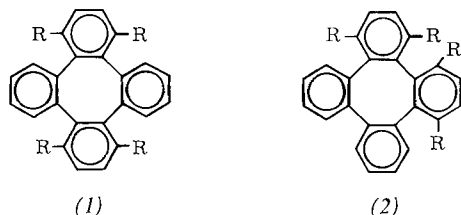


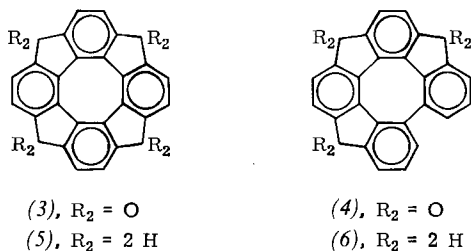
Um Tetraphenylen und damit das darin enthaltene Cyclooctatetraen-Gerüst unter Anwendung rein sterischer Mittel in eine planare Konformation zu zwingen, gingen wir von den Tetramethyltetraphenylen (1a) (Fp = 274 °C) und (2a) (Fp = 208 °C) aus, die in vielstufigen Synthesen mit sehr schlechten Ausbeuten zugänglich sind^[6]. Oxidation mit KMnO_4 führt zu den Tetracarbonsäuren (1b) (Zers.-P. = 450 °C) bzw. (2b) (Zers.-P. = 380 °C), die mit Diazomethan glatt zu den Estern (1c) (Fp = 260 °C) bzw. (2c) (Fp = 240 °C) reagieren.



(a), R = CH_3 ; (b), R = COOH ; (c), R = COOCH_3

Mit Polyphosphorsäure (ca. 240 °C) erhält man aus (1c) und (2c) die orangefarbenen cyclischen Ketone (3) (Subl. > 500 °C, $\nu_{\text{C=O}}$ = 1720 cm^{-1}) bzw. (4) (Subl. \approx 380 °C, $\nu_{\text{C=O}}$ = 1720 cm^{-1}), deren monomere Strukturen massenspektrometrisch gesichert wurden^[7]. Interessanterweise sind bei (3) die für 1,4-di- und 1,2,3,4-tetrasubstituierte Benzolderivate charakteristischen starken γCH -Banden sehr langwellig, nach 740 cm^{-1} , verschoben. (4) zeigt in diesem Bereich eine sehr intensive, mehrfach aufgespaltene Bande mit einem Maximum bei 739 cm^{-1} .

Reduktion der Ketone (3) und (4) mit Hydrazinhydrat/Natrium-diäthylenglykolat^[8] liefert in sehr guten Ausbeuten 1,16;4,5;8,9;12,13-Tetramethano-o-tetraphenylen (5) (Subl. 380 °C) bzw. 4,5;8,9;12,13-Trimethano-o-tetraphenylen (6) (Fp = 240 °C), deren Molekulargewichte massenspektrometrisch ermittelt wurden^[7]. Auch das IR-Spektrum von (5) ist recht linienarm und zeigt die sehr intensiven γCH -Banden ungewöhnlich langwellig verschoben (775 cm^{-1}).



(3), $\text{R}_2 = \text{O}$

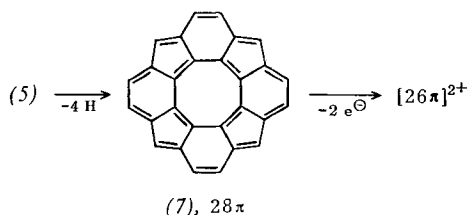
(5), $\text{R}_2 = 2 \text{ H}$

(4), $\text{R}_2 = \text{O}$

(6), $\text{R}_2 = 2 \text{ H}$

Die UV-Spektren von (5) und (6) (HCCl_3) sind zwar ähnlich strukturiert wie die des Fluorens und Indeno[2,1-c]fluorens, doch weisen alle Maxima, insbesondere die beiden längstwelligen, infolge des wesentlich vergrößerten Konjugationssystems erhöhte Intensitäten und beträchtliche bathochrome Verschiebungen auf. [(5), λ_{max} (log ϵ): 262 (4.63); 275 (4.67); 285 (4.70); 343 (4.24); 358 (4.50); (6): 275 (4.84); 285 (4.80); 335 (4.25); 348 (4.32).]

