

Stereochemie der [2.2]Metaparacyclophane*¹

Von FRITZ VÖGTLE und PETER NEUMANN

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, 87 Würzburg, Landwehr (BRD)

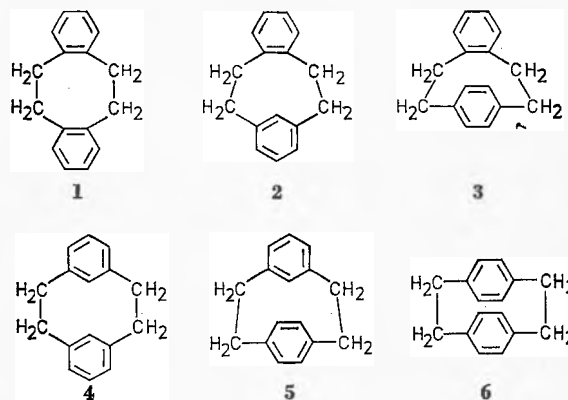
Summary

Stereochemistry of the [2.2]metaparacyclophanes. A brief description of the hitherto known carbocyclic and heterocyclic representatives of [2.2]metaparacyclophanes is given. The specific molecular geometry, steric effects, ring strain, molecular distortion and conformational mobility of this ring system are special topics in this paper.

1. Einleitung

Von den denkbaren [2.2]Cyclophanen² **1** bis **6** sind bis auf das [2.2]Orthometacyclophan (**2**)³ und das [2.2]Orthoparacyclophan (**3**)⁴ alle Vertreter bekannt. Während [2.2]Orthocyclophan (**1**), [2.2]Metacyclophan (**4**) und [2.2]Paracyclophan (**6**) schon in den Jahren 1945⁵, 1899⁶ bzw. 1949⁷ synthetisiert werden konnten, wurde das [2.2]Metaparacyclophan (**5**), das formal eine Mittelstellung zwischen **4** und **6** einnimmt, erst vor wenigen Jahren – 1966 – dargestellt⁸. Obgleich von geringerer Symmetrie als **4** und **6**, verdient das [2.2]Metapara-

cyclophan-System, wie im folgenden gezeigt werden soll, wegen seiner eigentümlichen Molekülgestalt und der daraus resultierenden konfigurativen und konformativen Verhältnisse besonderes Interesse.



* Eingegangen am 21. Oktober 1971.

2. Molekülgeometrie und physikalische Eigenschaften

2.1. [2.2] Metaparacyclophan

Eine – vorläufige – Röntgenstrukturanalyse des [2.2]-Metaparacyclophans (5, Schmp. 81 bis 81,5°C) ist erst kürzlich bekanntgeworden⁹. Entsprechend der Tatsache, daß bei diesem Molekül der *p*-Phenylenring kürzer verbrückt ist als bei allen anderen bekannten Paracyclophanen, nämlich durch nur sieben Kohlenstoffatome, findet man eine sehr starke Deformierung dieses aromatischen Kerns. Die durch die offensichtlich erhebliche Ringspannung erzwungene Wannenform (vgl. Abb. 1) ist noch stärker ausgeprägt als beim [2.2]Paracyclophan¹⁰. Der *m*-Phenylenring zeigt ebenfalls eine – wenn auch schwächere – Verzerrung. Bemerkenswerterweise bildet sich aber nicht wie beim [2.2]Metacyclophan¹¹ eine wannenartig verzerrte, sondern eine Sesselform aus, wobei C₈ oberhalb und C₅ unterhalb der von C₃, C₄, C₆ und C₇ gebildeten Ebene liegen. Wie beim [2.2]Paracyclophan-Molekül durchdringen sich auch bei 5 die Van-der-Waals-Bereiche der beiden aromatischen Kerne. Im Lichte dieser experimentellen Befunde gewinnen die von BOYD¹² 1968 ausgeführten Vorausberechnungen der Molekülgeometrie des [2.2]Metaparacyclophans erhöhtes Interesse. Ausgehend von empirischen Valenzkraft-Potentialen gelang BOYD außer der Festlegung der energetisch günstigsten Konformation auch die Bestimmung der Spannungsenergie sowie thermodynamischer Funktionen und Daten¹³.

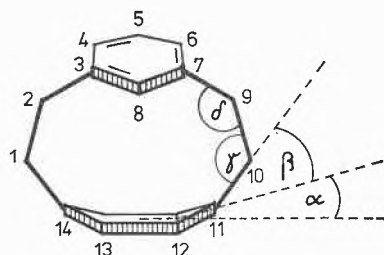


Abb. 1. Geometrie des [2.2]Metaparacyclophans im Kristall

In Tabelle 1 sind einige der berechneten Strukturdaten den entsprechenden experimentell gefundenen Werten gegenübergestellt. Es ist bemerkenswert, wie gut beispielsweise die Deformation der Phenylenringe und der Winkel der beiden Benzolkerne zueinander vorhergesagt werden konnten.

