

REAKTIONEN DES [6]PARACYCLOPHAN-8,9-DICARBONSÄUREDIETHYLESTERS:
 CIS-1,2-ADDITION VON BROM UND OSMIUMTETROXID AN EIN BENZOLDERIVAT¹⁾

Jörg Liebe und Werner Tochtermann⁺

Institut für Organische Chemie der Universität, D-2300 Kiel, Germany

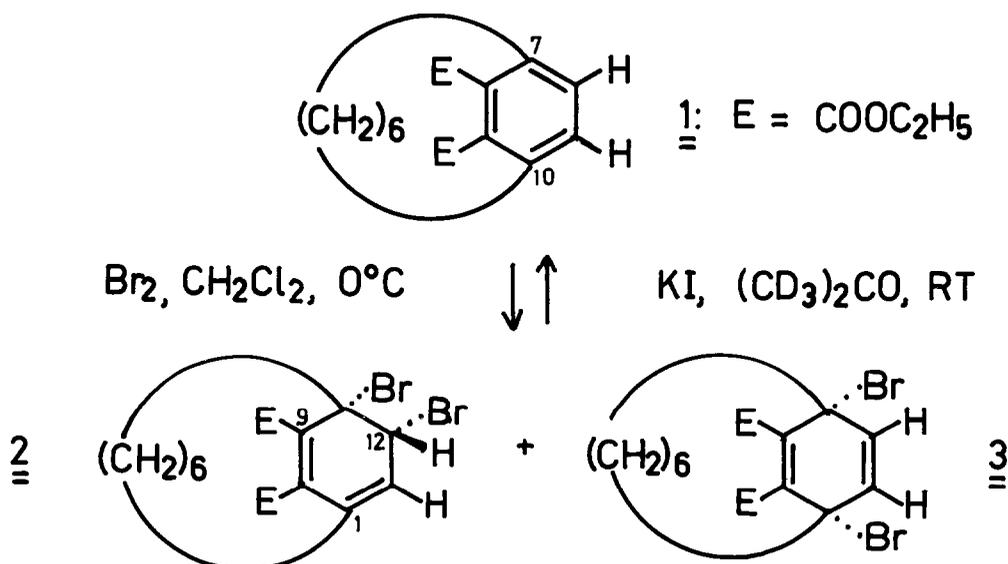
Johannes Weiss

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, D-6900 Heidelberg, Germany

Abstract: The synthesis and structure determination of the cis-1,2-addition products of bromine and osmium tetroxide to the boat-shaped benzene derivative 1 are described.

Die starke Deformation des Benzolringes¹⁾ im [6]Paracyclophan-System²⁾ führt zu einer großen Additionsbereitschaft³⁾ von 1⁴⁾. In Anbetracht des unverändert großen Interesses an den Reaktionen von Brom mit Arenen⁵⁾, Phanen⁶⁾ und überbrückten [10]Annulenen⁷⁾ haben wir das Verhalten von 1 gegenüber Brom eingehend untersucht. Dabei gelang uns kürzlich die Reinisolierung eines 1,4-Dibromadduktes 2, wobei die ¹H-NMR-Spektren des Rohansatzes auf ein weiteres Produkt hinwiesen³⁾.

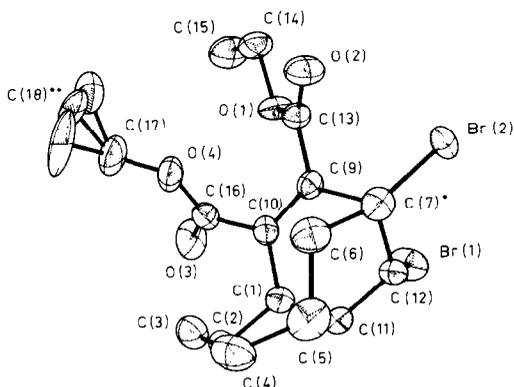
Wir berichten jetzt über den Nachweis einer cis-1,2-Addition von Brom an 1 sowie über den analogen Verlauf der Umsetzung von 1 mit Osmiumtetroxid.