Hinweise auf die Stabilität des potentiellen Dehydrierungsproduktes von (5), des Tetramethino-tetraphenylens (7), kann man dem Massenspektrum^[7] von (5) entnehmen [$\text{M}^+ = 352$, 100%; ($\text{M}-1$) $^+$, 35%; ($\text{M}-2$) $^+$, 25%; ($\text{M}-3$) $^+$, 27%; ($\text{M}-4$) $^+ = (7)^+$, 25%; M^{2+} , 36%; ($\text{M}-1$) $^{2+}$, 27%,



($\text{M}-2$) $^{2+}$, 51%; ($\text{M}-3$) $^{2+}$, 48%]. Für ($\text{M}-4$) $^{2+} = (7)^{2+}$ beobachtet man eine relative Intensität von 100%, die viermal größer ist als die Intensität des zugehörigen einfach geladenen Fragmentions ($\text{M}-4$) $^+$!

In diesem Verhalten scheint sich die Tendenz des Nicht-Hückel-28 π -Elektronensystems (7) auszudrücken, durch Abgabe von zwei Elektronen in ein der Hückel-Regel gehorchendes 26 π -Elektronensystem überzugehen^[9].

Eingegangen am 3. April 1970 [Z 201]

[*] Doz. Dr. D. Hellwinkel und Dipl.-Chem. G. Reiff
Organisch-chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] G. Schröder: Cyclooctatetraen. Verlag Chemie, Weinheim 1965.

[2] M. J. S. Dewar, A. Harget u. E. Haselbach, J. Amer. chem. Soc. 91, 7521 (1969).

[3] H. Dietrich u. H. Dierks, Acta crystallogr. B 24, 58 (1968).

[4] T. J. Katz, M. Yoshida u. L. C. Siew, J. Amer. chem. Soc. 87, 4516 (1965).

[5] A. Carrington, H. C. Longuet-Higgins u. P. F. Todd, Molecular Physics 8, 45 (1964); J. F. Garst, ibid. 10, 207 (1965).

[6] G. Reiff, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1969.

[7] Die Massenspektren wurden in den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, angefertigt, wofür wir vielmals danken.

[8] Vgl. L. Chardonnens u. T. Stauner, Helv. chim. Acta 52, 1023 (1969).

[9] D. Hellwinkel, Vortrag auf der Westdeutschen Chemiezoozenten-Tagung, Köln 1970.

Darstellung cyclischer und acyclischer Vinyltrifluormethansulfonate (**)

Von Thomas E. Dueber, Peter J. Stang, Wolf D. Pfeifer, Richard H. Summerville, Michael A. Imhoff, Paul v. Ragué Schleyer, Klaus Hummel, Siegfried Bocher, Charles E. Harding und Michael Hanack^[*]

Cyclische Vinyltrifluormethansulfonate (Tabelle) lassen sich, wie wir gefunden haben, in einfacher Weise aus Cycloalkanonen durch Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid gewinnen:

Methode 1 (ohne Lösungsmittel): Bei -15 bis 0°C wird unter Rühren Trifluormethansulfonsäureanhydrid^[1] mit der äquimolaren Menge des Cycloalkanons umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Std. auf -5°C gehalten und dann 2 bis 14 Tage bei 0°C belassen (Tabelle). Zur Aufarbeitung wird auf Eis gegossen, mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert, ausgeäthert und nach Waschen, Trocknen und Abdampfen des Äthers der Rückstand im Vakuum destilliert. Aus dem Destillat kann das Trifluormethansulfonat durch präparative Gaschromatographie (3-m-Diäthylenglykolsuccinat-Säule, 110 – 140°C) leicht abgetrennt werden.

