

Vinyl-triphenylphosphan enthielte 3.47 mÄquivalente Triphenylphosphangruppen/g Polymeres.)

Die triphenylphosphangruppen-haltigen Polymeren können für die Olefinierung nach Wittig^[2, 11] verwendet werden.

Tabelle. Ausbeutevergleich zwischen der konventionellen Wittig-Olefinierung und der Olefindarstellung durch Umsetzung mit triphenylphosphangruppen-haltigen mit 2% oder 0.5% Divinylbenzol vernetztem Polystyrol.

| RR ¹ CHBr | Carbonylverbindung | polymer | | Ausb. (°) | |
|----------------------|-------------------------|---------|------|-----------|------------------|
| | | 2% | 0.5% | | niedermol. |
| Geranyl bromid | p-Chlorbenzaldehyd | 11 | 48 | 49 | (61 [4]) |
| | 4-Benzoyl-1-brombutan | 32 | 26 | 22 | (24 [5]) |
| Äthyl bromid | 9-Anthracen-carbaldehyd | — | 66 | 7 | (— [6]) |
| Isopropyl bromid | 9-Anthracen-carbaldehyd | 10 | — | 16 | (28 [6]) |
| 9-Fluorenyl bromid | Benzaldehyd | 68 | 86 | 65 | (84 [7]) |
| n-Butyl bromid | Acetophenon | 100 | — | 100 | (100 [2, 8, 10]) |

In den Reaktionsstufen (2a) und (2b) kann das Reagens (Alkylhalogenid bzw. Butyllithium) im Überschuß eingesetzt und der Überschuß durch Filtration entfernt werden.

Die Umsetzungen wurden an Polystyrolen, die mit 0.5 oder 2.0 Gew.-% Divinylbenzol vernetzt waren, durchgeführt. Aus gelochromatographischen Untersuchungen^[3] geht hervor, daß in einem gequollenen, mit 2% Divinylbenzol vernetzten Polystyrol für Substanzen mit Molekulargewichten von 300–400 nur etwa 75% des Porenvolumens zugänglich sind. Durch die Einführung der sperrigen Triphenylphosphangruppen sinkt dieser Anteil sicher wesentlich. Dementsprechend liegen die Ausbeuten beim Arbeiten mit dem stärker vernetzten Copolymeren zum Teil erheblich unter den Werten, die konventionell erhalten werden (Tabelle). Gingen wir dagegen von Polystyrol aus, das mit 0.5% Divinylbenzol vernetzt ist, dann erreichten wir mindestens die gleichen Ausbeuten wie bei üblicher Arbeitsweise nach Wittig. Die Tabelle zeigt Beispiele.

Die Base im Reaktionsschritt (2b) gibt bei der Umsetzung mit niedermolekularen Reagentien häufig Anlaß zur Bildung von Nebenprodukten, die bei der Umsetzung mit polymeren Reagentien nach Abtrennung der Base nicht entstehen, wie sich gaschromatographisch nachweisen läßt. Wird das Butyllithium jedoch nicht sorgfältig abgetrennt, bilden sich wieder die Nebenprodukte.

2-Phenyl-2-hexen:

30 g eines Copolymeren, das nach Gl. (1) aus mit 2% Divinylbenzol vernetztem Polystyrol hergestellt wurde (7.3% P entsprechend 0.0705 mol Triphenylphosphangruppen), werden in 80 ml THF mit 11.6 g (0.0841 mol) n-Butylbromid umgesetzt. Die Suspension wird unter Rückfluß 24 Std. gerührt, anschließend wird das Polymer 8 Std. im Soxhlet mit THF extrahiert. Nach 24-stdg. Trocknen im Vakuum bei 40°C erhält man 39.0 g polymeres Triphenyl-n-butyl-phosphoniumbromid (0.0657 mol Phosphoniumgruppen).

19 g des getrockneten und mit N₂ beladenen Polymeren werden in 40 ml wasserfreiem Dioxan aufgeschlämmt. Unter Rühren und unter N₂ werden bei 20°C 13 ml 20-proz. n-Butyllithium-Lösung zugegeben. 30 min danach war der Gilman-Test^[12] noch positiv. Nach Absaugen des überstehenden Lösungsmittels werden 30 ml

wasserfreies Dioxan zugegeben, durchgerührt und wieder abgesaugt. Der Waschvorgang wird wiederholt, bis der Gilman-Test negativ ausfällt.

Zu der heftig gerührten Suspension des so erhaltenen Polymeren in 40 ml Dioxan werden bei 20°C 2.95 g

(0.247 mol) frisch destilliertes Acetophenon, gelöst in 10 ml Dioxan, gegeben. Nach 8-stdg. Rühren bei 60°C wird die Reaktion abgebrochen. Das Polymere wird im Soxhlet mit wäbrigem THF (1:1) 12 Std. extrahiert; die wäßrige Phase wird vom Eluat abgetrennt und die zurückbleibende Lösung gaschromatographisch und IR-spektroskopisch (Vergleich mit authentischem Olefin) untersucht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleiben 4 g Extrakt zurück, aus dem durch Vakuumdestillation 3.85 g (97%) reines 2-Phenyl-2-hexen gewonnen werden.