Tropft man zu einer Lösung von 1 in Dichlormethan bei 0°C eine verdünnte Bromlösung im gleichen Solvens, so bildet sich laut ¹H-NMR-Spektrum ein ca. 60:40-Gemisch von 2 und 3. In einigen anderen Lösungsmitteln (CCl₄, CHCl₃, n-C₅H₁₂) überwiegt unter sonst gleichen Bedingungen 3 (3:2 ca. 60-65:40-35). Die Abtrennung von 2 vom schwerer löslichen 3³⁾ gelingt durch mehrfache fraktionierende Kristallisation aus Ether/n-Pentan bei 0° - -15°C. Insgesamt erhält man 36% reines 2 vom Schmp. 83-84°C und 26% 3³⁾. Die Mutterlaugen enthalten weitere Anteile von 2 und 3. Die Konstitution 2 folgt aus den analytischen und spektroskopischen Daten (Tabelle 1)⁸⁾. Die cis-Stellung der beiden Bromsubstituenten wurde durch die H,H-Kopplungskonstante von J_{11,12} = 7.5 Hz, durch Kern-Overhauser Experimente (ca. 9-10-proz. Intensitätserhöhung des Signals von H-12 bei Einstrahlung um 1.5 ppm) nahe gelegt und schließlich durch die Röntgenstrukturanalyse von 2 bewiesen (Abbildung 1)⁹⁾.

Abb. 1 Darstellung eines Moleküls von 2. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50 %.

- +) C(8) wird von C(7) verdeckt.
- ++) Die drei statistischen Positionen des C-Atoms (18) der Methylgruppe.



Danach liegen Br(1) an C(12)¹⁰⁾ um 226 pm und Br(2) an C(8) um 36 pm unterhalb einer durch C(1)-C(8)-C(9)-C(10)-C(11)-C(12) gelegten "besten" Ebene (größte Abweichung von dieser "Ebene": 31 pm für C(8)). Somit ist 2 das cis-1,2-Addukt von Brom an die C(7)-C(12) bzw C(10)-C(11)-Bindung¹¹⁾ des Phans 1, wobei die Addition von der der Hexanobrücke abgewandten Seite her erfolgt ist^{7,12)}.

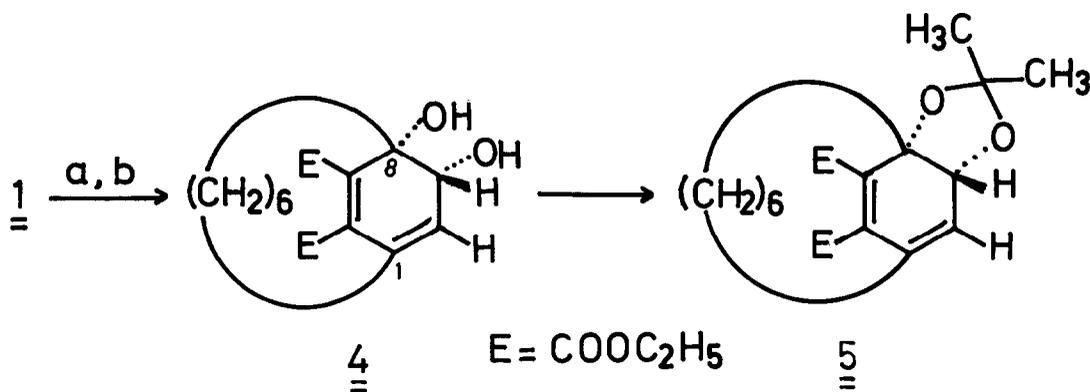
In Lösung erfolgt eine gegenseitige Umwandlung von 2 und 3: Nach 110 Stdn. in CDCl₃ bei 33°C liegt ein 2:3-Verhältnis von ca. 40:60 vor. Diese Gleichgewichtseinstellung wird schon unter den milden Synthesebedingungen (z.B. bei 0°C in CCl₄) durch anwesendes Brom stark beschleunigt.

Sowohl 2 als auch 3 gehen mit Kaliumiodid in [D₆]Aceton bei Raumtemperatur

eine glatte Bromeliminierung zum gespannten Phan 1 ein: Bei 3 ist die Umsetzung nach zwei, bei 2 erst nach zehn Tagen beendet ($^1\text{H-NMR}$, DC).

Die große Tendenz der C(7)-C(12) bzw. C(10)-C(11)-Bindung¹¹⁾ von 1 zur cis-1,2-Addition wird auch durch das Verhalten gegenüber Osmiumtetroxid belegt: Bei der Umsetzung von 1 mit Osmiumtetroxid in Ether/Pyridin bei Raumtemperatur nach Criegee und Mitarbb.¹³⁾ scheidet sich bereits nach wenigen Minuten ein 1-Osmiumtetroxid-Pyridin-Addukt¹³⁾ ab, das nach vier Tagen isoliert, in Dichlormethan gelöst und mit alkalischer Mannitlösung¹³⁾ zersetzt wurde. Die Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel mit Ether liefert 59% des kristallinen Diols 4 (Schmp. 56-57°C aus Ether/n-Pentan). Die zu 2 analoge Stereochemie folgt aus dem anzunehmenden Reaktionsverlauf¹³⁾, der zu 2 sehr ähnlichen Kopplungskonstanten von $J_{11,12} = 7$ Hz im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und der glatten Bildung des Acetonids 5 (Ausb. 87% vom Schmp. 53-54°C nach 16-stdg. Rühren von 4 in 2.2-Dimethoxypropan bei Raumtemperatur in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure). Auch bei 5 ist $J_{11,12} = 7$ Hz.

