

Synthese und Eigenschaften von 5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetraphenylcalicen

Von Prof. Dr. H. Prinzbach^[1] und Dipl.-Chem. U. Fischer

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Analog zur Darstellung von 1,2,3,4-Dibenzo-5,6-dimethylcalicen (1)^[2] haben wir über die Dihydroverbindung (2) das 5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetraphenylcalicen (4) als ein weiteres stabiles Derivat^[3] des offenbar unstabilen und noch nicht rein dargestellten Grundsystems synthetisiert.

Tetraphenylcyclopentadienyl-lithium (32,4 mMol) ergibt mit Dimethylcyclopropenium-fluoroborat (37,0 mMol) die Dihydroverbindung (2) mit 40% Ausbeute (in THF bei 0°C unter N₂).

Die Struktur (2) ist u.a. durch das IR-Spektrum ($\bar{\nu}_{C=C}$ bei 1945 und 1876 cm⁻¹) und das NMR-Spektrum (CCl₄) [2,5–3,1 τ (20 H, M); 5,94 τ (1H, D; J = 5,5 Hz); 8,5 τ (1H, D; J = 5,5 Hz); 8,59 τ (6H, S)] gesichert.

Die Hydridablösung aus (2) mit Triphenylmethylfluoroborat (CHCl₃, 20 °C, 15 min, 75–80% Ausbeute) verläuft unter gleichzeitiger Isomerisierung^[5] zu (3). Das Salz (3) ($X^{\ominus} = BF_4^{\ominus}$) bildet zitronengelbe Kristalle, Fp 202–206 °C; λ_{max} CF₃COOH = 418 mμ (ε = 17200); 328 (7900); NMR-Spektrum in CF₃COOH: 2,25–2,9 τ (20 H, M); 4,31 τ (1 H, S); 7,76 τ (6 H, S). In CF₃COOD wird H-5 des Fluoroborats (3) innerhalb weniger Minuten gegen D ausgetauscht; dagegen zeigt das CH₃-Signal selbst nach mehrtägigem Stehen in einem 80% (v/v) Gemisch CF₃COOD/D₂O keine Änderung seiner relativen Intensität. Im Einklang damit setzt Triäthylamin in CHCl₃ oder wässriger NaHCO₃-Lösung aus (3) selektiv das Calicen (4) frei (Ausbeute 65%). Das isomere Triafulven (5) wird nicht oder in nicht nachweisbarer Menge gebildet.

Aus Benzol/Cyclohexan (O₂-frei) kristallisiert (4) in feinen gelben Nadeln (Fp = 234,5–236 °C). Im IR-Spektrum findet man neben der Bande der endocyclischen Cyclopropen-C=C-Bindung bei 1852 cm⁻¹ weitere sehr intensive C=C-Banden bei 1600, 1543 und 1499 cm⁻¹. Das NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigt ein breites Multiplett (2,45–2,8 τ) und ein Singulett (2,9 τ) von jeweils 10 Phenylprotonen sowie ein Singulett (8,29 τ) der beiden Methylgruppen. In C₆D₆ erscheint das CH₃-Signal bei beträchtlich höherer Feldstärke (8,84 τ); die Phenylprotonen geben hier zwei deutlich unterscheidbare komplexe Multipletts (2,3–2,6 τ; 2,6–3,0 τ; Flächenverhältnis 8:12). Die im Vergleich mit τ_{CH₃} in (1) bemerkenswerte diamagnetische Verschiebung des CH₃-Signals für (4) weist möglicherweise auf einen beträchtlichen Anisotropie-Effekt der Phenylreste hin. Im Massenspektrum^[4] ist die stärkste Spitze die des Molekülions bei m/e = 434.

Das wenig strukturierte UV-Spektrum von (4) wird durch Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität nur wenig beeinflusst: λ_{max} (Acetonitril) = 334 mμ (ε = 26500); 300 (26200); 237 (15800); λ_{max} (Cyclohexan) = 336 mμ (ε = 23800); 298 (26000). Wie im Falle des vinylogen 7,8,9,10-Tetraphenylsquinquivalens^[6] erfolgt in CF₃COOH der elektrophile Angriff des Protons ausschließlich in 1-Stellung zu (3), $X^{\ominus} = CF_3COO^{\ominus}$ (NMR-Analyse).

Das Calicen-Derivat (4) ist thermisch recht stabil, reagiert aber – wie auch (1)^[7] – rasch mit Sauerstoff zum Allenketon (6), dessen Struktur u.a. durch UV-, IR-, NMR- und Massen-Spektrum gesichert ist: λ_{max} (CH₃CN) = 420 mμ (ε = 2000); 308 (S, 14200); 258 (S, 34800); 246 (37200); $\nu_{C=C}$ bei 1927 cm⁻¹; $\nu_{C=O}$ bei 1684 cm⁻¹; 2,6–3,1 τ (M); 7,84 τ (S) und 8,11 τ (S) (CCl₄; Flächenverhältnis 20:3:3). Die stärksten Spalten des Massenspektrums^[4] sind die von M⁺ (m/e = 450); (6) – Tolan (272) und Tolan (178).