Tabelle 1. Vergleich von berechneten und gemessenen Winkeln des [2.2]Metaparacyclophan-Moleküls

Winkel	berechnet ¹²	gemessen ⁹
α	14,0°	14°
β	14,6°	14°
γ	109,5°	107°
δ	112,4°	112°

Wichtige Erkenntnisse über den räumlichen Bau des Moleküls lassen sich auch aus der Protonenresonanz⁸ ableiten, die sich in einem weiten Bereich als temperaturabhängig erwies¹⁴⁻¹⁶ (Abb. 2).

Beim Erwärmen einer Lösung von 5 in Dimethylsulfid-*d*₆ beobachtet man zunächst eine Verbreiterung sowohl der H_A, H_{A'}, H_X, H_{X'}-Resonanzen als auch der Methylensignale. Bei 190° sind die ursprünglichen Peaks der *p*-Phenylenprotonen verschwunden, statt dessen ist ein neues, noch etwas verbreitertes Singulett bei τ 3,60 aufgetaucht. Für den zugrunde liegenden Bewegungsvorgang errechnet sich nach der Gutowsky-Holm-Gleichung¹⁸ mit $T_C = 140^\circ\text{C}$, $\Delta\nu = 85\text{ Hz}$ für $\Delta G_C^\ddagger 20,2 \pm 0,3\text{ kcal/Mol}$.

HEFELFINGER und CRAM¹⁶ untersuchten die Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums (60 MHz) von 5 in Hexachlorbutadien und bestimmten ΔG_C^\ddagger zu $20,6 \pm 0,3\text{ kcal/Mol}$, während AKABORI *et al.*¹⁵ in dem gleichen Solvens für ΔG_C^\ddagger $21,8 \pm 0,3\text{ kcal/Mol}$ (100 MHz) fanden.

Für die Deutung des beobachteten intramolekularen Prozesses sind prinzipiell folgende Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

- 1 Chemie der Phane, 3. Mitteilung; 1. und 2. Mitteilung: a) F. VÖGTLE, *Chemiker-Ztg.* 95 (1971) 668. b) F. VÖGTLE und P. NEUMANN, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 Zur Nomenklatur der Phane vgl.: a) B. H. SMITH, *Bridged Aromatic Compounds*, New York / London 1964. b) F. VÖGTLE und P. NEUMANN, *Tetrahedron Letters* 1969, 5329. c) F. VÖGTLE und P. NEUMANN, *Tetrahedron* 26 (1970) 5847.
- 3 Versuche zur Darstellung des [2.2] Orthometacyclophan-Systems: a) F. VÖGTLE und L. SCHUNDER, zit. in ^{2c}. b) R. H. MITCHELL und V. BOEKELHEIDE, *J. Heterocyclic Chem.* 6 (1969) 981.
- 4 Das [2.2] Orthoparacyclophan (3) dürfte nach Molekülmodellbetrachtungen aus Ringspannungsgründen nicht existenzfähig sein.
- 5 W. BAKER, R. BANKS, D. R. LYON und F. G. MANN, *J. Chem. Soc.* 1945, 27.
- 6 M. PELLEGRIN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 18 (1899) 457.
- 7 C. J. BROWN und A. C. FARTHING, *Nature* 164 (1949) 915.
- 8 D. J. CRAM, R. C. HELGESON, D. LOCK und L. A. SINGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 1324.
- 9 K. N. TRUEBLOOD und M. J. CRISP, zit. in ^{9a}: D. J. CRAM und J. M. CRAM, *Accounts of Chemical Research* 4 (1971) 204.
- 10 D. K. LONSDALE, H. J. MILLEDGE und K. V. KRISHNA RAO, *Proc. Roy. Soc. [A]* 255 (1960) 82.
- 11 C. J. BROWN, *J. Chem. Soc.* 1953, 3278.
- 12 R. H. BOYD, *J. Chem. Physics* 49 (1968) 2574.
- 13 Vgl. hierzu auch C.-F. SHIEH, D. McNALLY und R. H. BOYD, *Tetrahedron* 25 (1969) 3653.
- 14 F. VÖGTLE, *Chem. Ber.* 102 (1969) 3077.
- 15 S. AKABORI, S. HAYASHI, M. NAWA und K. SHIOMI, *Tetrahedron Letters* 1969, 3727.
- 16 D. T. HEFELFINGER und D. J. CRAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1073.
- 17 F. VÖGTLE, Habilitationsschrift, Universität Heidelberg 1969.
- 18 H. S. GUTOWSKY und C. H. HOLM, *J. Chem. Physics* 25 (1956) 1228; A. ALLERHAND, H. S. GUTOWSKY, J. JONAS und R. A. MEINZER, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 3185. Neuere Übersichten über Anwendung und Grenzen der Methode: G. BINSCH, in E. L. ELIEL und N. L. ALLINGER (Herausgeber), *Topics in Stereochemistry* 3 (1968) 97; H. KESSLER, *Angew. Chem.* 82 (1970) 237; J. M. LEHN, *Fortschr. chem. Forsch.* 15 (1970) 311.

