

Diels-Alder-Reaktionen eines zweilagigen, cyclophanoiden Cyclopentadienons: Ein neuartiger Zugang zu $[n,n]$ Paracyclophanen

Peter Jutzi* und Ulrich Siemeling

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

Eingegangen am 28. November 1988

Key Words: Cyclopentadienone / Cyclophanoid cyclopentadienone / Paracyclophane synthesis

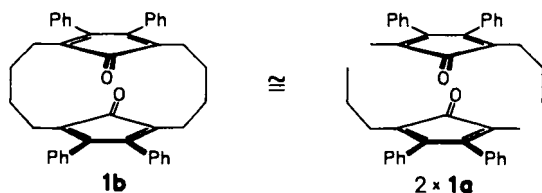
Es werden Diels-Alder-Reaktionen des zweilagigen, cyclophanoiden Cyclopentadienons 2,3,10,11-Tetraphenyltricyclo[12.1.1.1^{9,12}]octadeca-1,3,9,11-tetraen-17,18-dion (**1b**) untersucht. **1b** reagiert mit Dimethyl-acetylendicarboxylat (**2**) zu 9,10,19,20-Tetraphenyl-[4.4]paracyclophan-6,7,16,17-tetracarbonsäure-tetramethylester (**3a**); die analoge Umsetzung mit Phenylvinylsulfoxid (**4**) ergibt 6,7,16,17-Tetraphenyl[4.4]paracyclophan (**3b**). Diese Reaktionen sind Beispiele für ein neuartiges Syntheseprinzip zum Aufbau von $[n,n]$ Paracyclophanen unter Nicht-Verdünnungsbedingungen. Die Reaktion von **1b** mit 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion (**5a**) führt zum [4.4]Triazolopyridazindionophan **6**; die analoge Reaktion mit Diethyl-diazenedicarboxylat (**5b**) ergibt das Tetracyclohencosatrienon **7**.

Cyclopentadienone sind Verbindungen mit einem hohen Synthesepotential. Bemerkenswert ist ihre Reaktivität bei Diels-Alder-Reaktionen, wobei naturgemäß sterisch anspruchsvoll substituierte Vertreter weniger reaktiv sind als solche mit kleinen Resten. Dies wird besonders augenfällig dadurch dokumentiert, daß letztere stets in Form ihrer Diels-Alder-Dimere vorliegen¹⁾. Einen Grenzfall bilden sterisch mäßig anspruchsvoll substituierte Verbindungen wie z. B. 2-Methyl-3,4-diphenyl-5-propyl-2,4-cyclopentadien-1-on (**1a**), das als Dimer kristallisiert, dessen Lösungen jedoch bereits bei Raumtemperatur deutliche Anteile an durch Retro-Diels-Alder-Reaktion gebildetem Monomer enthalten²⁾.

In diesem Zusammenhang ist die Reaktivität des kürzlich von uns dargestellten doppelt verbrückten, zweilagigen Cyclopentadienons **1b**³⁾ von Interesse, über dessen Verhalten bei Diels-Alder-Reaktionen wir hier berichten.

Ergebnisse und Diskussion

Verbindung **1b** fällt bei der Synthese als oranges Pulver an, das aus heißem Toluol in Form roter Nadeln kristallisiert. Es ist bei Raumtemperatur sowohl in Substanz als auch in Lösung unbegrenzt haltbar und wird bei Erhitzen



Diels-Alder Reactions of a Double-Layered, Cyclophanoid Cyclopentadienone: A Novel Approach to $[n,n]$ Paracyclophanes

Diels-Alder reactions of the double-layered, cyclophanoid cyclopentadienone 2,3,10,11-tetraphenyltricyclo[12.1.1.1^{9,12}]octadeca-1,3,9,11-tetraene-17,18-dione (**1b**) are examined. **1b** reacts with dimethyl acetylenedicarboxylate (**2**) to give tetramethyl 9,10,19,20-tetraphenyl[4.4]paracyclophane-6,7,16,17-tetracarboxylate (**3a**); the analogous reaction with phenyl vinyl sulfoxide (**4**) yields 6,7,16,17-tetraphenyl[4.4]paracyclophane (**3b**). These reactions are examples of a novel synthetic principle for the construction of $[n,n]$ paracyclophanes under non-dilution conditions. Reaction of **1b** with 4-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dione (**5a**) gives the [4.4]triazolopyridazinedionophane **6**; the analogous reaction with diethyl diazenedicarboxylate (**5b**) yields the tetracyclohencosatrienone **7**.

auf über ca. 80°C merklich in ein farbloses, oligomeres Diels-Alder-Produkt⁴⁾ umgewandelt. Dies ist überraschend, da **1b** aus zwei miteinander in engem Kontakt stehenden 2-Methyl-3,4-diphenyl-5-propylcyclopentadienon-Einheiten (**1a**) zusammengesetzt angesehen werden kann.

