

Austausch in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ in den Positionen 9 und 12 braucht mehrere Tage); hingegen wird (4) in 80-proz. Schwefelsäure praktisch vollständig zu der in diesem Milieu nicht sehr stabilen, orangefarbenen konjugierten Säure (5) protoniert. Durch raschen Zusatz von Wasser läßt sich (4) weitgehend zurückgewinnen^[9].

Die Strukturen (4) und (5) sind durch die Ergebnisse der Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten gesichert^[10].

(4), m/e: 278 (M^+). IR (KBr): $\nu = 2205, 1609, 1558, 1508, 1489, 1474, 1312, 1205, 928, 767 \text{ cm}^{-1}$. UV: $\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{CN}) = 587 \text{ nm}$ ($\epsilon = 23400$), 394 (S, 4500), 368 (5100), 348 (S, 4700), 300 (S, 12600), 287 (13800), 270 (12000).

Die erste Bande weist eine stark positive Solvatochromie auf: 555 nm (C_6H_{12}), 560 (CCl_4), 569 (C_6H_6), 579 (CHCl_3), 585 (CH_2Cl_2), 585 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 587 (CH_3CN), 596 ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$).

NMR (220 MHz, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\tau = 1.67$ (1, D, $J = 8.1 \text{ Hz}$; H^8), 1.78 (1, D, $J \approx 8 \text{ Hz}$; H^6), 1.82 (1, D, $J \approx 7 \text{ Hz}$; H^5), 2.01 (1, D, $J = 7.2 \text{ Hz}$; H^3), 2.10–2.35 (2, M; H^7 , H^4), 2.22 (1, D, $J = 9.5 \text{ Hz}$; H^2), 2.41 (1, D, $J = 9.5 \text{ Hz}$; H^1), 2.94 (2, S; H^9 , H^{12}).

(5), UV: λ_{max} (80% H_2SO_4) = 528 nm (S, $\epsilon = 7900$), 458 (16100), 401 (16300), 327 (8300), 314 (8100), 226 (27200).

NMR (60 MHz, 80% H_2SO_4): $\tau = 0.95$ –1.35 (5, D+T), 1.80–2.20 (3, D+T), 3.15 (1, S), 5.85 (2, br. S).

Die Signale mit $\tau = 3.15$ und 5.85 verschwinden in 80% $\text{D}_2\text{SO}_4/\text{D}_2\text{O}$; offensichtlich addiert sich das Proton in beide Positionen H^9 und H^{12} von (4).

Unzureichende Löslichkeit hat die exakte Bestimmung des Dipolmomentes von (4) verhindert. Beurteilt nach den chemischen Verschiebungen der von Anisotropieeffekten unbeeinflussten Protonen ist die Elektronendichte an den Träger-Kohlenstoffatomen des Phenalengerüsts durchweg kleiner als im Phenalenon und vergleichbar den Verhältnissen im 14,14-Dicyanphenalfulven.

10,11-Dicyanpentaphenafulvalen (4)

Unter striktem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit wird die CH_2Cl_2 -Lösung von (1) [760 mg (4 mmol); 100 ml] zu dem in CH_2Cl_2 aufgeschlämmten, fein pulverisierten (2) [4.0 g (8 mmol); 80 ml] bei 0°C während ca. 30 min zuge tropft. Die rasch von rot nach tiefviolett umschlagende Lösung wird bei 30°C 4 Std. gerührt, das $(\text{CH}_3)_4\text{NSbCl}_6$ unter N_2 abgesaugt und das Filtrat auf ca. ein Viertel eingengt. Beim Stehen fällt das 10,11-Dicyanpentaphenafulvalen (4) in Form blauschwarzer Kristalle mit rötlichem Oberflächen-glanz ($F_p = 255$ –258°C) praktisch analysenrein aus (380 bis 400 mg; 34–36% Ausbeute).

Eingegangen am 11. August 1969 [Z 88b]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach und Dipl.-Chem. E. Woischnik
Lehrstuhl für Organische Chemie,
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Cyclische gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 20. Mitteilung. – 19. Mitteilung: H. Prinzbach u. H. Knöfel, Angew. Chem. 81, 900 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Nr. 11 (1969).

[2] E. D. Bergmann, Chem. Reviews 68, 41 (1968).

[3] Wir konnten zwei isomere Dihydrostufen des Heptaphenafulvalens darstellen; die Dehydrierung ist aber bisher an der raschen Bildung von Phenalenradikalen und deren Dimerisierungsprodukten gescheitert. E. Woischnik, Dissertation, Universität Freiburg, voraussichtlich 1970.

[4] H. Prinzbach u. V. Freudenberger, Angew. Chem. 77, 346 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 243 (1965); vgl. auch S. Hünig u. E. Wolff, Chimia 22, 33 (1968); vgl. auch [8].