Eingegangen am 6. Dezember 1971 [Z 578]

[1] Polymere Reagentien, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: W. Heitz u. R. Michels, Makromolekulare Chem. 148, 9 (1971).

[2] G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954).

[3] W. Heitz, B. Bömer u. H. Ullner, Makromolekulare Chem. 121, 102 (1969).

[4] F. Dallacker, F. Kornfeld u. M. Lipp, Mh. Chem. 91, 688 (1960).

[5] T. J. Bieber u. E. H. Eisman, J. Org. Chem. 27, 678 (1962).

[6] E. G. E. Hawkins, J. Chem. Soc. 1957, 3858.

[7] A. W. Johnson, J. Org. Chem. 24, 282 (1959).

[8] G. Wittig u. M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 1373 (1961).

[9] K. Issleib u. D. W. Müller, Chem. Ber. 92, 3179 (1959).

[10] U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959).

[11] A. Maercker, Org. Reactions 14, 270 (1965).

[12] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. 4. Aufl. Thieme-Verlag, Stuttgart 1970, Bd. XIII/1, S. 22.

Das vinyloge Fulvalen; Synthese und electrocyclische Reaktion^{[1][**]}

Von Hubert Sauter und Horst Prinzbach^[*]

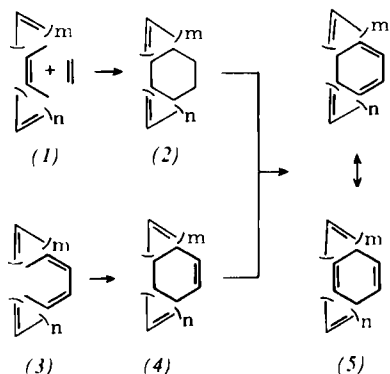
Angular anellierte indacenoide Ringsysteme (5) waren mehrfach Gegenstand quantenmechanischer Rechnungen^[2] und Ziel präparativer Bemühungen^[3, 4]. Die Synthesevorstufen (2) und (4) haben wir über α, ω -Cycloadditionen an die Fulvalene (1) ($m=2, n=1$; $m=2, n=3$; $m=2, n=5$)^[3] bzw. über den electrocyclischen Ringschluß

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

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

der vinylogenen Fulvalene (3) angestrebt. Über das erste Beispiel dieses zweiten Synthesewegs berichten wir hier^[5]. Wir konnten die Verbindung (4a) (m=n=2) aus (3a) (m=n=2) darstellen.

1,2-Bis-cyclopentadienyliden-äthan (3a), das Vinyloge des extrem instabilen, bisher nur in hochverdünnter Lösung erhaltenen Fulvalens^[6], kann aus Pentan in Form violetter Nadeln rein isoliert werden. Dazu wird die aus „Glyoxalsulfat“ (6) und Cyclopentadienyl-



natrium (äquivalente Mengen, THF, -20°C) nach Zusatz von Triäthylamin anfallende tiefrote Reaktionslösung bei -15°C über Al₂O₃ (neutral, desaktiviert mit 7% H₂O) mit Pentan als Elutionsmittel chromatographiert; (3a) kristallisiert bei -78°C aus der reinen Fraktion (Ausbeute 3-5%)^[7].

Das kristallin bei -20°C in inerter Atmosphäre recht stabile (3a) isomerisiert in Lösung rasch und quantitativ zum Tricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodeca-3,5,7,9,11-pentaen (4a); die UV-spektrometrisch (isosbestische Punkte bei 281, 362, 399 nm) in Pentan bei 30°C ermittelte Halbwertszeit beträgt ca. 20 Min. Bereits unter dem Einfluß von Tageslicht ist der Ringschluß (3a) → (4a) umkehrbar. Bei Basenkatalyse liefert (4a) das bekannte, auf anderem Weg hergestellte Gemisch von Dihydro-as-indacenen^[8], bei der Pyrolyse (80°C) ausschließlich das Isomer (7).