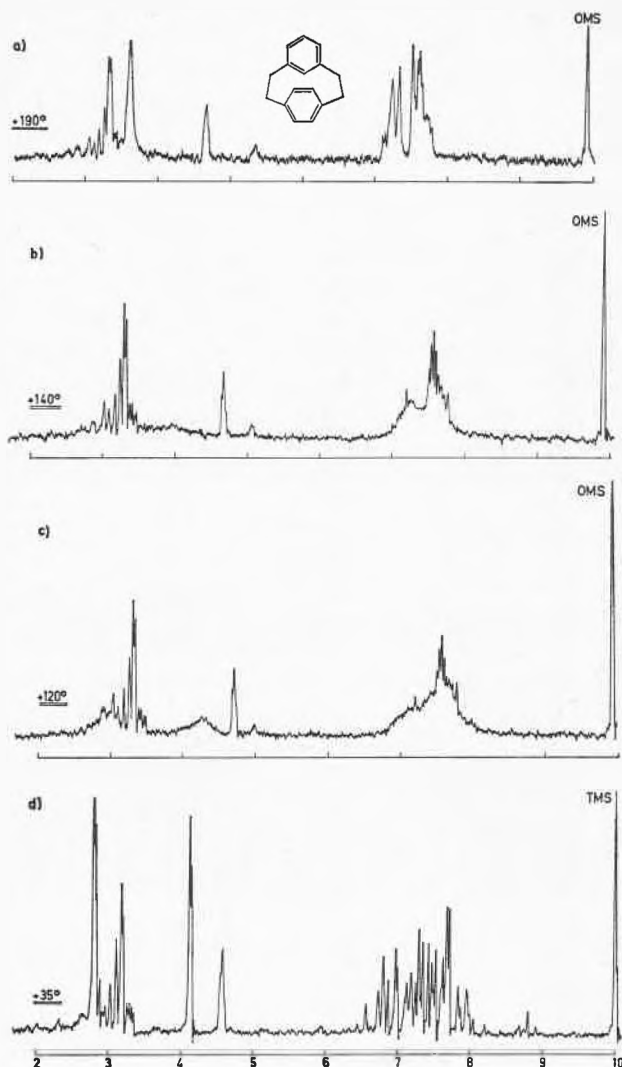


Abb. 2. Protonenresonanz (60 MHz) von [2.2]Metaparacyclophan (5) bei verschiedenen Temperaturen [a] bis c) in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, d) in CDCl_3 .¹⁷

Vorgang I: «Schaukelprozeß» ($A \rightleftharpoons B$)

Der Ringinversionsvorgang, der in Abb.3 schematisch als «Schaukelvorgang» $A \rightleftharpoons B$ dargestellt ist, in dessen Verlauf H_8 durch das Innere des Elfrings hindurchtritt, läßt sich an Molekelmodellen ohne Schwierigkeiten verifizieren. Zu berücksichtigen ist allerdings, daß die Darstellung in Abb.3 insofern einseitig ist, als eine ausschließliche konformative Beweglichkeit (Umklappen)

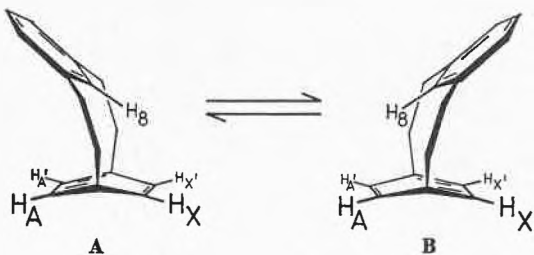


Abb. 3. Schematische Darstellung des Vorgangs I («Schaukelprozeß»)

des *m*-Phenylrings vorgetäuscht wird, während aus zeichentechnischen Gründen die Lage des *p*-Phenylrings konstant gehalten wurde. In Wirklichkeit ist ein simultanes Aneinandervorbeigleiten beider Ringe anzunehmen. Bei diesem «Schaukelvorgang» soll eine Rotation des *p*-Phenylrings (Vorgang II) ausgeschlossen sein.

Vorgang II: Rotation des *p*-Phenylrings ($C \rightleftharpoons D$)

Formal zu separieren von Vorgang I ist eine vollständige Rotation des *p*-Phenylrings um die durch die Brückenkopf-Atome C_{11} und C_{14} verlaufende Achse (vgl. Abb.4). Während sich der Schaukelvorgang I an Kalottenmodellen ohne Schwierigkeiten durchführen läßt, ist die Rotation am Modell nicht zu verwirklichen.