[5] Ch. Jutz, R. Kirchlechner u. H.-J. Seidel, Chem. Ber. 102, 2301 (1969).

[6] Ein weiteres, hochsubstituiertes Derivat, das 2-Äthoxy-9,10,11,12-tetrachlorpentaphenafulvalen, wurde jüngst von I. Murata, T. Nakazawa u. M. Okazaki, Tetrahedron Letters 1969, 1921, beschrieben.

[7] O. W. Webster, J. Amer. chem. Soc. 88, 1320 (1966).

[8] H. Prinzbach, V. Freudenberger u. U. Scheidegger, Helv. chim. Acta 50, 1087 (1967).

[9] Das gleiche Verhalten wird bei den Dicyan-diphenylalcalenen beobachtet: H. Prinzbach u. E. Woischnik, Helv. chim. Acta, im Druck.

[10] Zusätzliche Information liefert das ESR-Spektrum des mit Kalium in Dimethoxyäthan aus (4) erzeugten Anionradikals: H. Prinzbach, E. Woischnik u. K. Volkamer, noch unveröffentlicht.

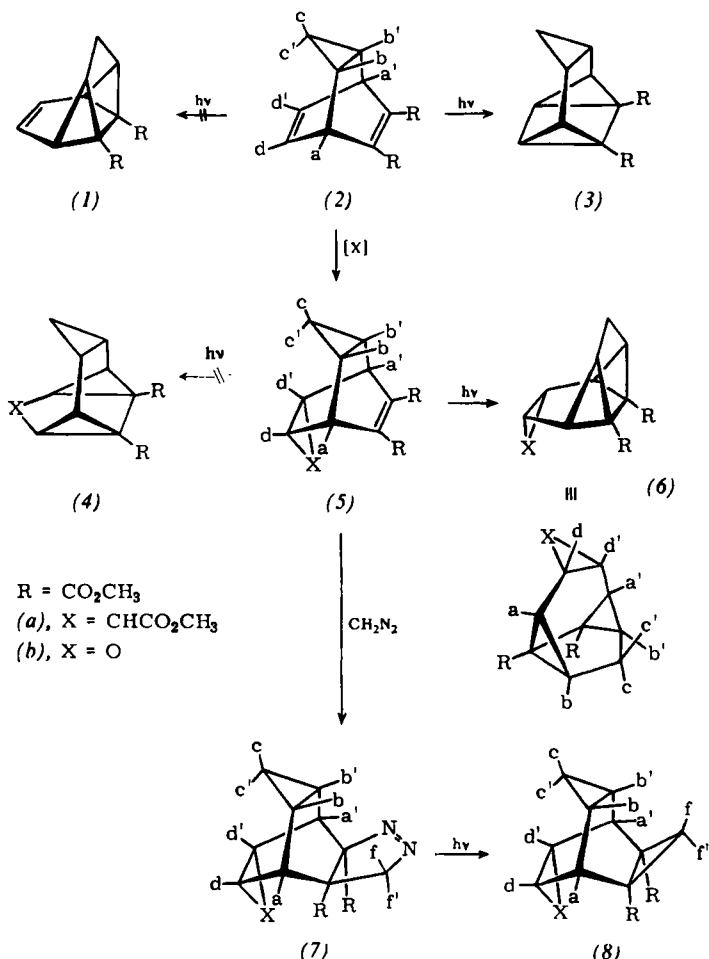
Photochemische $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloadditionen in Tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decen-Systemen^[**] (1)

Von H. Prinzbach, M. Klaus und W. Mayer^[*]

Vor kurzem haben wir gezeigt, daß eine photochemische $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition auch im Bicyclo[2.2.2]octadien-Gerüst möglich ist und daß im Monohomobarrelen (2) diese $[2\pi + 2\pi]$ -Addition (2) \rightarrow (3) der $[2\pi + 2\sigma]$ -Addition (2) \rightarrow (1) keine Chance läßt^[2].

Solche $[2\pi + 2\sigma]$ -Additionen haben wir nun an den beiden aus (2) hergestellten^[3] Tetracyclen (5a) und (5b) realisiert. Bei der direkten Lichtanregung isomerisieren (5a) und (5b) in einer glatten, sehr wahrscheinlich über den angeregten Singulettzustand^[4] ablaufenden Reaktion zu den „Tris-homo-benzol“-Abkömmlingen (6a) bzw. (6b) (Ausbeute 86–96%). Für die konkurrierende Bildung von (4a) bzw. (4b) fehlen überzeugende Hinweise^[5]. Diese Selektivität der Cycloaddition zwischen angeregtem Maleinchromophor und exo-ständigem Dreiring^[6] unterstreicht die schon früher beobachtete Bedeutung stereoelektronischer Faktoren für derartige $[2\pi + 2\sigma]$ -Additionen.

