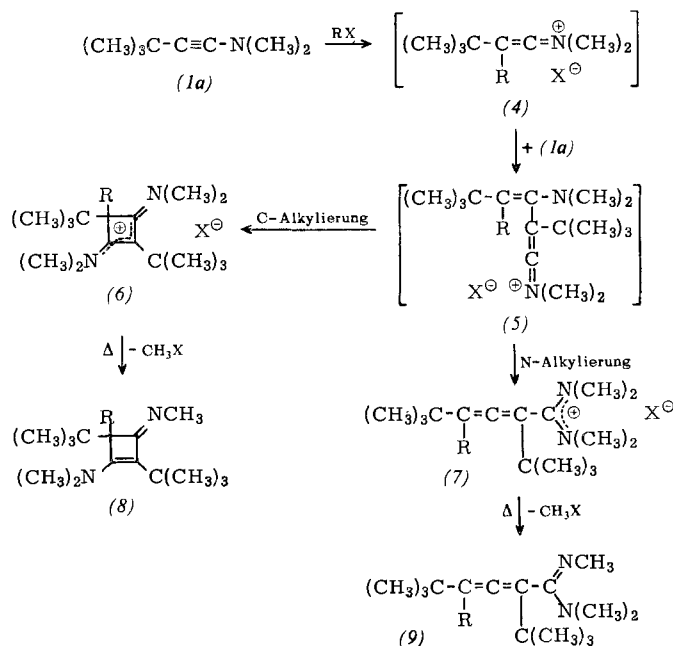


aus dem „Cyclobutancyanin“ (6), R = CH₃, und zu 65% aus dem Allenaminidiniumsalz (7) besteht. Diese Verbindungen lassen sich durch Umkristallisieren aus Aceton trennen. Bei der Destillation spalten beide Salze Methylbromid ab, und man erhält aus (6) bei 250 °C/0,2 Torr mit 80% Ausbeute das Iminocyclobutenylamin (8), während (7) bei 225 °C/0,2 Torr mit 94% Ausbeute das Allencarboxamidin (9) ergibt.



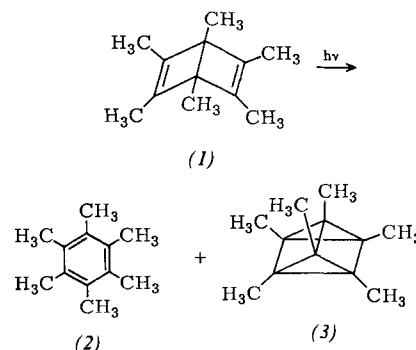
[1] XIV. Mitteilung über heterosubstituierte Acetylene. – XIII. Mitteilung: R. Fuks, R. Buijle u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 78, 594 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 585 (1966).

[2] Den Herren M. Reinstein und W. Renaerts danken wir für experimentelle Mitarbeit.

Synthese von Hexamethylprisman

Von W. Schäfer, R. Criegee, R. Askani und H. Grüner[*]

Bestrahlt man eine Lösung von 80 g Hexamethyl-Dewar-Benzol (1) in 450 ml wasserfreiem Äther 170 Std. bei ca. 3 °C mit UV-Licht der Wellenlänge 254 mμ (Niederdrucktauchlampe der Fa. Hanau, Typ PL 368-NK 6/20; 33 W), so



erhält man ein Gemisch von Hexamethylbenzol (2) (Ausbeute 11 g = 14%) und Hexamethylprisman (3) (Ausbeute 4 g = 5%). 80% (1) werden unverändert zurückerhalten.