Aus entropischen Gründen sollte die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von **1b** weitaus günstiger sein als die (intermolekulare) Dimerisierung von **1a**. Daß **1b** jedoch erst bei höheren Temperaturen im Sinne einer derartigen [4 + 2]-Cycloaddition reagiert, muß seinen Grund in einer entsprechend hohen Aktivierungsenergiebarriere haben: Offensichtlich sind die für die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion günstigen Konformationen trotz der Flexibilität der beiden verbrückenden C₄-Einheiten nicht ohne weiteres zugänglich. Während das bei Raumtemperatur dimere **1a** in der Wärme wieder monomerisiert, ist dies für das aus **1b** gebildete Diels-Alder-Produkt nicht der Fall: Selbst bei Temperaturen über 250°C wird keine Retro-Diels-Alder-Reaktion beobachtet.

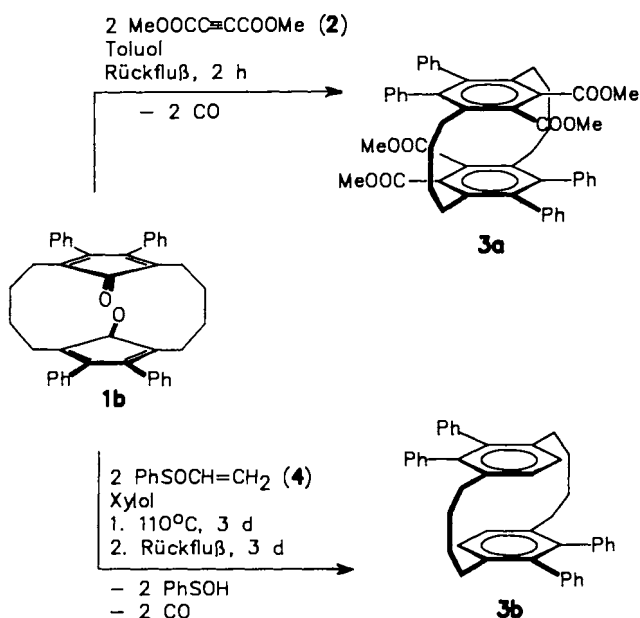
Die Konkurrenz dieser im „normalen“ Temperaturbereich irreversiblen intramolekularen [4 + 2]-Cycloaddition muß berücksichtigt werden, wenn man **1b** mit anderen Dienophilen umsetzt: Wenig reaktive Dienophile scheiden für diese Reaktion per se aus.

Umsetzung von **1b** mit verschiedenen Dienophilen

Verbindung **1b** reagiert mit Dimethyl-acetylendicarboxylat (**2**) in siedendem Toluol glatt im Sinne einer [4 + 2]-Cycloaddition nebst anschließender CO-Extrusion zum

hochsubstituierten [4.4]Paracyclophan **3a**. Die analoge Umsetzung mit dem deutlich weniger reaktiven Acetylen-äquivalent Phenylvinylsulfid⁵⁾ (**4**) führt zu 6,7,16,17-Tetraphenyl[4.4]paracyclophan (**3b**) (Schema 1). Bei dieser Reaktion bildet sich aus **1b** bedingt durch die lange Reaktionszeit auch zu ca. 30% das intramolekulare Diels-Alder-Konkurrenzprodukt (siehe oben), welches sich aber problemlos abtrennen läßt.