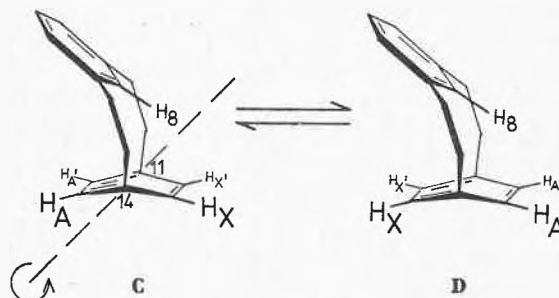
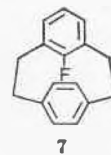


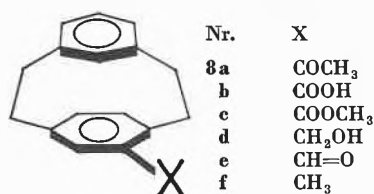
Abb. 4. Schematische Darstellung des Vorgangs II («Rotationsprozeß»)

Während die Mittelung der H_A , $\text{H}_{A'}$, H_X , $\text{H}_{X'}$ -Resonanzen noch mit beiden Vorgängen I und II zu vereinbaren ist, kann der Übergang des ABCD-Systems der Methylenprotonen in eine $\text{AA}'\text{BB}'$ -Absorption nur durch den Umklappvorgang I ($A \rightleftharpoons B$) hervorgerufen werden.

Einen Beitrag zur Klärung der Frage, ob die Ringinversionsbarriere bei Verbindungen vom Typ des [2.2]-Metaparacyclophan überwiegend durch sterische Hinderung zwischen intraanular kollidierenden Atomen bzw. Gruppen oder durch die Ringspannungsverhältnisse im Grund- und Übergangszustand des Umklappvorgangs bedingt ist, erbrachte eine Untersuchung des 8-Fluor-[2.2]metaparacyclophan (7)¹⁴. Ist nämlich bei 5 schon eine nennenswerte sterische Hinderung im Ringinnern vorhanden, so müßte sie bei 7 wegen des größeren Raumbedarfs des intraanularen Fluoratoms signifikant erhöht sein. Der für 7 erhaltene vergleichsweise hohe ΔG_C^\ddagger -Wert ($> 22,8$ kcal/Mol; in Dimethylsulfoxid- d_6) zeigt, daß in der Tat der Anteil der sterischen Hinderung im Innern des [2.2]Metaparacyclophan-Systems an der Umklappschwelle nicht übersehen werden darf.



7



Zu der Auffassung, daß es sich bei der Ringinversion des [2.2]Metaparacyclophan-Systems um einen Schaukelprozeß des Typs $A \rightleftharpoons B$ handelt, eine Rotation des *p*-Phenylrings aber höchstwahrscheinlich auszuschließen ist, gelangten auch HEFELFINGER und CRAM¹⁶ auf Grund von Isomerisierungs- und Racemisierungsstudien an monosubstituierten [2.2]Metaparacyclophanen **8**: Ausgehend von kristallinem 12-Formyl[2.2]metaparacyclophan (**8eE**, vgl. Abb. 5), dessen Strukturzuordnung sich auf spektroskopische Befunde stützt, ließ sich eine Äquilibrierung anhand des Aldehydprotons ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen. Für denselben Vorgang konnten die Geschwindigkeitskonstanten auch nach der Koaleszenzpunktmethode ermittelt werden. Ein Vergleich der in Tabelle 2 aufgeführten Werte für die freie Aktivierungsenthalpie mit dem ΔG_c^\ddagger -Wert des unsubstituierten [2.2]Metaparacyclophan (20,2 bzw. 20,6 kcal/Mol, s.o.) zeigt, daß die Energiebarriere für den intramolekularen Bewegungsvorgang durch den Substituenten am *p*-Phenylkern kaum verändert wurde.

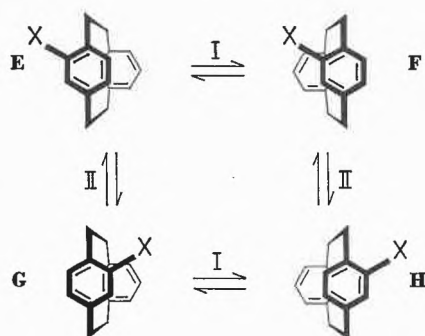


Abb. 5. Die bei Umklappen des *meta*- und Rotation des *para*-Phenylrings möglichen Konfigurations- und Konformations-Isomeren des im *para*-Phenylring monosubstituierten [2.2]Metaparacyclophan