	R	X [⊖]	Kp [°C/Torr] oder Fp [°C]	NMR [b]					IR λ _{max} [μ]	UV [d] λ _{max} [mμ]	ε
				—CH	—C—CH ₃	—C(CH ₃) ₃ [c]	—N(CH ₃) ₂	=N—CH ₃			
(6)	CH ₃	Br [⊖]	251–252		8,42	8,63 8,87	6,63		C≡C 5,91 C≡N 6,35	220 293	5800 23700
	H	Cl [⊖]	258	5,70		8,64 8,87	6,63		C≡C 5,91 C≡N 6,35	227 290	5600 22300
	H	BF ₄ [⊖]	219–220	6,04		8,65 8,90	6,74		C≡C 5,90 C≡N 6,32	221 290	7000 24300
(8)	CH ₃		140/12 [a]		8,55	8,73 8,98	7,13	6,82	C=C 5,97 C=N 6,35	277	13000
	H		130/12 [a]	6,64		8,72 8,99	7,13	6,94	C=C 5,97 C=N 6,35	275	11800
(7)	CH ₃	Br [⊖]	237–238		8,18	8,79 8,88	6,55		C=C=C 5,11 C≡N 6,18	242	10200
(9)	CH ₃		67–70/0,2		8,33	8,88 8,98	7,20	6,75	C=C=C 5,20 C=N 6,25	222 (S)	6600

[a] Die angegebenen Temperaturen sind Badtemperaturen. [b] τ-Werte bezogen auf Tetramethylsilan – 10. [c] Von den beiden Werten gilt jeweils der obere für die Gruppe (CH₃)₃C—C≡ oder (CH₃)₃C—C≡[⊖], der untere für die Gruppe (CH₃)₃C—C—R oder (CH₃)₃C—C[⊖]—R. [d] Gemessen in Methanol. S = Schulter.

Bei der Protonierung des Alkynylamins (1a) mit HCl oder HBF₄ entstehen nur die Cyclobutancyanine (6), R = H. Man gibt langsam zu 6 mmol (1a) in 5 ml Dichlormethan bei –5 °C die Lösung von 3 mmol HCl-Gas in 20 ml Dichlormethan. Beim Einengen der Lösung hinterbleibt das Salz (6), R = H, X = Cl, das man aus Alkohol/Äther umkristallisiert. Reinausbeute 44%. Bei 275 °C/0,2 Torr spaltet die Verbindung CH₃Cl ab und liefert mit 90% Ausbeute die Verbindung (8), R = H. Mit HBF₄ statt HCl erhält man aus (1a) das Salz (6), R = H, X = BF₄, mit 59% Ausbeute (umkristallisiert aus Äthanol).

Eingegangen am 7. April 1965

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 364]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. G. Viehe
Dr. R. Buijle
Dr. R. Fuks
Dipl.-Ing. R. Merényi
Dr. J. M. F. Oth
Union Carbide European Research Associates
Brüssel (Belgien)
Rue Gatti de Gamond 95

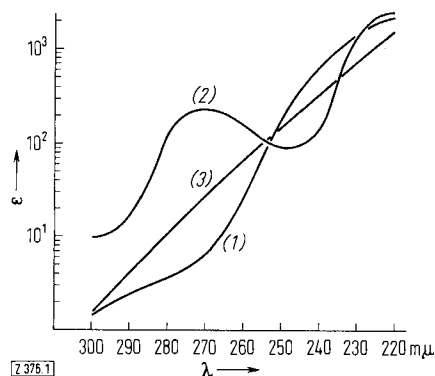
Man destilliert den Äther unter Normaldruck ab, filtriert vom Rückstand die Hauptmenge (8–9 g) des gebildeten (2) ab, destilliert das Filtrat im Wasserstrahlvakuum, wobei man bei Kp = 58–60 °C/18 Torr ein Gemisch von (1) und des auf Grund seiner Kugelgestalt leicht flüchtigen (3) erhält [Destillationsrückstand ca. 1,5 g (2)]. Das bei 12-stündigem Aufbewahren im Kühlschrank erstarrende Gemisch wird auf einer Drucknutsche unter N₂ durch langsames Erwärmen auf Raumtemperatur geschmolzen. Hexamethylprisman (3) verbleibt als Filterkuchen und wird z.B. aus Äthanol umkristallisiert.