Eingegangen am 21. April 1966 [Z 211]

[1] Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Lausanne, 3, Place du Château.

[2] H. Prinzbach u. U. Fischer, Angew. Chem. 77, 621 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 598 (1965).

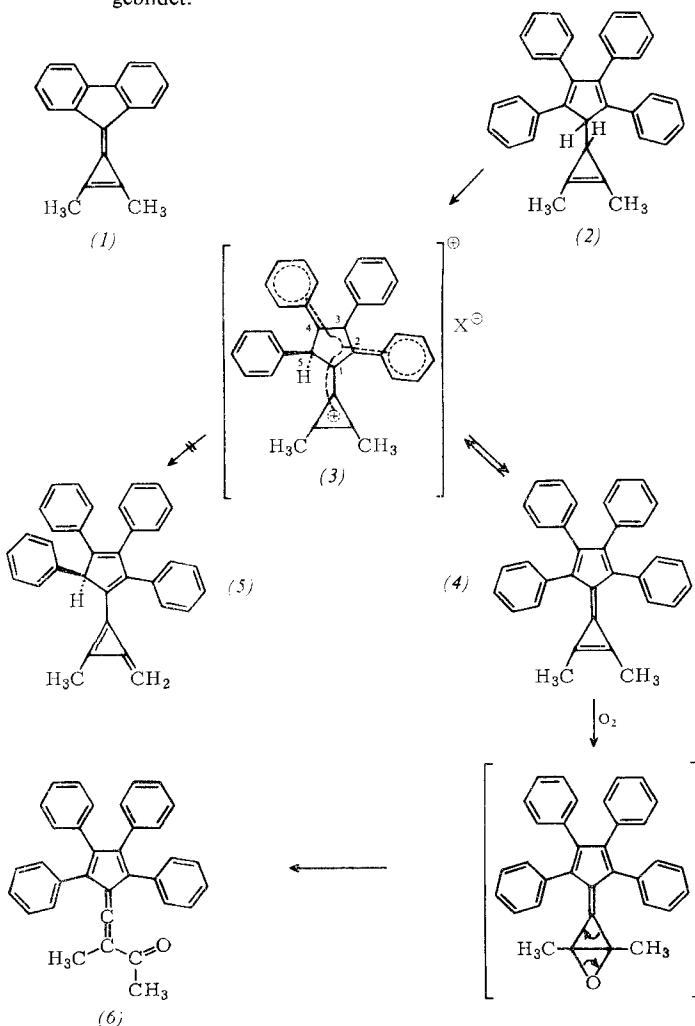
[3] A. S. Kende u. P. T. Izzo, J. Amer. chem. Soc. 87, 4162 (1965); W. M. Jones u. R. S. Pyron, ibid. 87, 1608 (1965); M. Ueno, I. Murata u. Y. Kitahara, Tetrahedron Letters 1965, 2967; E. D. Bergmann u. I. Agranat, Chem. Commun. 21, 512 (1965).

[4] Die massenspektrometrischen Messungen verdanken wir Herrn Dr. H. Achenbach, Universität Freiburg.

[5] H. Prinzbach, D. Seip u. U. Fischer, Angew. Chem. 77, 258 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 242 (1965).

[6] H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe u. W. Faisst, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[7] H. Prinzbach u. U. Fischer, Chimia 20, 156 (1966).

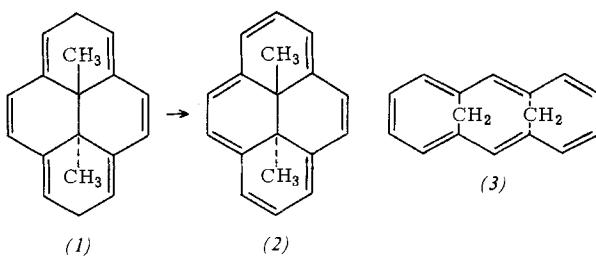


Versuche zur Synthese von anti-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulen

Von Prof. Dr. E. Vogel, Dr. M. Biskup, cand. chem. A. Vogel, cand. chem. U. Haberland und Dipl.-Chem. J. Eimer