Schema 1. Darstellung der [4.4]Paracyclophane **3a** und **3b**



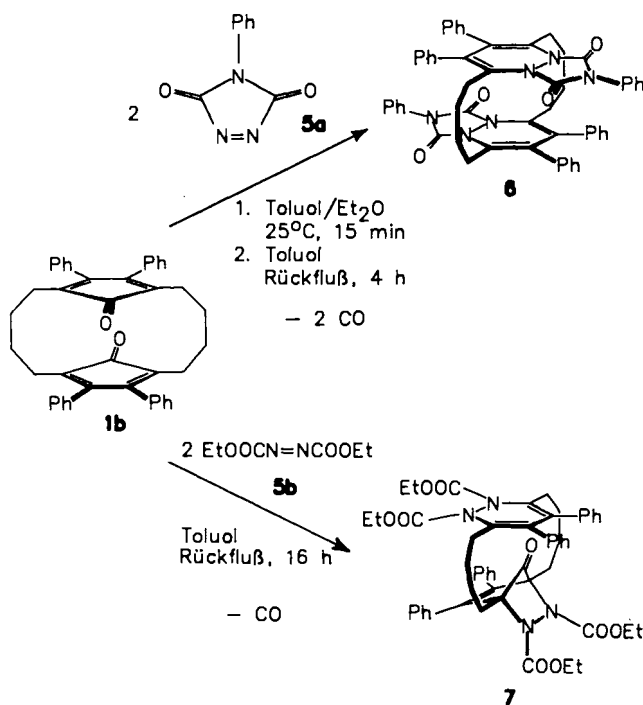
Die Umsetzungen von **1b** mit **2** bzw. **4** sind Beispiele für ein neuartiges Syntheseprinzip zur Darstellung von [*n.n*]Paracyclophanen (Aufbau nicht der Henkel, sondern der aromatischen Sechsringe). Es ist ein entscheidender Vorteil dieses Prinzips, daß das jeweilige Cyclophan unter Nicht-Verdünnungsbedingungen in eindeutiger Reaktion gebildet wird; **3a** und **3b** sind ohne langwierige chromatographische Trenn- und Reinigungsoperationen im 10-g-Maßstab und darüber darstellbar. Unsere Synthesemethode ist sicherlich auch auf [*n.n*]Paracyclophane mit *n* > 4 erfolgreich anwendbar.

Verbindung **1b** reagiert mit dem „Superdienophil“ 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion (**5a**) bereits bei Raumtemperatur; nachfolgende CO-Extrusion in siedendem Toluol führt zum substituierten [4.4]Triazolopyridazindionophan **6**. Die analoge Reaktion von **1b** mit dem weniger reaktiven Diethyl-diazendicarboxylat (**5b**) führt überraschenderweise zu dem nicht vollständig decarboxylierten Tetracyclus **7** (Schema 2). Verbindung **7** wird selbst nach mehrtägigem Erhitzen in Xylol unverändert zurückgewonnen. Warum die zweite Decarboxylierung auch unter diesen drastischen Bedingungen nicht abläuft, konnte noch nicht geklärt werden.

Zur Konformation der Cycloadditionsprodukte **3a**, **3b**, **6** und **7**: Diese Verbindungen sowie ihr gemeinsames Edukt **1b** können theoretisch in *syn*- oder *anti*-Konformationen vorliegen. Ihre NMR-Spektren sind gleichermaßen im Einklang mit dem Vorliegen jeweils

einer einzigen Konformation und dem Vorliegen von sich auf der NMR-Zeitskala schnell ineinander umwandelnden *syn*- und *anti*-Konformeren. Diese zweite Möglichkeit ist vor allem bei Verbindung **6**, aber auch bei **3a** und **7**, aus sterischen Gründen auszuschließen. Da das Edukt **1b** nach unseren Ergebnissen wohl ausschließlich als *anti*-Konformer existiert³⁾, kann man seinen [4 + 2]-Cycloadditionsprodukten **3a**, **3b**, **6** und **7** mit hoher Wahrscheinlichkeit die jeweils gezeigte *anti*-Konformation zuweisen. Dies steht in Einklang mit Ergebnissen, die an vergleichbaren Verbindungen gewonnen wurden⁶⁾.

Schema 2. Darstellung von **6** und **7**



Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. U. S. dankt der *Studienstiftung des deutschen Volkes* für ein Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden, obwohl nicht unbedingt notwendig, unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt; verwendete Geräte, Chemikalien und Lösungsmittel waren entsprechend vorbereitet. — Schmelzpunkte: Büchi-510-Schmelzpunktbestimmungsapparat. — ¹H-NMR-Spektren: Bruker AM 300 (300.133 MHz; ext. TMS). — ¹³C{¹H}-NMR-Spektren: Bruker AM 300 (75.453 MHz; ext. TMS). — IR-Spektren: Spektrophotometer Mattson Polaris TM FTIR. — Massenspektren: Varian 311 A (70 eV, 300 µA Emission); es sind nur charakteristische Fragmente angegeben. — CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, sowie Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

9,10,19,20-Tetraphenyl[4.4]paracyclophan-6,7,16,17-tetracarbonsäure-tetramethylester (**3a**): Eine Lösung von 2.29 g (4.00 mmol) **1b** und 7.05 g (49.6 mmol) Dimethyl-acetylendicarboxylat (**2**) in 25 ml Toluol wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Rohprodukt abgesaugt, mit Toluol gewaschen und aus Toluol/Chloroform umkristallisiert. Ausb. 2.83 g (88%), Schmp. > 300°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.26 (br. s; 8H, CH₃).