Die Bestrahlung einer 1-proz. Ätherlösung von (1) mit einem 100-Watt-Quecksilber-Niederdruckbrenner (Fa. Gräntzel, Karlsruhe) bei 0 °C führt in 3 Std. zu einem Gemisch aus 7% (3), 47% (1) und 45% (2). Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand mit Äthanol (25 ml auf 5 g Gemisch) versetzt. Bei 25 °C und 30 Torr destilliert im Rotationsverdampfer mit dem Alkohol das Hexamethylprisman ab und kristallisiert beim Abkühlen der Vorlage auf –30 °C aus.

Hexamethylprisman bildet farblose Prismen vom Fp = 91 °C. Es ist schlagempfindlich, verpufft beim Reiben im Mörser sowie in der Flamme; es explodiert beim Einbringen einer mit (3) gefüllten Schmelzpunktkapillare in einen auf 250 °C erhitzten Block sowie im Reagenzglas bei Zugabe von konz. Schwefelsäure oder von etwas Jod.

Das NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß nur ein Singulett, und zwar bei $\tau = 9,03$.

Das linienarme IR-Spektrum ist durch folgende Banden charakterisiert (als Schmelzfilm gemessen): 2850–2950 (st), 2722 (s), 1440 (st), 1375 (m), 1085 (s), 1045 (st) und 803 (st) cm^{-1} [2].



UV-Spektrum von Hexamethylbenzol (2), Hexamethyl-Dewar-Benzol (1) und Hexamethylprisman (3) in Isooctan.

Unerwartet stark ist die UV-Absorption von (3) ebenso wie von (1) in dem Bereich, in dem Aromaten und konjugierte Systeme absorbieren.

Die Pyrolyse von (3) kann an Hand des NMR-Spektrums in *o*-Dichlorbenzol verfolgt werden. Bei 110 °C ist nach 2 Std. die Hälfte zu einem Gemisch aus 62 % (2) und 38 % (1) umgesetzt. Da die Halbwertszeit der Umwandlung (1) → (2) erst bei 150 °C 2 Std. beträgt, muß die Pyrolyse (3) → (1) + (2) zum Teil über ein energiereiches Zwischenprodukt verlaufen.

Hexamethylprisman ist das dritte bisher bekannt gewordene Prisman-Derivat [3,4].

Eingegangen am 14. November 1966 [Z 376]

[*] Dr. W. Schäfer
Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG.
437 Marl Krs. Recklinghausen
Prof. Dr. R. Criegee
Dr. R. Askani
Dr. H. Grüner
Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe
75 Karlsruhe
Englerstraße 11

[1] W. Schäfer, Angew. Chem. 78, 716 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 669 (1966).

[2] st = stark, m = mittel, s = schwach.

[3] K. E. Wilzbach u. L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc. 87, 4004 (1965).

[4] R. Criegee u. R. Askani, Angew. Chem. 78, 494 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 519 (1966).

Derivate des Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraens aus Cyclooctatetraen-tricarbonylisen

Von U. Krücker [*]

Wir haben Derivate des Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraens (1) durch die Addition von Alkinen an Cyclooctatetraen in seiner monocyclischen Form hergestellt. Als Ausgangsmaterial diente Cyclooctatetraen-tricarbonylisen (2), in dem zwei benachbarte Doppelbindungen durch π -Bindung zum Metallatom fixiert sind [1].

