur *Konfigurationszuordnung* der Ester **4c–f** wurden 100-mg-Proben in einer evakuierten Ampulle 24 h auf 200°C erhitzt. Mit Ausnahme von **4d** war NMR-spektroskopisch und dünn-schichtchromatographisch keine Veränderung des Ausgangsmaterials festzustellen. Der Ester **4d** zerfiel hingegen quantitativ zu [2.2]Paracyclophan-4,5:12,13-tetracarbonsäure-dianhydrid (**5**), Isobutylen und Wasser (Rückwaage bei der Pyrolyse von 106.4 mg **4d**: 61.6 mg **5**, ber. 61.0 mg). Das auf diesem Wege erhaltene **5** stimmt in den spektroskopischen Eigenschaften mit authentischem Material überein<sup>2a, b)</sup>.

Zur *Addition von 1,5-Cyclooctadiin (7) an 1,2,4,5-Hexatetraen (2)*<sup>21)</sup> wurden 22.3 mg (0.286 mmol) GC-reines **2** im NMR-Rohr zu 15.0 mg (0.142 mmol) **7** in 0.5 ml  $\text{C}_6\text{D}_6$  gegeben. Nach Entgasen und Abschmelzen wurde 17 h auf 55°C erwärmt und dabei NMR-spektroskopisch Polymerisation der Ausgangsmaterialien beobachtet (konturloser Signalberg zwischen  $\delta = 2.0$  und 3.6). Gleichzeitig schied sich ein gelbroter Feststoff an der Rohrwand ab. Die bei 0.1 Torr fraktionierte Reaktionsmischung wies Reste von **2** und **7** auf; das gewünschte Cyclophan war NMR-spektroskopisch nicht nachzuweisen (keine Signale im Aromatenbereich). Das IR-Spektrum (KI) zeigte ebenfalls keine charakteristischen Banden. Im UV-Spektrum (Heptan) war nur bei 290–250 nm eine schwache Schulter und bei 210 nm ein wenig ausgeprägtes Absorptionsmaximum zu erkennen.

Zur *Addition von 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (9) an 2* wurden im NMR-Rohr 0.5 g (2.98 mmol) **9** in 0.5 ml trockenem Benzol mit 0.25 g (3.21 mmol) **2** nach mehrmaligem Entgasen unter Hochvak. abgeschmolzen. Nach 48 h bei Raumtemp. waren die Allenprotonen laut NMR-Spektrum verschwunden. Abkondensieren der leichter flüchtigen Bestandteile unter Vak. lieferte einen braunen Feststoff, der sich nicht oder nur wenig in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol oder Methanol

<sup>21)</sup> Ausführung dieses Experiments von Frau Dr. E. Kloster-Jensen (Univ. Oslo).

löste; da in seinem Massenspektrum die für das Cyclophan zu erwartenden Peaks bei  $m/e = 492$  (Molpeak) bzw. 246 fehlten, wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

Bei der Reaktion von *1,2,4,5-Hexatetraen* (**2**) mit *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* (**1a**) in *p*-Benzochinon wurden 0.13 g (1.66 mmol) **2** und 0.243 g (1.71 mmol) **1a** in eine Ampulle zu 3 g Benzochinon gegeben und diese nach Entgasen abgeschmolzen. Nach 10 h bei 105°C wurde das Chinon unter Hochvak. bei Raumtemp. absublimiert und der feste gelbe Rückstand (0.31 g, 83%) NMR-spektroskopisch untersucht. Er zeigte Pseudosingulets bei  $\delta = 6.73$  (2H), 6.26 (2H), 5.31 (2H), 4.96 (2H) und 3.93 (2H), die für das charakterisierte Addukt **10** von *p*-Benzochinon an **2** kennzeichnend sind (Lit.<sup>8)</sup> NMR:  $\delta = 6.75, 6.29, 5.29, 4.96$  und 3.95, pseudo-ss gleicher Intensität).

