

laubt“, daß eine Spin-Bahn-Kopplungskomponente geeigneter Symmetrie ( $b_1$  in  $D_2$ ) existiert, die Spinumkehr gestattet.

Der Kompressionsweg  $S_a$  ist für nichtchelatisierte Komplexe ebenfalls „erlaubt“: Bei leichter Verzerrung des tetraedrischen Triplett-Komplexes nach  $D_{2d}^2$  wird der  $^3E$ -Zustand mit den ungepaarten Elektronen in  $b_2$  und  $e$  stabilisiert. Induktion der Einelektronen-Korrespondenz zwischen  $b_2$ - und  $e$ -Orbitalen setzt eine Symmetriestörung des Typs  $e$  voraus. Der Elektronenübergang aus  $d_{xy}$  in eines der entarteten  $e$ -Orbitale ( $d_{xz}$  oder  $d_{yz}$ ) kann durch Ladungsrotation um  $x$  oder  $y$  (ebenfalls vom Symmetriotyp  $e$ ) induziert werden, wobei die  $x$ - oder die  $y$ -Spinkomponente des Triplett<sup>[21]</sup> gelöscht wird und der planare Singulett-Komplex entsteht.

Eingegangen am 12. März 1981 [Z 39]  
Das vollständige Manuskript dieser Zeitschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 622-634

- [1] G. N. LaMar, W. de W. Horrocks, R. H. Holm: *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic Press, New York 1973.  
[2] R. H. Holm in L. M. Jackman, F. A. Cotton: *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York 1975, S. 317.  
[20] b) J. Katriel, E. A. Halevi, *Theor. Chim. Acta* 40 (1975) 1; c) E. A. Halevi, *Angew. Chem.* 88 (1976) 664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 593.  
[21] E. A. Halevi, C. Trindle, *Isr. J. Chem.* 16 (1977) 283.  
[22] a) P. Murray-Rust, H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. B* 34 (1978) 1787.

## Phane des 1,5- und 1,7-Dihydro-*s*-indacens\*\*

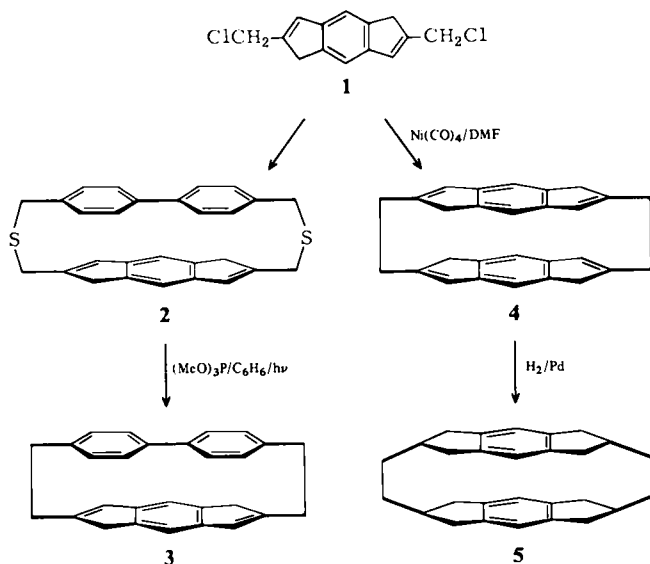
Von Peter Bickert, Virgil Boekelheide und Klaus Hafner\*

Grenzorbitalbetrachtungen lassen für eine sandwichartige Näherung zweier cyclischer  $4n\pi$ -Systeme eine stabilisierende und für solche zweier  $(4n+2)\pi$ -Systeme eine destabilisierende Wechselwirkung erwarten<sup>[1]</sup>. Für eine experimentelle Überprüfung dieser Voraussage kommt antiaromatischen und nicht-benzoiden aromatischen Phanen als Modellverbindungen besonderes Interesse zu.

Bei Versuchen zur Synthese von [2.2](2,6)-*s*-Indacenophan erhielten wir unter anderem das Tetrahydro-*s*-indacenophan 4 mit einer in der Phane-Chemie bisher nicht angewendeten Cyclisierungsmethode.

Die dafür benötigten 2,6-disubstituierten Dihydro-*s*-indacene sind in einfacher Weise aus 2,5-Bis(brommethyl)terephthalsäuredimethylester<sup>[2]</sup> zugänglich. Einstufige Reaktion mit Malonsäurediethylester in Gegenwart von Natriumethanolat im Überschuß führt zu 85% des 1,5-Dioxo-1,2,3,5,6,7-hexahydro-*s*-indacen-2,6-dicarbonsäurediethylesters (Fp = 158–161 °C (Zers.)), der bei Reduktion mit  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ /Eisessig und anschließender Wasserabspaltung mit  $\text{TsOH}/\text{CHCl}_3$  den 1,5-Dihydro-*s*-indacen-2,6-dicarbonsäurediethylester<sup>[3a]</sup> als stabile, farblose, im langwelligen UV intensiv fluoreszierende Nadeln (Fp = 186–187 °C) ergibt. Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid zum luftempfindlichen 1,5-Dihydro-*s*-indacen-2,6-dimethanol (Fp = 197–199 °C (Zers.))<sup>[3b]</sup> und dessen Umsetzung mit  $\text{SOCl}_2$  liefern eine Mischung aus 2,6-Bis(chlormethyl)-1,5-dihydro-*s*-indacen 1 und dessen 1,7-Dihydro-Isomer