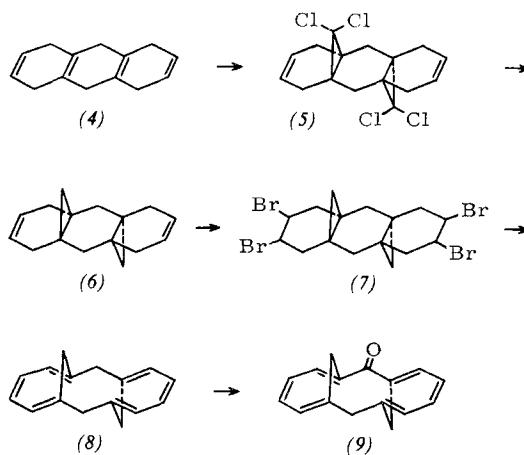
Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Trans-15,16-Dimethyl-2,7,15,16-tetrahydropyren (1) lässt sich leicht zum trans-15,16-Dimethyl-15,16-dihydropyren (2), einem [14]Annulen mit aromatischen Eigenschaften, dehydrieren^[1]. Während (2) einen nahezu ebenen C₁₄-Perimeter hat, ist beim analogen anti-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulen (3) eine Enebnung des äußeren C₁₄-Gerüsts nur um den Preis erheblicher Bindungswinkel-Deformationen, hauptsächlich an den C–CH₂–C-Winkeln, zu erreichen. Die Verbindung (3) wäre daher möglicherweise ein olefinisches Pendant zu (2).



Im folgenden beschreiben wir die Synthese des (1) entsprechenden anti-1,6;8,13-Bismethano-7,14-dihydro-[14]annulens (8) sowie einige seiner Umwandlungen.

Als Ausgangsverbindung diente 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracen (4)^[2], für dessen Darstellung durch die Reduktion von 9,10-Dihydroanthracen mit Lithium in Methylamin ein

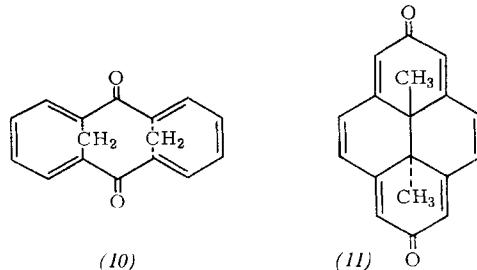


ergiebiger Weg erschlossen wurde^[3]. Die Cyclopropanierung von (4) mit Dichlorcarben^[4], erzeugt durch thermische Zersetzung von Natriumtrichloracetat in 1,2-Dimethoxyäthan^[5], liefert bei einem Molverhältnis der Komponenten von 1:4 hauptsächlich das Bisaddukt (5) (40%), $F_p = 262\text{--}263\text{ }^\circ\text{C}$; NMR-Spektrum: schwach aufgespaltenes Singulett bei $\tau = 4,6$, Multiplett bei $\tau = 7,65$ und scharfes Singulett bei $\tau = 7,75$ (Protonenverhältnis 4:12). Für die Carbenaddition in anti-Stellung spricht der Befund, daß in den NMR-Spektren von (5) und denen seiner Folgeprodukte (6) und (8) die Resonanzen der vier mittleren CH_2 -Protonen jeweils als Singulett erscheinen (Vorliegen eines Symmetriezentrums)^[6]. Die Verbindung (5) läßt sich mit Lithium und tert.-Butanol in Tetrahydrofuran^[7] in (6) (90%), $F_p = 29\text{ }^\circ\text{C}$, umwandeln, das bei $-75\text{ }^\circ\text{C}$ in Methylenchlorid zwei Mol Brom unter Bildung von (7) (84%), $F_p = 129\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.) (wahrscheinlich ein Isomerengemisch), aufnimmt. Wird das Tetra bromid mit methanolischer KOH behandelt, so erhält man unter Abspaltung von vier Mol HBr und Öffnung beider Dreiringe unmittelbar (8) (50--55%), $F_p = 147\text{--}148\text{ }^\circ\text{C}$. Die Struktur des Kohlenwasserstoffs leitet sich aus dem NMR-Spektrum ab; es besteht aus einem AA'XX'-System bei $\tau_A \approx 3,6$ und $\tau_X \approx 4,0$, einem breiten Singulett bei $\tau = 6,6$ sowie einem AB-System bei $\tau_A = 7,27$ und $\tau_B = 8,54$ ($J = 11,5\text{ Hz}$) (8:4:4). Das UV-Spektrum besitzt Maxima bei $\lambda = 221\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 41500$) und $258\text{ m}\mu$ (8400) in Cyclohexan.