Tabelle 2. Aktivierungsparameter für **8e**

Geschwindigkeitskonstante [sec ⁻¹] bei -14 bis 140°	ΔH^\ddagger [kcal/Mol]	$\Delta G_{140^\circ}^\ddagger$ [kcal/Mol]	$\Delta S_{140^\circ}^\ddagger$ EE
k_1	17,7 ± 0,3	20,8 ± 0,4	-7,8 ± 2,2
k_{-1}	17,6 ± 0,3	20,2 ± 0,4	-6,1 ± 2,4

Dieses spektroskopische Ergebnis läßt noch keinen der beiden Vorgänge $E \rightleftharpoons F$ bzw. $E \rightleftharpoons G$ (Abb. 5) als bevorzugt erscheinen. Eine Möglichkeit zur Differenzierung

zwischen den beiden Prozessen boten Racemisierungsstudien an dem isolierten optisch aktiven Ester **8cH**. Dessen Übergang in den Antipoden **8cE** ist nur möglich, wenn sowohl Schaukelprozeß I als auch 180°-Rotation II des *p*-Phenylrings ablaufen. Wie aber die Autoren¹⁶ zeigten, racemisiert der Ester **8cH** bei 25stündigem Erhitzen auf 200° nicht. Daraus geht hervor, daß zumindest einer der beiden Prozesse (I bzw. II) blockiert ist. Molekelmodelle sowie die ¹H-NMR-Analyse der Methylenprotonenänderung^{9a} legen nahe, daß der Vorgang I erheblich leichter abläuft und Vorgang II offenbar auszuschließen ist.

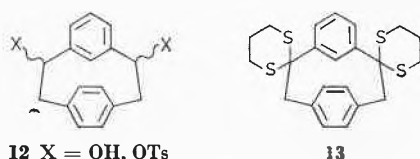
Die ¹H-NMR-Absorption des intraanularen Protons von [2.2]Metaparacyclophan (**5**) ist in Tabelle 3 mit den H_i-Resonanzen des [2.2]Metaparacyclophan-1,9-diens (**9**, vgl. Abschnitt 2.2), zweier weiterer [2.2]Metaparacyclophane (**10**, **11**) sowie des [2.2]Metacyclophan (**4**) verglichen. Während die H_i-Absorptionen der gesättigten [2.2]Metaparacyclophane im Bereich zwischen τ 4,36 und 4,76 auftreten, ist das entsprechende Signal des Diolefins **9** ähnlich wie das des [2.2]Metacyclophan signifikant nach höherer Feldstärke verschoben. Ob dies ausschließlich auf einen geringeren Abstand des intraanularen Protons zum *p*-Phenylring zurückzuführen ist, oder ob auch die magnetische Anisotropie der Doppelbindung, Ringspannungseffekte und sterische Wechselwirkungen eine größere Rolle spielen, ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht entschieden.

Tabelle 3. ¹H-NMR-Absorptionen des intraanularen Protons H_i

Nr.	τ_{H_i}	Solvens	Zitat
5	4,68	Hexachlorbutadien	15
	4,60	Hexachlorbutadien	16
	4,64	DMSO- <i>d</i> ₆	14
	4,76	CCl ₄	8
9	5,71	CCl ₄	25
10	4,70	*	24
11	4,36	*	25
4	5,75	CDCl ₃	1c

* Lösungsmittel nicht bekannt.

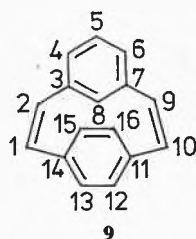
Die an den Brücken substituierten [2.2] Metaparacyclophane **10** bis **13** wurden von BOEKELHEIDE *et al.*^{24,25} im Zusammenhang mit der Synthese neuer [2.2] Cyclophane und [2.2] Cyclophan-Olefine dargestellt. Über die zu erwartende konformative Flexibilität dieser Zyklen ist bisher nichts bekanntgeworden.



Das UV-Spektrum des [2.2] Metaparacyclophans⁸ weist eine intensive Bande bei 240 m μ auf, die an die 244-m μ -Absorption des [2.2] Paracyclophans erinnert, für deren Zustandekommen sowohl transannuläre «Charge-Transfer»-Wechselwirkungen als auch normale angeregte Zustände verantwortlich gemacht werden¹⁹. Die starke Abweichung des *p*-Phenylrings von der Planarität könnte im Auftreten der langwelligen Banden bei 283 m μ und 291 m μ zum Ausdruck kommen. Diese Absorptionen fehlen bei der offenkettigen Vergleichsverbindung 3,4'-Dimethylbibenzyl völlig. Für die langwelligen «Charge-Transfer»-Banden des π -Komplexes aus **5** und Tetracyanäthylen wird mit 455 m μ eine deutlich kurzwelligere Absorption als für die entsprechenden π -Komplexe von [2.2] Metacyclophan (486 m μ ⁸ bzw. 490 m μ ²⁰) und [2.2] Paracyclophan (521 m μ ²¹) gefunden. Demnach scheint **5** eine schwächere π -Base zu sein als **4** bzw. **6**.