Zu einer Lösung von 3.5 g (0.045 mol) *1,2,4,5-Hexatetraen* (**2**) in 35 ml absol. Benzol wurden in einer Ampulle 4.41 g (0.045 mol) *Propiolsäure-ethylester* (**1b**) gegeben und nach Entgasen unter Vak. abgeschmolzen. Nach 16 h bei 75°C wurde das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand in Methanol aufgenommen. Nach mehreren Tagen hatten sich 0.13 g farblose Kristalle abgeschieden, denen aufgrund spektroskopischer Vergleiche<sup>2a)</sup> (Tab. 2) die Konstitution von *[2.2]Paracyclophan-4,16-dicarbonsäure-diethylester* (**12b**,  $R' = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) zugeordnet wird. Das Dünnschichtchromatogramm der Mutterlauge wies zahlreiche Flecken auf, jedoch konnten trotz umfangreicher Umkristallisations- und Chromatographieversuche die isomeren Ester **12a–d** nicht rein erhalten werden. Erst Hochdruckchromatographie<sup>11)</sup> unter reversed-phase-Bedingungen an einer  $\mu$ -Bondapak- $\text{C}_{18}$ -Säule der Fa. Waters mit 75% Methanol/25% Wasser als Eluenten ermöglichte eine saubere Trennung (rel. Retentionszeiten: **12c**:**a**:**b**:**d** = 1:1.17:1.32:1.60). Insgesamt wurden von jedem Ester zwischen 50 und 150 mg isoliert, für Spektren sowie Analyse aus Methanol umkristallisiert und anschließend i. Hochvak. bei 150°C sublimiert.

	Analyse	Schmp. (°C)	Molmasse (MS)
$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (352.4)	Ber. C 74.97 H 6.86		
$R' = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ <b>12a</b> :	Gef. C 74.68 H 6.73	94–95	352
<b>12b</b> :	Gef. C 74.97 H 6.88	135	352
<b>12c</b> :	Gef. C 74.95 H 7.04	75–76	352
<b>12d</b> :	Gef. C 74.90 H 6.98	112	352

Spektroskop. Daten: Tab. 2.

Auf eine Lösung von 7.2 g (0.093 mol) *1,2,4,5-Hexatetraen* (**2**) in 40 ml Benzol wurde in einer Ampulle 4.0 g (0.078 mol) *Cyanacetylen* (**1i**) kondensiert und nach Entgasen und Abschmelzen über Nacht auf 50°C erwärmt. Das nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende braune Öl (6.8 g) wurde zweimal an Kieselgel (Merck, Type 60, Benzol/Essigester = 9:1 (v/v)) chromatographiert und farblose Kristalle (2.8 g, 17%) erhalten, bei denen es sich laut MS- und NMR-Analyse um die isomeren Dicyan-*[2.2]paracyclophane* **12** ( $R' = \text{CN}$ ) handelt. Die vollständige Trennung dieses Gemischs durch mehrfache Säulenchromatographie und Umkristallisation (Chloroform) scheiterte, jedoch wurden 0.67 g (4%) *[2.2]Paracyclophan-4,12-dicarbonitril* (**12a**; Schmp. 240 bis 241°C, Lit.<sup>22)</sup> 237.5–239°C) und 0.13 g (0.8%) *[2.2]Paracyclophan-4,16-dicarbonitril* (**12b**; Schmp. 178–179°C, Lit.<sup>22)</sup> 177.5–179°C) rein erhalten. Spektroskop. Daten: Tab. 2.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (258.3)	Ber. C 83.69 H 5.46 N 10.86
$R' = \text{CN}$ <b>12a</b> :	Gef. C 83.30 H 5.63 N 10.62
<b>12b</b> :	Gef. C 83.84 H 5.70 N 10.86
	Molmasse 258 (MS)

Zur Verseifung wurden 20-mg-Proben **12a** bzw. **b** in 10 ml konz. Salzsäure/10 ml Eisessig 5 h unter Rückfluß gekocht. Der farblose Niederschlag wurde abfiltriert, in verd. Kalilauge aufgenommen, durch Zugabe von 2N HCl wieder ausgefällt und i. Hochvak. getrocknet. Die erhaltenen

<sup>22)</sup> D. J. Cram und H. J. Reich, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3527 (1968).

[2.2]Paracyclophan-4,12- bzw. -4,16-dicarbonsäuren stimmten im IR-Spektrum mit den authentischen Substanzen überein<sup>2a)</sup>.

Zur Darstellung von [2.2]Paracyclophan-4,5:12,13-tetracarbonsäure-dianhydrid (**5**) wurden 10,96 g (0,025 mol) Tetramethylester **4a**<sup>2a, b)</sup> unter Rühren in 450 ml konz. Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung färbte sich gelb und nach ca. 10 min begann **5** in farblosen Kristallen auszufallen. Man gab auf Eis, wusch mehrfach mit Wasser und abschließend mit Ethanol. Ausbeute nach Trocknen i. Hochvak. 8,63 g (99,6%) **5**. Die Substanz stimmt in den spektroskopischen Eigenschaften mit auf anderem Wege erhaltenem **5** überein<sup>2a, b)</sup>.