2.13–2.21 (br. m; 4H, CH₂), 2.52–2.61 (br. m; 4H, CH₂), 6.58–6.61 (m; 4H, ArH), 6.96–7.06 (m; 8H, ArH), 7.17–7.23 (m; 4H, ArH), 7.62–7.65 (m; 4H, ArH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 29.6 (CH₂CH₂CH₂CH₂), 30.4 (CH₂CH₂CH₂CH₂), 52.4 (CO₂CH₃), 126.2, 126.6, 127.1, 129.8 (jeweils CH), 130.7 (Ar), 132.3 (CH), 139.1, 139.5, 144.6 (jeweils Ar), 168.9 (CO₂CH₃). – IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3055 cm⁻¹ w, 3023 w, 2949 m, 2881 w, 1737 s, 1728 s, 1601 w, 758 m, 709 s. – MS: m/z (%) = 800 (69, M⁺), 769 (30, M – OCH₃), 722 (72, M – C₆H₆), 721 [100, (M – C₆H₆) – H].

C₅₂H₄₈O₈ (801.0) Ber. C 77.98 H 6.04 Gef. C 77.78 H 6.11

6,7,16,17-Tetraphenyl[4,4]paracyclophan (**3b**): Man läßt die Mischung von 2.29 g (4.00 mmol) **1b** und 5.66 g (37.2 mmol) Phenylvinylsulfoxid (**4**)⁵⁾ in 40 ml Xylol 3 d bei 110°C rühren, erhitzt anschließend 3 d unter Rückfluß und filtriert in der Wärme von ca. 700 mg des intramolekularen Diels-Alder-Konkurrenzproduktes (siehe oben) ab. Man engt das Filtrat stark ein, versetzt mit 30 ml Ethanol, saugt das ausgefallene Rohprodukt ab, wäscht mit Ethanol und kristallisiert aus Dichlormethan um. Zur Entfernung von eingeschlossenem Solvens trocknet man die farblosen Kristalle 2 d bei 50°C im Hochvakuum. Ausb. 1.31 g (58%), Schmp. > 300°C. – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.35–1.50 (br. m; 8H, CH₂), 2.03–2.18 (br. m; 8H, CH₂), 6.74–6.78 (m; 4H, ArH), 7.01 (s; 4H, ArH), 7.30–7.33 (m; 4H, ArH). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 29.1 (CH₂CH₂CH₂CH₂), 32.7 (CH₂CH₂CH₂CH₂), 126.0, 127.2, 127.5, 128.3, 130.7, 131.6 (jeweils CH), 138.3, 141.0, 141.6 (jeweils Ar). – IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3049 cm⁻¹ w, 3022 w, 2945 w, 2921 m, 2910 m, 2858 m, 1600 w, 753 s, 697 s. – MS: m/z (%) = 569 (100, M⁺), 284 (8, M⁺/2), 283 (10, M⁺/2 – H), 255 [34, (M⁺/2 – H) – C₂H₄].

C₄₄H₄₀ (568.8) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 92.15 H 7.25

[4,4](5,8)-2,6,7-Triphenyl-1H-s-triazolo[1,2-a]pyridazin-1,3(2H)-dionophan (**6**): Man tropft innerhalb 15 min eine Suspension von 1.80 g (10.3 mmol) 4-Phenyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-dion (**5a**) in 80 ml Diethylether zu einer gut gerührten Suspension von 2.80 g (4.89 mmol) **1b** in 80 ml Toluol. Man saugt den Niederschlag nach 15 min ab, suspendiert ihn in 50 ml Toluol und erhitzt 4 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Produkt abgesaugt, mit Toluol und *n*-Pentan gewaschen und in Hochvak. getrocknet. Ausb. 3.72 g (88%), Schmp. 250°C (Zers.). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.88–2.01 (m; 4H, CH₂), 2.05–2.23 (m; 6H, CH₂), 2.32–2.50 (m; 4H, CH₂), 2.60–2.87 (m; 6H, CH₂), 7.05–7.58 (m; 30H, ArH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.2 (CH₂CH₂CH₂CH₂), 24.9 (CH₂CH₂CH₂CH₂), 125.4, 128.7, 129.3, 131.1, 131.4 (jeweils Ph), 144.0, 157.4 (jeweils olef. C), 189.5 (C=O). – IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3072 cm⁻¹ w, 3061 w, 3028 w, 3001 w, 2921 (sh) w, 2881 w, 1797 s, 1777 s, 1724 s, 1393 s, 776 m, 747 m, 701 m. – MS: m/z (%) = 747 (5, M – PhNCO), 628 (4, M – 2 PhNCO), 572 [72, (M – 2 PhNCO) – 2 CO], 119 (100, PhNCO).