Wir untersuchen derzeit den Mechanismus der Bromaddition.



a: OsO₄, Ether, Pyridin; b: Mannit, H₂O, KOH;

Tabelle 1⁸⁾. Ausgewählte charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 2, 4 und 5.

2: (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.85$ (d, 1H, H-12, $J = 7.5$ Hz), 6.37 ("d" mit ange-deuteter zusätzlicher Allylkopplung, 1H, H-11, $J = 7.5$ Hz).

4: $\delta = 3.68$ (d nach H/D-Austausch, 1H, H-12, $J = 7$ Hz), 6.22 ("d" mit ange-deuteter zusätzlicher Allylkopplung, 1H, H-11, $J = 7$ Hz).

5: $\delta = 4.02$ (d, 1H, H-12, $J = 7$ Hz), 6.07 ("d" mit angedeuteter zusätzlicher

Allylkopplung, 1H, H-11, J = 7 Hz).

Danksagung: Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für Sachbeihilfen.

Literatur und Anmerkungen

- 1) Synthese mittlerer und großer Ringe, VIII, VII. Mitteilung: C.Krieger, J.Liebe und W.Tochtermann, Tetrahedron Lett. 1983, 707.
- 2) Zur Synthese und Reaktivität von [6]Paracyclophanen siehe die in Lit. 1) und 3) angegebenen Referenzen.
- 3) J.Liebe, Ch.Wolff und W.Tochtermann, Tetrahedron Lett. 1982, 2439.
- 4) Cycloadditionen mit anderen [n]Cyclophanen: K.-L.Noble, H.Hopf, M.Jones, Jr. und S.Kammula, Angew.Chem. 90, 629 (1978); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 17, 602 (1978); L.A.M.Turkenburg, P.M.L.Blok, W.H.deWolf und F.Bickelhaupt, ebenda 94, 291 (1982); Int.Ed.Engl. 21, 298 (1982).
- 5) S.Fukuzumi und J.Kochi, J.Am.Chem.Soc. 104, 7599 (1982).
- 6) Neueste Übersicht über mehrfach verbrückte Phane bei: J.Kleinschroth und H.Hopf, Angew.Chem. 94, 485 (1982); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 21, 469 (1982).
- 7) Th.Scholl, J.Lex und E.Vogel, Angew.Chem. 94, 924 (1982); Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 21, 920 (1982); R.Gleiter, M.C.Böhm und E.Vogel, ebenda 94, 925 (1982); Int.Ed.Engl. 21, 922 (1982) berichten über die syn-cis-1,4-Bromaddition an 1,6 überbrückte [10]Annulene.
- 8) Von allen neuen Verbindungen liegen Elementaranalysen, Massen-, UV-, IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren vor.
- 9) Raumgruppe C_{2h}⁵ - P2₁/n; Zellkonstanten: a = 937.2(2) pm, b = 1301.0(4) pm, c = 1594.8(5) pm, β = 91.38(2), Z = 4, D_{rög} = 1.59 g/cm³; R = 0.051; R_w = 0.043.
- 10) 2 und 4 werden als 8,12-Dibrom- bzw. 8,12-Dihydroxy-bicyclo[6.2.2]dodeca-1(11),9-dien-9,10-dicarbonsäurediethylester bezeichnet und beziffert.
- 11) Phan-Bezifferung nach F.Vögtle und P.Neumann, Tetrahedron 26, 5847 (1970).
- 12) [8]Paracyclophan reagiert unter vergleichbaren Bedingungen nicht oder nur extrem langsam mit Brom; in Anwesenheit von Eisentribromid tritt Substitution ein; s. dazu K.-L.Noble, Dissertation Univ. Würzburg, 1980. Herrn Prof.Dr.H.Hopf, Braunschweig, sei für die Überlassung eines Exemplars dieser Arbeit herzlich gedankt. 1,2-Dehydro[2.2]paracyclophan geht mit Brom cis-1.2-Addition an der olefinischen Doppelbindung zwischen den beiden Benzolringen ein: R.E.Singler und D.J.Cram, J.Am.Chem.Soc. 94, 3512 (1972).
- 13) R.Criegee, B.Marchand und H.Wannovius, Liebigs Ann.Chem. 550, 99 (1942).