Durch 5stündiges Kochen mit konz. Ammoniak entstand aus **5** (2,0 g, 5,75 mmol) ein blaßgelber Niederschlag, der abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und getrocknet wurde: 1,50 g (99,6%) [2.2]Paracyclophan-4,5:12,13-tetracarbonsäure-bisimid (**13a**). Die aus DMSO umkristallisierte Substanz (farbl. Blättchen) zersetzt sich oberhalb 260°C. Zur Analyse wurde bei 180°C i. Hochvak. sublimiert. Spektroskop. Daten: Tab. 3.

$C_{20}H_{14}N_2O_4$  (346,3) Ber. C 69,36 H 4,07 N 8,09  
Gef. C 69,15 H 4,31 N 7,86 Molmasse 346 (MS)

Zweistündiges Kochen einer Suspension von 0,2 g (0,57 mmol) **5** in 25 ml 40proz. Methylaminlösung lieferte farblose Kristalle, die abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden: *N,N'*-Dimethyl-[2.2]paracyclophan-4,5:12,13-tetracarbonsäure-bisimid (**13b**, 0,210 g, 97,7%). Zur Analyse wurde aus Eisessig umkristallisiert (farbl. Blättchen, Zers.-P. 280°C) und bei 170°C i. Hochvak. sublimiert. Spektroskop. Daten: Tab. 3.

$C_{22}H_{18}N_2O_4$  (374,4) Ber. C 70,58 H 4,85 N 7,48  
Gef. C 70,20 H 4,89 N 7,15 Molmasse 374 (MS)

Beim Erhitzen (2 h, Rückfluß) von 0,48 g (1,38 mmol) **5** mit 30 ml techn. Anilin wurde eine dunkelbraune Reaktionslösung erhalten, aus der bei Zugabe von Ether *N,N'*-Diphenyl-[2.2]paracyclophan-4,5:12,13-tetracarbonsäure-bisimid (**13c**) auskristallisierte: 0,60 g (87,5%) blaßgelbe Blättchen (Zers.-P. 290°C). Spektroskop. Daten: Tab. 3.

$C_{32}H_{22}N_2O_4$  (498,5) Ber. C 77,12 H 4,45 N 5,62  
Gef. C 76,83 H 4,57 N 5,60 Molmasse 498 (MS)

Zur *Acylierung von Benzol* wurden 2,04 g (5,31 mmol) **5** in 80 ml absol. Benzol portionsweise mit 8,0 g Aluminiumtrichlorid versetzt und anschließend 3 h bei 70°C gerührt. Die dunkelrote Lösung wurde auf Eis gegeben, mit 200 ml konz. Salzsäure versetzt, der schmutzigweiße Rückstand abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Nach Aufnehmen in  $Na_2CO_3$ -Lösung wurde durch Zugabe von 2 N HCl wieder ausgefällt und nach Waschen mit Wasser und Ethanol i. Vak. getrocknet: 2,64 g (89,5%) 4,12- und 4,13-Bis-[2-carboxybenzoyl]-[2.2]paracyclophan (**14**). Molmasse der in den Standardlösungsmitteln unlöslichen und nicht sublimierbaren Dicarbonsäure 504 (MS) (ber. für  $C_{32}H_{24}O_6$ : 504,5); spektroskop. Daten: Tab. 3.

Zur Darstellung von Anthrachinonophan (**15**) wurde 1,0 g (1,98 mmol) **14** in 40 ml Oleum (20proz.) 1,75 h bei 100°C gerührt. Die dunkelbraune Reaktionslösung wurde auf Eis geschüttet und der abfiltrierte Niederschlag in  $CHCl_3$  gelöst. Chromatographie an Kieselgel (Merck, Type 60, Methylenchlorid/Essigester = 96:4, (v/v)) lieferte als erste Fraktion 0,216 g (23%) Anthrachinonophan (**15**), das aus Eisessig umkristallisiert wurde (gelbe glänzende Blättchen, Zers.-P. 350°C). Zur Analyse wurde bei 190°C i. Hochvak. sublimiert. Spektroskop. Daten: allg. Teil.

$C_{32}H_{20}O_4$  (468,5) Ber. C 82,04 H 4,30  
Gef. C 81,85 H 4,44 Molmasse 468 (MS)

[132/77]