Die Strukturen werden durch Elementaranalyse und spektrale Daten (Tabelle) belegt. Zum Vergleich synthetisierten



Verb. Fp (°C)	UV [a] (nm; ε)	NMR (τ); J (Hz) [b]										CO ₂ CH ₃	Mole- kül- ion bei m/e [c]
		H _a	H _a '	H _b	H _b '	H _c	H _c '	H _d	H _d '	H _e			
(5a) 89–89.5	S 239 (3100)	6.59 (M) [d] ΣJ _{a,b} + J _{a,b'} = 3.5 ΣJ _{a,d} + J _{a,d'} = 4.0		8.78 (bM) J _{b,c} = 7.3 J _{b,c'} = 3.5		9.22 (bM) J _{c,c'} = 6.1 J _{c,b} = 7.3	8.21 (M) J _{c,c'} = 6.1 J _{c',b} = 3.5	8.58 (M) J _{d,e} = 2.9		9.06 (T) J _{e,d} = 2.9	6.29 (S, 6) 6.46 (S, 3)		
(6a) 117–117.5	ε ₂₂₀ = 550	8.08 [e] J _{a,b} = 8.5		7.60 (M) J _{b,a} = 8.5 J _{b,c} ≈ 7		7.71 (M) J _{c,c'} = 13.5 J _{c,b} ≈ 7	8.27 (D) J _{c,c'} = 13.5 J _{c',b} = 3.5	8.17 (M) J _{d,e} = 3.7 J _{d,a} ≈ 1.3		8.42 (T) J _{e,d} = 3.7	6.27 (S, 3) 6.30 (S, 6)	306	
(5b) 87–88	S 233 (3600)	6.50 (M) [d]		8.74 (M) J _{b,c} = 7.5 J _{b,c'} = 3.5		9.33 (M) J _{c,b} = 7.5 J _{c,c'} = 6	8.43 (M) J _{c,c'} = 6 J _{c',b} = 3.5	7.02 (M)			6.30 (S)		
(6b) 103–104	ε ₂₂₀ = 410	7.96 [e] J _{a,b} = 8.5		7.50 (M) J _{b,a} = 8.5 J _{b,c} ≈ 7		7.62 (M) J _{c,c'} = 14.5 J _{c,b} ≈ 7	8.23 (D) J _{c,c'} = 14.5	6.59 (M)			6.31 (S)	250	

[a] In C₂H₅OH. [b] Bei 100 MHz [(5)] und 220 MHz [(6)] gemessen. Dr. W. Brügel und Dr. H. Friebohn danken wir für die 220-MHz-Aufnahmen. [c] Doz. Dr. H. Moll danken wir für die Massenspektren. [d] In CCl₄. [e] In CDCl₃.

wir die 1-Pyrazoline (7a), Fp = 183.5–184.5 °C, und (7b), Fp = 177–178 °C, sowie die neuartigen „Tris-homo-barrelene“ (8a), Fp = 93–94.5 °C, und (8b), Fp = 173.5 bis 174.5 °C^[7].

Die wegen des dirigierenden Einflusses des Cyclopropanringes in (2) erwartete *endo*-Stellung^[8] von X in (5) läßt sich zwar wegen der annähernd gleich großen Interplanarwinkel a–C–C–*dexo*, a–C–C–*dendo* nicht aus J_{a,d} absichern; für die Lage von H^e über der C=C-Ebene in (5a) spricht jedoch die beträchtliche paramagnetische Verschiebung von δH^e beim Übergang von (5a) zu (7a) oder (8a), (τ = 9.06, 7.98 bzw. 8.15).

Die *endo*-Stellung des Epoxidringes in (5b) wird durch das Fehlen einer Fernkopplung J_{b,d} nahegelegt (das H^d-Signal wird bei der Entkopplung von H^{a,a'} zum scharfen Singulett; das H^{d,d'}-Multipllett erfährt bei der Einstrahlung der H^{b,b'}-Resonanzfrequenz keinerlei Änderung).

Die Richtung der Cycloaddition von (5) zu (6) ergibt sich u.a. aus der Änderung von J_{c,c'} und J_{d,e}: der für die geminale Cyclopropankopplung typische J_{c,c'}-Wert [6.1 Hz in (5a), 6.0 Hz in (5b)] steigt auf den für geminale Cyclopentanprotonen plausiblen Wert von 13.5 Hz in (6a) bzw. 14.5 Hz in (6b)^[10], hingegen behält J_{d,e} den Betrag *trans*-vicinaler Cyclopropanprotonen [2.9 Hz in (5a), 3.7 Hz in (6a)] bei. J_{a,b}, J_{b,c} und J_{c,c'} für die Photoprodukte (6) stimmen mit den für das verwandte Tetracyclo[3.3.0.0.2.4.0.6.8]octan-Gerüst ermittelten Kopplungskonstanten gut überein^[11].