2.2. [2.2] Metaparacyclophan-1,9-dien

Die Röntgenstrukturanalyse²² des [2.2] Metaparacyclophan-1,9-diens (**9**) hat ergeben, daß die beiden aromatischen Ringe nicht senkrecht aufeinanderstehen^{3b}. Vielmehr sind die von den Kohlenstoffatomen 3, 4, 6, 7 und 12, 13, 15, 16 gebildeten Ebenen um einen Winkel von 41° gegeneinander geneigt.



Im Gegensatz zum [2.2] Metaparacyclophan selbst liegen beide Benzolkerne in Wannenkonformationen vor; die Verzerrung ist beim *m*-Phenylring allerdings weniger ausgeprägt. Die Deformation des *p*-überbrückten Kerns übertrifft diejenige im [2.2] Metaparacyclophan; die Brückenkopf-atome (C₁₁, C₁₄) und die anhaftenden Methylen-Kohlenstoffatome (C₁, C₁₀) sind um 0,235 bzw. 1,11 Å aus der Ebene der übrigen *p*-Phenyl-Kohlenstoffatome versetzt, die betreffenden Winkel betragen

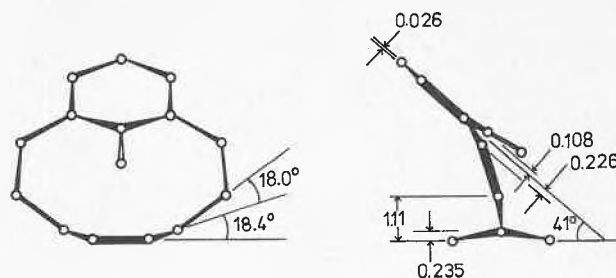


Abb. 6. Bindungswinkel und -abstände (in Å) im [2.2] Metaparacyclophan-1,9-dien-Molekül (nach²²)

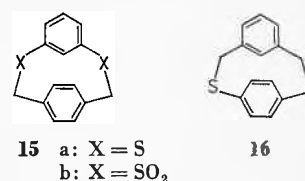
18,4 bzw. 18° (vgl. Abb. 6) gegenüber **14** und 14° beim [2.2] Metaparacyclophan⁹ sowie 14 (**13**) und 15° bei [2.2] Paracyclophan-1,9-dien (**14**)²³.

In Tabelle 4 sind die jeweiligen Abweichungen der Benzolkerne von der Planarität für die bisher untersuchten [2.2] Cyclophane einander gegenübergestellt.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **9** findet man überraschenderweise nur ein Singulett (τ 3,19) für die *p*-Phenylprotonen²⁴. Das intraannuläre Proton absorbiert als breites Singulett bei τ 5,71²⁵. Eine Diskussion der konformativen Verhältnisse beim gelösten [2.2] Metaparacyclophan-1,9-dien steht noch aus. Obwohl die UV-Banden von **9** sehr intensiv sind, liegen die Maxima bei kürzeren Wellenlängen als jene von [2.2] Paracyclophan-1,9-dien (**14**)²⁶ und 8,16-Dimethyl [2.2] metacyclophan-1,9-dien²⁷.

2.3. Heterozyklische [2.2] Metaparacyclophane

Die Dithia [2.2] metaparacyclophane **15** und **16** sind die einzigen bisher bekannten Vertreter der heterozyklischen Reihe^{14, 28}.



Die Auswertung der temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren des 2,9-Dithia [2.2] metaparacyclophans (**15a**) ergab folgenden Befund: Wurden der Berechnung die Methylenprotonen-Resonanzen zugrunde gelegt, so erhielt man für ΔG_C^\ddagger 14,7 kcal/Mol¹⁴; dieser Wert wurde von SATO *et al.*²⁸ bestens bestätigt (14,8 kcal/Mol). Ausgehend von der *p*-Phenylprotonen-Koaleszenz von **15a** gelangt man zu einem übereinstimmenden ΔG_C^\ddagger -Wert: 14,9 kcal/Mol¹⁴. Nach Untersuchungen von AKABORI, SHIOMI und SATO²⁸ weist auch die Disulfon-Verbindung **15b** ein temperaturabhängiges ¹H-NMR-Spektrum auf. Bemerkenswerterweise werden für ΔG_C^\ddagger hier höhere Werte, nämlich 20,0 kcal/Mol (bezogen auf die *p*-Phenylprotonen-Koaleszenz) bzw. 20,1 kcal/Mol (ermittelt aus der Methylen-Absorption), gefunden. Der Unterschied der Ringinversionsbarrieren wird von SATO