(Fp = 137–140 °C (Zers.)). Die Gesamtausbeute der Reaktionsfolge beträgt 50% (ausgehend vom Bis- $\beta$ -ketoester).



1 läßt sich nach dem Verdünnungsprinzip mit 4,4'-Biphenyldimethanthiol zum Dithia[3](4,4')biphenylo-[3](2,6)dihydro-*s*-indacenophan 2 (farblose Kristalle, Zers. > 250 °C)<sup>[3c]</sup> umsetzen, dessen Entschwefelung durch Bestrahlung in Trimethylphosphit/Benzol 33% des [2.2]Phans 3 (farblose Kristalle, Zers. > 250 °C)<sup>[3d]</sup> ergibt.

Diese Standardmethode zur Synthese von Phanen versagt im Falle des Tetrahydro-*s*-indacenophans 4. Die Umwandlung von 1 in 4 gelang jedoch mit der von Corey et al.<sup>[4]</sup> zur Synthese von Makrocyclen eingeführten Koppelung von Allylhalogeniden mit Tetracarbonylnickel in Dimethylformamid: wir erhielten so 10% des Phans 4 (Gemisch der Doppelbindungsisomere) als thermisch sowie gegenüber Luftsauerstoff labile, farblose Kristalle (Zers. > 100 °C)<sup>[3e]</sup>. 4 läßt sich katalytisch zum neuartig verbückten „Cyclophan“ 5 (farblose Kristalle, Fp = 204–206 °C (Zers.))<sup>[3f]</sup> hydrieren.

Der zur Synthese von 1 verwendete 1,5-Dioxohexahydro-*s*-indacen-2,6-dicarbonsäureester eignet sich zugleich für eine den bekannten Verfahren<sup>[5]</sup> überlegene, rationelle Herstellung des 1,5- und 1,7-Dihydro-*s*-indacens: Decarboxylierung des Bis- $\beta$ -ketoesters mit  $\text{TsOH}$ /Eisessig führt zum Tetrahydro-*s*-indacen-1,5-dion (Fp = 230–231 °C)<sup>[3g]</sup>, Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  zum 1,2,3,5,6,7-Hexahydro-*s*-indacen-1,5-diol und schließlich Wasserabspaltung mit  $\text{TsOH}$  in  $\text{CHCl}_3$ /Tetrahydrofuran zum 1,5- und 1,7-Dihydro-*s*-indacen (Gesamtausbeute 56%).

Eingegangen am 3. Dezember 1981 [Z 47]

[\*] Prof. Dr. K. Hafner, P. Bickert  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt  
Prof. Dr. V. Boekelheide  
Department of Chemistry, University of Oregon  
Eugene, Oregon 97403 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der National Science Foundation unterstützt.

- [1] A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978, S. 170 ff.  
[2] R. Gray, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2128.  
[3] a)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.72 (s, 2H), 7.62 (s, 2H), 4.31 (q, 4H), 3.70 (s, 4H), 1.36 (t, 6H); UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 331 nm ( $\lg \epsilon$  = 4.58), 347 (4.55); IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  = 1680  $\text{cm}^{-1}$ ; b)  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 7.36 (s, 2H), 6.68 (s, 2H), 5.95 (t, 2H), 4.37 (d, 4H), 3.30 (s, 4H); c)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.68–6.97 (m, 10H), 6.62 (s, 1H), 6.05 (s, 1H), 4.08–2.68 (m, 12H); d)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.64–6.55 (m, 10H), 5.95 (s, 2H), 3.76–2.29 (m, 2H); e)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.38–6.86 (m, 4H), 6.48 (br s, 4H), 5.30–4.86 (m, 4H), 4.18–2.54 (m, 12H); MS:  $m/z$  360.1868; f)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.01 (s, 4H), 3.23–1.44 (m, 28H); MS:  $m/z$  368.2484; g)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.82 (s, 2H), 3.31–3.11 (m, 4H), 2.90–2.67 (m, 4H); IR (KBr):  $\nu(\text{C}=\text{O})$  = 1710  $\text{cm}^{-1}$ .  
[4] E. J. Corey, E. K. W. Wat, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 2757.  
[5] K. Hafner, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 165; E. Sturm, Dissertation, Universität München 1964; L. Trogen, U. Edlund, *Acta Chem. Scand. B* 33 (1979) 109.