Methode 2 (mit Methylchlorid oder Pentan als Lösungsmittel): 15 mmol des Ketons (oder des Aldehyds; s. Tabelle) werden in 15 ml Methylchlorid (oder Pentan) gelöst und auf -70°C gekühlt. Unter Rühren wird dann 16 mmol Trifluormethansulfonsäureanhydrid, gelöst in 15 ml Methylchlorid (oder Pentan), innerhalb 30 min zugetropft und gleichzeitig 8 mmol wasserfreies Na_2CO_3 zugefügt. Während der Zugabe des Anhydrids steigt die Temperatur etwas, und die Lösung färbt sich beim Erwärmen auf -10 bis 0°C gelb oder rot. Nach einem Tag bis drei Wochen (s. Tabelle) filtriert man, wäscht die Methylchloridlösung mit Wasser und trocknet sie. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Aus dem Destillat kann das reine Trifluormethansulfonat durch präparative Gaschromatographie, durch fraktionierende Destillation oder durch Chromatographie an Silicagel (Eluiermittel Pentan) erhalten werden.

Tabelle. Vinyltrifluormethansulfonate, dargestellt nach Methode 1 und 2.

Keton oder Aldehyd	Trifluormethan-sulfonat [a]	Reaktionszeit (Tage)		Ausb. (%)	Kp (°C/Torr)	NMR (Vinyl-H, τ)	IR $\nu_{C=C}$ (cm ⁻¹)
		Meth. 1	Meth. 2				
$(CH_2)_n \text{--} \text{C}(=\text{O})$	$(CH_2)_n \text{--} \text{C}(\text{OTf})$						
n = 3	n = 3	2		40	21–23/0.5	4.41 (m, 1H)	1660 (CCl ₄)
n = 4	n = 4	6		50	78–80/12	4.22 (m, 1H)	1690 (CCl ₄)
n = 5	n = 5	3		45	71–73/4	4.10 (t, 1H)	1680 (CHCl ₃)
n = 6	n = 6	14	10	40	84–87/4	4.36 (t, 1H)	1680 (CCl ₄)
			14	28	74–76/5	—	1710 (Film)
			8	35	196–197/760	—	1695 (CCl ₄)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{--CO--CH}_3$			10	40	46–47/0.5	4.59; 4.50 (2d, 2H)	1650 (Film)
$(\text{CH}_3)_2\text{CH--CO--CH}_3$		2 Std.		18	40–45/10	—	1701 (Film)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH--C}(=\text{O})\text{H}$			10	45	138–140/2.5	2.98 (s, 1H)	1630 (Film)

[a] OTf = OSO₂CF₃.

Auf die gleiche Weise können auch acyclische Trifluormethansulfonate aus acyclischen Ketonen oder Aldehyden gewonnen werden (Tabelle).

Außer den in der Tabelle angegebenen Ketonen wurden 2,5-Dimethylcyclopentanon, *p*-Chloracetophenon, Adamantylmethylketon und 1,1-Diphenylacetone zu den Vinyltrifluormethansulfonaten umgesetzt.

Bei Solvolysereaktionen reagieren Alkyltrifluormethansulfonate ca. 10⁴–10⁵-mal schneller als die entsprechenden Alkylarylsulfonate^[2]. Während die von Stang und Summerville^[3] sowie von Jones und Maness^[4] auf andere Weise erstmalig dargestellten acyclischen Vinyltrifluormethansulfonate zu den energetisch günstigen linearen Vinylkationen^[5] solvolysieren können^[6], wäre bei den hier erhaltenen cyclischen Vinyltrifluormethansulfonaten^[7] die Möglichkeit gegeben, nichtlineare Vinylkationen zu erzeugen.

