

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 konjugaten 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_5), 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; $\text{H}^9, \text{H}^{12}$).

(5), UV: $\lambda_{\text{max}}(80\% \text{ H}_2\text{SO}_4) = 528 \text{ nm}$ (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 Phenalengerüstes durchweg kleiner als im Phenalenon und vergleichbar den Verhältnissen im 14,14-Dicyanphenafulvalen.

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 tiefviolettt 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 eingengegt. Beim Stehen fällt das 10,11-Dicyanpentaphenafulvalen (4) in Form blauschwarzer Kristalle mit rötlichem Oberflächen glanz ($\text{Fp} = 255$ –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. Freudberger, 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. Freudberger u. U. Scheidegger, Helv. chim. Acta 50, 1087 (1967).

[9] Das gleiche Verhalten wird bei den Dicyan-diphenylcalicenen 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.

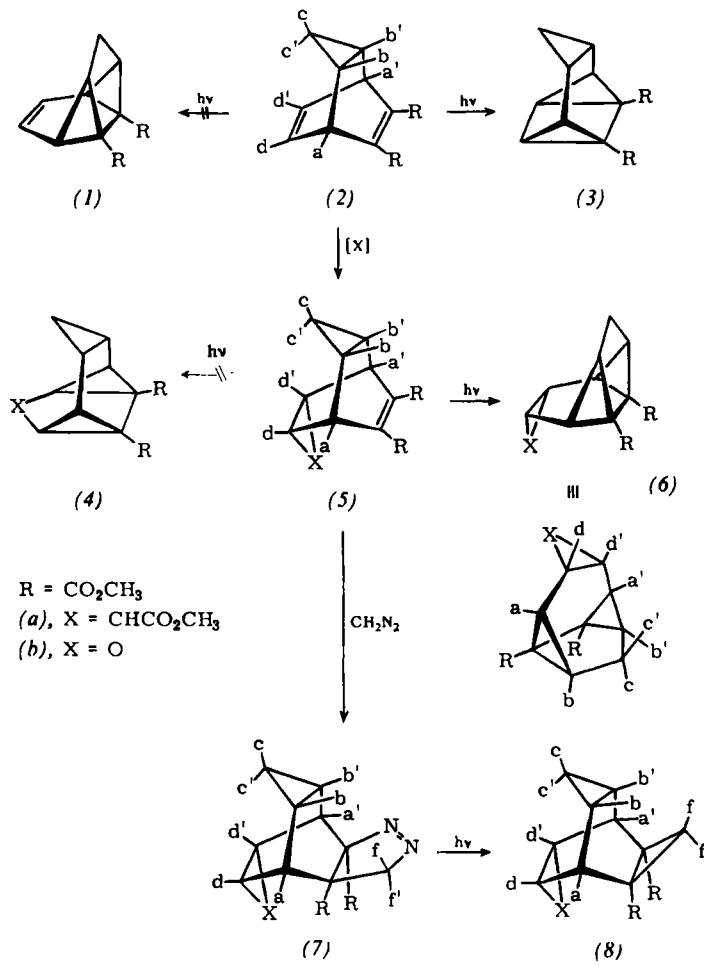
Photochemische $[2\pi + 2\sigma]$ -Cycloadditionen in Tetracyclo[3.3.2.0^{2,4}.0^{6,8}]decen-Systemen [**] [1]

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 Monohomobarren (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] Tetracylen (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] | | | | | | | | | Mole- kül- ion bei m/e [c] |
|-------------------|------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--|--|---|--------------------------------------|------------------------|----------------------------|-----|---|
| | | Ha | Ha' | Hb | Hb' | Hc | Hc' | Hd | Hd' | He | |
| (5a) 89–89.5 | S 239 (3100) | 6.59 (M) ΣJa,b + Ja,b' = 3.5 | [d] Jb,c = 7.3 Jb,c' = 3.5 | 8.78 (bM) Jb,c = 7.3 Jb,c' = 3.5 | 9.22 (M) Jc,c' = 6.1 Jc,b = 7.3 Jc,b' = 3.5 | 8.21 (M) Jc',c = 6.1 Jc',b = 3.5 | 8.58 (M) Jd,e = 2.9 | 9.06 (T) Je,d = 2.9 | 6.29 (S, 6) 6.46 (S, 3) | | |
| (6a) 117–117.5 | ε ₂₂₀ = 550 | 8.08 Ja,b = 8.5 | [e] Jb,a = 8.5 Jb,c ≈ 7 | 7.60 (M) Jc,c' = 13.5 Jc,b ≈ 7 | 7.71 (M) Jc,b = 7.3 Jc,b' = 3.5 | 8.27 (D) Jc,c' = 13.5 Jc,b ≈ 7 | 8.17 (M) Jd,e = 3.7 Jd,a ≈ 1.3 | 8.42 (T) Je,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) Jb,c = 7.5 Jb,c' = 3.5 | 9.33 (M) Jc,b = 7.5 Jc,c' = 6 | 8.43 (M) Jc',c = 6 Jc',b = 3.5 | 7.02 (M) | | 6.30 (S) | | |
| (6b) 103–104 | ε ₂₂₀ = 410 | 7.96 Ja,b = 8.5 | [e] Jb,a = 8.5 Jb,c ≈ 7 | 7.50 (M) Jc,c' = 14.5 Jc,b ≈ 7 | 7.62 (M) Jc,b = 8.5 Jc,b' = 3.5 | 8.23 (D) Jc',c = 14.5 Jc,b' = 3.5 | 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. Friebolin 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 Cyclopropanrings in (2) erwartete *endo*-Stellung^[8] von X in (5) läßt sich zwar wegen der annähernd gleich großen Interplanarwinkel a–C–C–d_{exo}, a–C–C–d_{endo} nicht aus Ja,d absichern; für die Lage von He^[9] über der C=C-Ebene in (5a) spricht jedoch die beträchtliche paramagnetische Verschiebung von 8 He 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 Jb,d nahegelegt (das Hd-Signal wird bei der Entkopplung von Ha,a' zum scharfen Singulett; das Hd,d'-Multiplett erfährt bei der Einstrahlung der Hb,b'-Resonanzfrequenz keinerlei Änderung).

Die Richtung der Cycloaddition von (5) zu (6) ergibt sich u.a. aus der Änderung von Jc,c' und Jd,e: der für die geminale Cyclopropenkopplung typische Jc,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 Jd,e den Betrag *trans*-vicinaler Cyclopropanprotonen [2.9 Hz in (5a), 3.7 Hz in (6a)] bei. Ja,b, Jb,c und Jc,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. Philippoussian, 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 Diazoessigsäuremethyl-ester 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] He 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.

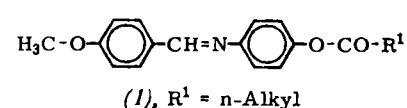
[11] H. Prinzbach, W. Eberbach, M. Klaus u. G. v. Veh, Chem. Ber. 101, 4066 (1968); H. Prinzbach u. H. D. Martin, Chimia 23, 37 (1969).

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

Von H. Kelker und B. Scheurle [*]

Wir haben eine chemisch einheitliche und beständige nematische 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“