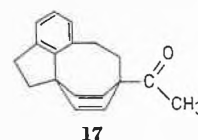
et al. hauptsächlich auf die durch die Sulfongruppen bedingte größere Raumerfüllung und Versteifung zurückgeführt. Außer diesen Einflüssen könnte zur Erklärung jedoch auch die interessante Möglichkeit einer Inversion am zweibindigen Sulfid-Schwefel²⁹ («Inversion einsamer Elektronenpaare») in **15a** herangezogen werden, die beim Sulfon **15b** kaum zu erwarten ist³⁰. Ein ähnliches Ansteigen der Ringinversionsschwellen beim Übergang vom Sulfid zum entsprechenden Sulfon wurde auch im 8H.10H-Tribenzo [c. ef. h] [1] thiecin-System beobachtet³¹. Der Vergleich weiterer Systeme mit Sulfid-Sulfon-Gruppierung würde das noch weitgehend ungelöste Problem der Inversion am zweibindigen Schwefelatom einer Lösung näher bringen.

3. Molekülgeometrie und chemische Eigenschaften

3.1. Transannularer Ringschluß

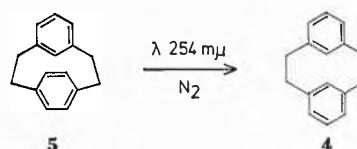
Bei der Acetylierung von [2.2]Metaparacyclophan (**5**) mit Acetylchlorid/ AlCl_3 in Methylenchlorid bei -25° erhielten HEFELFINGER und CRAM¹⁶ neben der Acetylverbindung **8a** (20% Ausbeute) in 37% Ausbeute ein Produkt vom Schmp. 87 bis 88,6°, dem sie auf Grund von IR-, UV- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten die transannular verknüpfte Struktur **17** zuordneten. Im Einklang mit dieser

Zuordnung liefert die Permanganat-Oxidation von **17** Benzol-1,2,3-tricarbonsäure.



3.2. Isomerisierung durch Skelettlagerung

DELTON, GILMAN und CRAM³² entdeckten kürzlich zwei interessante Reaktionen des [2.2]Metaparacyclophans. Nach 4stündiger Bestrahlung einer Cyclohexanlösung von **5** isolierten sie 42% [2.2]Metacyclophan neben 50% Ausgangsmaterial.



(-)-12-Methyl[2.2]metaparacyclophan (**18**) lieferte bei analoger 8stündiger Bestrahlung ein Gemisch von Methyl[2.2]metacyclophanen **19** neben 27% weitgehend racemisiertem Ausgangsprodukt. Wurde **5** in Methanol

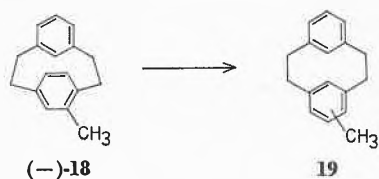
Tabelle 4. Abweichung der Benzolkerne von der Planarität [in Å]

Nr.			Zitat
4	a: 0,143 b: 0,042	—	11
5	a, c*	d, e*	9
6	—	d, e: 0,168 (bei 291°K)	10
9	a: 0,108 b: 0,026	—	22
14	—	d, e: 0,166 bzw. 0,178	23

* Noch nicht bekannt.

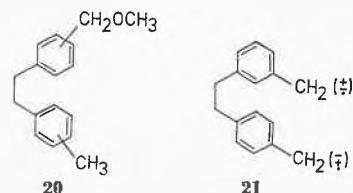
- ¹⁹ R. C. HELGESON und D. J. CRAM, *J. Amer. Chem. Soc.* **88** (1966) 509.
²⁰ R. FLAMMANG, H. P. FIGEYS und R. H. MARTIN, *Tetrahedron* **24** (1968) 1171.
²¹ D. J. CRAM und R. H. BAUER, *J. Amer. Chem. Soc.* **81** (1959) 5971.
²² A. W. HANSON, *Acta Crystallogr. B* **27** (1971) 197.
²³ C. L. COULTER und K. N. TRUEBLOOD, *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 667.
²⁴ V. BOEKELHEIDE und P. H. ANDERSON, *Tetrahedron Letters* **1970**, 1207.
²⁵ T. HYLTON und V. BOEKELHEIDE, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** (1968) 6887.
²⁶ K. C. DEWHIRST und D. J. CRAM, *J. Amer. Chem. Soc.* **80** (1958) 3115.
²⁷ H. - R. BLATTMANN, Dissertation, Zürich 1967, zit. in ²⁵.
²⁸ S. AKABORI, K. SHIOMI und T. SATO, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44** (1971) 1346.
²⁹ Während über die Inversion des dreibindigen Schwefels eine Reihe von Beobachtungen vorliegt [vgl. z. B. A. RAUK, L. C. ALLEN und K. MISLOW, *Angew. Chem.* **82** (1970) 453], ist diejenige des zweibindigen Schwefels vergleichsweise selten erörtert worden; vgl. hierzu z. B. H. KESSLER, *Angew. Chem.* **82** (1970) 237, dort weitere Literaturhinweise. Zur Inversion am zweibindigen Sauerstoff: A. J. GORDON und J. P. GALLAGHER, *Tetrahedron Letters* **1970**, 2541.
³⁰ F. VÖGTLE und P. NEUMANN, unveröffentlicht.
³¹ F. VÖGTLE und L. SCHUNDER, *Liebigs Ann. Chem.* **721** (1969) 129.
³² M. H. DELTON, R. E. GILMAN und D. J. CRAM, *J. Amer. Chem. Soc.* **93** (1971) 2329.