Die in (7) formulierte Anordnung des Pyrazolinringes und folglich die gleichsinnige Richtung aller dreigliedrigen Ringe in (8) basiert auf den auch für die Addition von X an (2) bestimmenden Kriterien.

Eingegangen am 11. August 1969 [Z 88c]

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. M. Klaus und cand. rer. nat. W. Mayer (Staatsexamensarbeit 1969) Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität 78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Photochemische Umwandlungen, 31. Mitteilung. — 30. Mitteilung: G. Kaupp u. H. Prinzbach, *Helv. chim. Acta* 52, 956 (1969).

[2] H. Prinzbach, W. Eberbach u. G. Philippossian, *Angew. Chem.* 80, 910 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 887 (1968); vgl. auch R. S. Liu, *Tetrahedron Letters* 1968, 4073; S. F. Nelsen u. J. P. Gillespie, *ibid.* 1969, 59.

[3] Die Cu-katalysierte Reaktion von Diazoessigsäuremethylester mit (2) (Verhältnis ca. 1 : 2) bei 125 °C liefert nach Destillation und Umkristallisation (5a) in nicht optimierter Ausbeute von ca. 50%. Mit einem ca. 9-fachen Überschuß an 40-proz. Peressigsäure (CH₂Cl₂, 40 °C, 11 Std.) gibt (2) ca. 80% (5b).

[4] Wechselnder Sauerstoffgehalt der Lösung hat keinen Einfluß auf Geschwindigkeit und Ergebnis der Reaktion; nach vor-

läufigen Befunden erbringt Sensibilisierung mit Aceton oder Benzophenon kein (6).

[5] Nach 4 bis 5 Std. Belichtung der Lösung von 1 g (5a) oder 1.2 g (5b) in 280 ml CH₃CN (–30 °C) mit Vycor-gefiltertem Licht des Hanau-Q81-Hg-Hochdruckbrenners ist totaler Umsatz erreicht. Bei (5a) läßt sich gaschromatographisch neben 99% (6a) eine zweite Komponente [1%, (4a)?] nachweisen.

[6] Photochemische Äthylen-Oxiran-Cycloaddition s. H. Prinzbach u. M. Klaus, *Angew. Chem.* 81, 289 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 276 (1969).

[7] Nach ca. 14-tägigem Stehen der ätherischen Lösung von (5) mit ca. 10-fachem Diazomethan-Überschuß ist die Ausbeute an (7) quantitativ. Die Photolyse zu (8) erfolgt unter Einsatz eines Pyrexfilters (Q 81, Tetrahydrofuran, –30 °C).

[8] G. I. Fray, R. J. Hilton u. J. M. Teire, *J. chem. Soc. (London) C* 1966, 592.

[9] H^e ist das Methylenproton in CH–CO₂CH₃.

[10] A. A. Bothner-By in J. S. Waugh: *Advances in Magnetic Resonance*. Bd. I, S. 195; Academic Press, New York 1965.

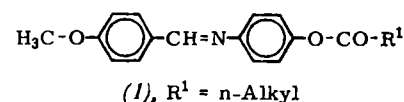
[11] H. Prinzbach, W. Eberbach, M. Klaus u. G. v. Veh, *Chem. Ber.* 101, 4066 (1968); H. Prinzbach u. H. D. Martin, *Chimia* 23, 37 (1969).

Eine flüssig-kristalline (nematische) Phase mit besonders niedrigem Erstarrungspunkt

Von H. Kelker und B. Scheurle^[*]

Wir haben eine chemisch einheitliche und beständige nematogene Substanz hergestellt, die noch bei Raumtemperatur flüssig ist: *N*-(*p*-Methoxybenzyliden)-*p*-*n*-butylanilin (2k). Sie schmilzt bei 20 °C zu einer leichtbeweglichen, trüben, schwach gelblichen Flüssigkeit mit allen Eigenschaften einer nematischen Phase; Klärpunkt ≈ 41 °C. Durch Vergleiche mit homologen und isomeren Verbindungen^[1] können die Umwandlungstemperaturen und andere physikalische Eigenschaften im Zusammenhang mit der Konstitution diskutiert werden. Die für einige höherschmelzende flüssig-kristalline Substanzen charakteristischen optischen und elektrooptischen Eigenschaften sind auch bei (2k) vorhanden.

Unsere Versuche gingen davon aus, daß in der Azomethin-Reihe (1) ein sehr deutliches Schmelzpunktsminimum beim



Buttersäureester (R¹ = *n*-Propyl) vorliegt^[2]. Der Schmelzpunkt des Butyrates beträgt 50 °C, der Klärpunkt 112 °C. Nach Weygand kommen Alkylketten als „Flügelgruppen“