In auffallendem Gegensatz zur leichten Dehydrierung von (1) verliefen Versuche, (8) durch Edelmetall-Dehydrierungskatalysatoren oder mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzoquinon in (3) überzuführen, ergebnislos. Selendioxid in Dioxan/Wasser oxidiert (8) an den allylischen CH_2 -Gruppen im peripheren Ring, wobei ein Gemisch anfällt, das im wesentlichen aus je einer Monohydroxy-, Monoketo- und Keto hydroxy-Verbindung besteht. Das farblose Monoketon, $F_p = 165\text{--}166\text{ }^\circ\text{C}$ (UV-Spektrum: Maxima bei 213 ($\epsilon = 30500$), 217 (31000) und $268\text{ m}\mu$ (11900) sowie eine Schulter bei $315\text{ m}\mu$ (4500) in Cyclohexan), zeigt im NMR-Spektrum zwei komplexe Signalgruppen bei $\tau = 3,2$ und $\tau = 3,7$, ein breites Singulett bei $\tau = 6,4$ sowie ein AB-System bei $\tau_A =$

7,26 und $\tau_B = 8,55$ mit $J = 12,5\text{ Hz}$ (6:2:2:4) und ist damit als (9) ausgewiesen. Diese Verbindung, die ein potentielles Hydroxylderivat des [14]Annulens (3) ist, ergibt mit Kaliumtert.-butylat in Dimethylsulfoxid oder Tetrahydrofuran intensiv rotviolette Lösungen, die noch untersucht werden.

Die weitere Oxidation der aus (8) erhaltenen Keto hydroxy-Verbindung mit Chromtrioxid in Pyridin führt zu einer Diketo-Verbindung, $F_p = 299\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ (UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} = 252$ ($\epsilon = 25500$) und $292\text{ m}\mu$ (9200) in Dioxan), der aufgrund ihres NMR-Spektrums, in dem lediglich ein AA'BB'-System, zentriert bei $\tau = 3,05$ und ein AB-System bei $\tau_A = 6,87$ und $\tau_B = 8,43$ ($J = 13,5\text{ Hz}$) (8:4) erscheinen, die Struktur (10) zukommen muß. Da (10) farblos ist und, soweit bis-



her festgestellt, kein ausgeprägtes Oxidationsvermögen aufweist, kann es im Unterschied zu dem gelben trans-15,16-Dimethyl-2,7,15,16-tetrahydro-2,7-diketopyren (11)^[8] nicht als Chinon angesprochen werden. Die wesentliche Ursache für diese Diskrepanz zwischen (11) und (10) ist zweifellos in der in (10) vorhandenen sterischen Konjugationsbehinderung zu suchen.

Eingegangen am 16. Mai 1966 [Z 236]

[1] V. Boekelheide u. J. B. Phillips, Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 550 (1964).

[2] J. Runge, Z. Chem. 2, 374 (1962); A. J. Birch, P. Fitton, D. C. C. Smith, D. E. Steere u. A. R. Stelfox, J. chem. Soc. (London) 1963, 2209.

[3] Die Reduktion von 9,10-Dihydroanthracen zu (4) wurde inzwischen auch von Prof. R. G. Harvey, University of Chicago, untersucht (persönliche Mitteilung).

[4] Die Reaktion von (4) mit Methylenjodid und einem Zink-Kupfer-Paar nach Simmons-Smith (Molverhältnis 1:3) ergibt ein komplexes Gemisch von Cyclopropanierungsprodukten, aus dem das Monoaddukt, 1,4,5,8,9,10-Hexahydro-4a,9a-methanoanthracen (25%), $F_p = 55\text{--}56\text{ }^\circ\text{C}$, isoliert werden kann.

[5] W. M. Wagner, H. Kloosterziel u. S. van der Ven, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 80, 740 (1961).

[6] Das Dipolmoment von (5) ist kleiner als 0,3 D.

[7] P. Bruck, D. Thompson u. S. Winstein, Chem. and Ind. 1960, 405.

[8] V. Boekelheide u. J. B. Phillips, J. Amer. chem. Soc. 85, 1545 (1963); F. Gerson, E. Heilbronner u. V. Boekelheide, Helv. chim. Acta 47, 1123 (1964).

Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2,4,7-trien, ein acider alicyclischer Kohlenwasserstoff

Von Dr. W. Grimme, Dipl.-Chem. M. Kaufhold, cand. chem. U. Dettmeier und Prof. Dr. E. Vogel

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Die Existenz und aromatische Natur der neutralen bzw. positiv geladenen 10- π -Elektronensysteme 1,6-Methanocyclo decapentaen (1)^[1] sowie Bicyclo[5.4.1]dodecapentaenyl Kation (2)^[2] gaben den Anstoß, die Synthese des Bicyclo[4.3.1]decatetraenyl-Anions (11)^[3], des negativ geladenen Analogons von (1) und (2), zu versuchen. Ist das Anion beständig, so sollte es aus dem Kohlenwasserstoff Tricyclo[4.3.1.0^{1,6}]deca-2,4,7-trien (9), der als Stabilisierungsprodukt von 1,6-Methano-1,3,5,7-cyclononatetraen (10) anzusehen ist, durch Einwirkung ausreichend starker Basen erhältlich sein.