statt in Cyclohexan unter sonst gleichen Bedingungen bestrahlt, so wurden 46% [2.2] Metacyclophan neben 25% eines offenkettigen Äthers **20** gefunden.



Die Autoren schließen daraus im Einklang mit Befunden in der [2.2] Paracyclophan-Reihe auf einen Mechanismus, der mit einer photolytischen Spaltung einer CH_2-CH_2 -Bindung beginnt. In der resultierenden Zwi-

schensstufe des Typs **21** ist ein Umklappen bzw. eine Drehung der beiden Benzolkerne denkbar. Von der Stufe **21** aus kann entweder der mittelgliedrige Ring wieder geschlossen bzw. das beobachtete Methanolyse-Produkt gebildet werden. Bei der Rekombination der benzyli-schen Kohlenstoffatome ist aber offenbar auch Ringkon-traktion zum weniger gespannten [2.2] Metacyclophan möglich, eventuell über Benzvalen- oder Prisman-Zwi-schenstufen³².



Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen. Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen)

Oxidative Cleavage of Aromatic Azines with Periodic Acid; MO Model for the Reaction Intermediate*

Summary

Cleavage of benzalazine (and other azines) with periodic acid may initially involve, as a single step, the addition of IO_4^- (or its hydrate) across the conjugated azine system, to give an iodate I(V) complex; this view is supported from MO symmetry rules.

It was recently shown¹ that aromatic or heterocyclic azines when treated with periodic acid at room temperature caused brisk evolution of nitrogen; extraction of the reaction mixture gave the parent aldehyde (or ketone) in over 95 per cent yield, indicating that the oxidative cleavage was complete.

The formation of nitrogen may arise through collapse of an association complex initially formed between periodate anion and a resonance structure of the azine, for example, benzalazine (1,4-diphenyl-2,3-diazabuta-1,3-diene). The structure of the complex and the pathway of formation of nitrogen are shown in Fig. 1.¹

Examination of the association complex (Fig. 1) showed that the azine had already suffered a two-electron oxidation (formation of two bonds), and the question was whether to depict a transition complex with iodine(VII) or with iodine(V). Our statement¹ that the formation of a complex (Fig. 1) is a symmetry-allowed reaction, as predicted from MO symmetry rules, was based on the assumption that iodate ion I(V) should be depicted. However, the e. s. r. evidence¹ regarding the action of both oxidants (H_5IO_6 and HIO_3) on azines, particularly a low-field peak at 1.864 kG due to a binuclear, triplet-state species that is observed only for periodic acid, made it difficult to conceive the existence of a dimer species

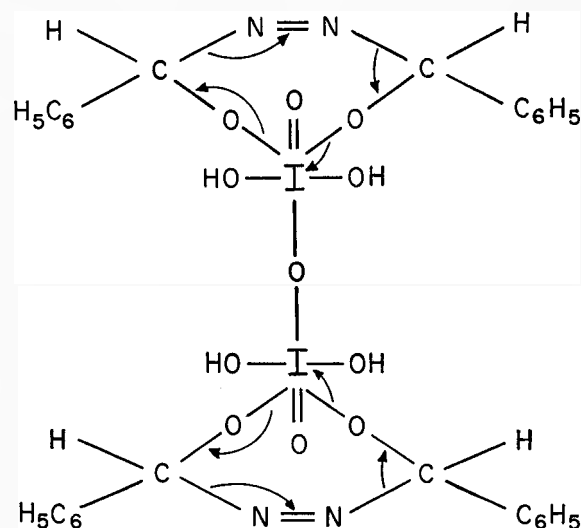


Fig. 1. Proposed structure of the association complex between periodate anion and a resonance structure of benzalazine

for the iodic acid (or its ion) in solution. Moreover, the ability of an anion of periodic acid (but not iodic acid) to dimerize in aqueous solution has been reported² and confirmed by the laser-Raman spectra.¹ Consequently, the formation of such a complex may involve, as a *single step*, the addition of IO_4^- (or its hydrate) across the

* Received November 30, 1971. Part IX of the series, Periodic acid, a novel oxidant. Part VIII: A. J. FATIADI and R. SCHAFFER, *Experientia* 27 (1971) 1139.