Eingegangen am 6. März 1970,
in veränderter Form am 17. April 1970 [Z 203]

[*] Th. E. Dueber und Prof. Dr. P. J. Stang
Department of Chemistry
University of Utah, Salt Lake City, Utah 84112 (USA)
W. D. Pfeifer (Nato Fellow),
R. H. Summerville (National Science Foundation
Predoctoral Fellow),
M. A. Imhoff (National Institute of Health Fellow) und
Prof. Dr. P. v. R. Schleyer, Department of Chemistry,
Princeton University, Princeton, N. J. 08540 (USA)
Dipl.-Chem. K. Hummel, Dipl.-Chem. S. Bocher,
Dr. C. E. Harding
(Stipendiat der Alexander-von-Humboldt-Stiftung) und
Prof. Dr. M. Hanack
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund (Grant No. 1801-G1) unterstützt. Wir danken Herrn Dr. R. L. Hansen, Minnesota Mining and Manufacturing Co., für die Überlassung des Bariumtrifluormethansulfonats.

[1] Trifluormethansulfonsäureanhydrid wurde aus Bariumtrifluormethansulfonat durch Umsetzung mit rauchender Schwefelsäure und anschließende mehrmalige Destillation über P₂O₅ gewonnen. J. Burdon, J. Farazman, M. Stacey u. J. C. Tatlow, J. chem. Soc. (London) 1957, 2574.

[2] R. L. Hansen, J. org. Chemistry 30, 4322 (1965); A. Streitwieser jr., C. L. Wilkins u. E. Kielmann, J. Amer. chem. Soc. 90, 1598 (1968); T. M. Su, W. F. Sliwinski u. P. v. R. Schleyer, ibid. 91, 5386 (1969).

[3] P. J. Stang u. R. Summerville, J. Amer. chem. Soc. 91, 4600 (1969).

[4] W. M. Jones u. D. D. Maness, J. Amer. chem. Soc. 91, 4314 (1969).

[5] R. Sustman, J. E. Williams, M. J. S. Dewar, L. C. Allen u. P. v. R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. 91, 5350 (1969).

[6] Übersicht: M. Hanack, Accounts chem. Res., im Druck.

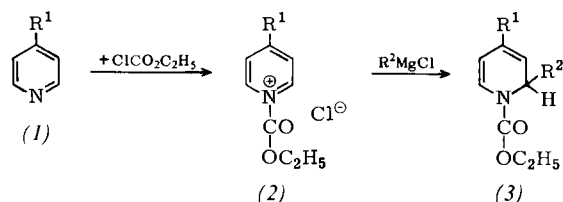
[7] Die Darstellung cyclischer Vinyltosylate und -mesylate beschreiben N. Frydman, R. Bixon, M. Sprecher u. Y. Mazur, Chem. Commun. 1969, 1044.

Einstufige Synthese von 2-substituierten *N*-Äthoxycarbonyl-1,2-dihydropyridinen [**]

Von Gideon Fraenkel, J. W. Cooper und C. M. Fink [**]

Pyridinderivate reagieren nur langsam und in schlechten Ausbeuten mit Grignardverbindungen^[1]. Auch *N*-Acylpyridiniumsalze lassen sich nur schlecht von Grignardverbindungen alkylieren^[2].

Wir fanden jetzt, daß Pyridinderivate (1) mit Äthylchlorformiat und Grignardverbindungen zu 2-Alkyl-1-äthoxycarbonyl-1,2-dihydropyridinen (3) reagieren. Wir nehmen an, daß die Reaktion über das Pyridiniumchlorid (2) verläuft.



	R ¹	R ²
(a)	CH ₃	n-C ₄ H ₉
(b)	(CH ₃) ₃ C	(CH ₃) ₃ C
(c)	CH ₃	C ₆ H ₅
(d)	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉
(e)	H	n-C ₄ H ₉

(3b) reagiert in Hexan mit *n*-Butyllithium zu einer roten Lösung, in der NMR-spektroskopisch^[3] 2,4-Di-*tert*-butyl-1,2-dihydropyridyl-1-lithium festgestellt wurde. Beim Er-