C₅₆H₄₆N₆O₄ (867.0) Ber. C 77.58 H 5.35 N 9.69
Gef. C 76.71 H 5.77 N 9.04

21-Oxo-17,18,19,20-tetraphenyl-7,8,15,16-tetraazatetracyclo[12.2.2.2.1^{6,9}]henicosa-6(20),9(19),17-trien-7,8,15,16-tetracarbon-säure-tetraethylester (**7**): Man erhitzt die Lösung von 2.29 g (4.00 mmol) **1b** und 3.00 g (17.2 mmol) Diethyl-diazendicarboxylat (**5b**) in 40 ml Toluol 16 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Produkt abgesaugt, mit Toluol und *n*-Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 2.35 g (66%), Schmp. > 300°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.54–0.62 (m; 4H, CH₂), 0.85 (t, ³J = 7.1 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 1.09–1.25 (m; 4H, CH₂), 1.33 (t, ³J = 7.1 Hz; 6H, OCH₂CH₃), 1.43–1.55 (m; 2H, CH₂), 2.20–2.38 (m; 6H, CH₂), 3.49 (dq, ²J = 10.6, ³J = 7.1 Hz; 2H, OCH₂CH₃), 3.91 (dq, ²J = 10.6, ³J = 7.1 Hz; 2H, OCH₂CH₃), 4.25 (q, ³J = 7.1 Hz; 4H, OCH₂CH₃), 7.24–7.49 (m; 20H, ArH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.8, 14.5 (jeweils CH₃), 22.8, 23.0 (jeweils CH₂CH₂CH₂CH₂), 27.8, 30.2 (jeweils CH₂CH₂CH₂CH₂), 62.0, 62.6 (jeweils OCH₂CH₃), 81.1 (C–CO), 128.2, 128.3, 129.0, 129.3, 132.4, 133.9 (jeweils Ph), 148.8, 156.98, 157.01 (jeweils olef. C), 165.0 (CO₂Et), 200.6 (C=O). – IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3065 cm⁻¹ w, 3055 w, 2978 m, 2946 m, 2923 m, 2909 m, 2852 w, 1748 s, 1734 s, 1718 (sh) s, 767 (sh) m, 702 s. – MS: m/z (%) = 746 (6, M – 2OEt – 2CO), 701 (5, M – 3OEt – 2CO), 656 (6, M – 4OEt – 2CO), 572 (100, M – 4COEt – CO).

C₅₃H₅₆N₄O₉ (893.1) Ber. C 71.28 H 6.32 N 6.27
Gef. C 71.06 H 6.50 N 6.06

CAS-Registry-Nummern

1b: 119366-25-5 / **2**: 762-42-5 / **3a**: 119337-33-6 / **3b**: 119337-34-7 / **4**: 20451-53-0 / **5a**: 4233-33-4 / **5b**: 1972-28-7 / **6**: 119337-35-8 / **7**: 119366-26-6

¹⁾ M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli, E. I. Becker, *Chem. Rev.* **65** (1965) 261.

²⁾ C. F. H. Allen, J. A. VanAllan, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 5165.

³⁾ P. Jutzi, U. Siemeling, A. Müller, H. Bögge, *Organometallics*, im Druck.

⁴⁾ Die Struktur dieses Diels-Alder-Produktes konnte bislang nicht eindeutig geklärt werden. Die Unlöslichkeit der Substanz sowie das Vorliegen lediglich einer C=O-Valenzschwingung in deren IR-Spektrum (1748 cm⁻¹; unkonjugierte Carbonylgruppe) sprechen für ein Oligomer, welches sich aus dem primär gebildeten intramolekularen [4+2]-Cycloadditionsprodukt durch Reaktion mit weiterem **1b** bildet. Das bei einer Probeniegeltemperatur von ca. 300°C aufgenommene MS dieses Oligomers zeigt als Peak mit der höchsten Masse das Molekül-Ion einer monomeren Einheit.

⁵⁾ L. A. Paquette, R. E. Moerck, B. Harirchian, P. D. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1597.

⁶⁾ R. H. Mitchell in *Cyclophanes* (P. M. Kechn, S. M. Rosenfeld, Hrsg.), Bd. I, S. 262–264 und 292, Academic Press, New York 1983, sowie die dort zitierte Literatur.