Bei langsamer Zugabe einer äquivalenten Menge Tolan zu (2) in siedendem Mesitylen unter N_2 -Atmosphäre bildet sich in 1 Std. neben Hexaphenylbenzol und $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_{28}\text{H}_{20})$ (3) [2] ein Kohlenwasserstoff $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$, Fp = 147–148 °C, dessen NMR-Spektrum mit der Struktur (4a) in Einklang steht. Durch wiederholte Chromatographie mit Hexan/Benzol (19:1 v/v) an Al_2O_3 wurde (4a) von (3) getrennt. Durch Einleiten von Kohlenmonoxid während der Reaktion konnte die Ausbeute an (4a) auf 35 % gesteigert und die Trennung erleichtert werden. Kohlenmonoxid stabilisiert die Tricarbonylisen-Gruppe in (2) und unterbindet dadurch fast vollständig die durch Metallcarbonyle katalysierte Trimerisierung [3] des Tolans. Ein geringer Druck von Kohlenmonoxid (2 bis 4 atm) bringt keine weitere Verbesserung der Ausbeute. Freies Cyclooctatetraen reagiert bei 160 °C innerhalb 2 Std. nicht mit Tolan.

Unter den Bedingungen der Darstellung von (4a) entstehen aus (2) und Phenylpropionsäure-methylester oder Phenyläthynyl-trimethylsilan die Verbindungen (4b), Fp = 53 °C (Ausbeute 15 %) bzw. (4c), Fp = 74 °C (Ausbeute ca. 10 %). Umsetzungen von (2) mit $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCN}$ und $\text{CH}_3\text{OOC}\equiv\text{CCOOCCH}_3$ führten nicht zum Ziel, da Trimerisierung der Alkine, Bildung von Organocarbonylisen und Zersetzungsreaktionen vorherrschten. Bei der Reaktion mit $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ wurde etwas 2,3-Dimethylnaphthalin erhalten. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ bildete mit (2) wenig 2-Phenylnaphthalin und als Hauptprodukt einen Carbonylisen-Komplex (5), Fp = 180–181 °C (unter langsamer Zers.), der nach dem NMR-Spektrum 2-Phenyl-9,10-dihydronaphthalin als Liganden enthält.

Das Auftreten der Naphthaline war ein Hinweis auf die primäre Bildung aber thermische Instabilität von Derivaten des Bicyclo[4.2.2]decatetraens auch bei diesen Reaktionen. Tatsächlich zersetzt sich (4a) bei 170–180 °C im zugeschmolzenen und evakuierten (ca. 10^{-3} Torr) Rohr hauptsächlich zu 2,3-Diphenylnaphthalin und Diphenylbicyclo[3.3.2]deca-2,6,9-trien (6), Fp = 110–116 °C. Die Isolierung weiterer, durch Dünnschichtchromatographie nachgewiesener Produkte gelang nicht. Das NMR-Spektrum eines nicht kristallisierbaren Kohlenwasserstoffgemisches gab keine Anhaltspunkte für die Anwesenheit von Diphenylbicyclo[3.3.2]deca-2,6,9-trien (6).

Verbindung (6) zeigt ein recht komplexes NMR-Spektrum, so daß sich die Stellungen der Phenylgruppen nicht eindeutig festlegen lassen, doch kann man die Stellungen 2,6-, 3,7- und 9,10- aus Symmetriegründen ausschließen. Da der Schmelzpunkt von (6) stets unscharf war, lag möglicherweise ein Gemisch von Isomeren mit einer Hauptkomponente vor.

Nach 5-stündiger Bestrahlung von (4a) mit UV-Licht in Cyclohexan bei 20 °C wurde durch Kolonnenchromatographie an Al_2O_3 mit Hexan/Benzol (1:1 v/v) neben (4a) (40 %) ein viscoses Öl $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$ isoliert, dessen NMR-Spektrum temperaturabhängig ist und das daher wahrscheinlich Diphenylbicyclo[3.3.2]deca-2,6,9-trien (6) enthält. Es war bisher nicht möglich, sie von einer weiteren im NMR-Spektrum sichtbaren Komponente zu



(1), R = R' = H

(4a), R = R' = C_6H_5

(4b), R = C_6H_5 , R' = COOCH_3

(4c), R = C_6H_5 , R' = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