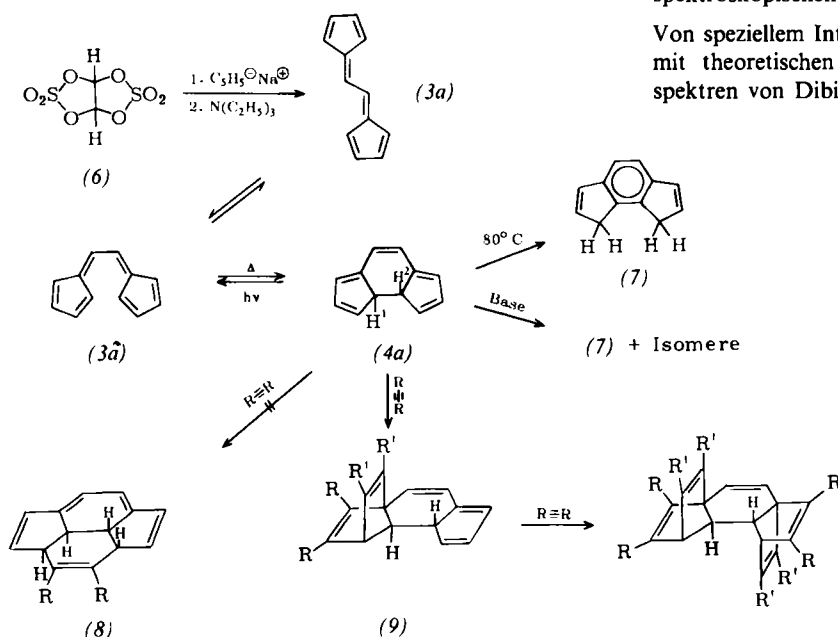


Tabelle. Physikalische Daten der Verbindungen (3a), (4a), (7), (9) und (10).

| Verb. [a] | UV | NMR (τ) |
|----------------------|--------------------------|-------------------------------|
| Fp (°C) | λ _{max} (nm; ε) | |
| MS (M ⁺) | | |
| (3a) | 310 (S, 16000) | 2.72 (2/S) |
| 77 | 324 (34500) | 3.3 - 3.6 (6/M) |
| 154 | 339 (63000) | 3.7 - 3.9 (2/M) |
| [b] | 357 (73500) | |
| | 419 (490) | |
| | [c] | [d] |
| (4a) | 355 (9800) | 3.1 - 3.6 (8/M) |
| - | 266 (12600) | 7.52 (2/br.S) |
| - | [e] | [f] |
| (7) | 205 (35000) | 2.73 (2/S) |
| 51 | 226 (6800) | 3.05 - 3.25 (2/M) |
| 154 | 233 (6900) | 3.45 - 3.65 (2/M) |
| | 241 (5100) | 6.6 - 6.7 (4/M) |
| | 276 (S, 12900) | |
| | 286 (16000) | |
| | 299 (10800) | |
| | 304 (S, 6900) | |
| | [e] | [f] |
| (9) | | 2.9 - 3.2 (2/M) |
| - | | 3.3 - 4.0 (5/M) |
| - | | 5.9 - 6.0 (1/M) |
| | | 6.24 (3/S) |
| | | 6.26 (3/S) |
| | | 6.6 - 6.9 (1/M) |
| | | 7.7 - 8.0 (1/M) |
| | | [f] J ^{AB} = 12.7 Hz |
| (10) | 243 (6500) | 3.2 - 3.5 (4/M) |
| 175 | 293 (S, 1700) | 3.55 (2/br.S) |
| 438 | | 6.1 - 6.3 (2/M) |
| | | 6.55 (6/S) |
| | | 6.63 (6/S) |
| | | 6.80 (2/br.S) |
| | [g] | [h] |

[a] Von allen isolierten Verbindungen wurden befriedigende Elementaranalysen erhalten. [b] Verdampfungstemperatur unter 60°C. [c] In Pentan, 0°C. [d] In CCl₄/CDCl₃ 5:1, -15°C. [e] In Pentan. [f] In CCl₄/CDCl₃ 5:1. [g] In Äthanol. [h] In C₆D₆.

Durch partielle katalytische Hydrierung gehen (7) und die Tautomeren in Hexahydro-as-indacen über^[9]. Im Einklang mit den Strukturen (3a) und (4a) sind auch die spektroskopischen Daten (Tabelle).

Von speziellem Interesse ist bei (3a) im Zusammenhang mit theoretischen Arbeiten bezüglich der Elektronenspektren von Dibiphenylenpolyenen^[10] der längstwellige

erlaubte π - π^* -Übergang. In qualitativer Übereinstimmung mit verbesserten HMO-Rechnungen ist die zugehörige Absorptionsbande ($\lambda_{\max}=419$ nm) gegenüber der des Fulvalens^[11] geringfügig bathochrom verschoben.

Der Ringschluß des – in der *s-cis*-Konformation zweifellos nicht planaren – (3a) sollte konrotatorisch^[12] zu (4a) mit *trans*-Geometrie erfolgen. Die in (4a) magnetisch äquivalenten Protonen H¹, H² werden im Addukt (9) verschieden; die Vicinalkopplung von 12.7 Hz macht zwar die *trans*-Anordnung wahrscheinlich, läßt jedoch keine zweifelsfreie Entscheidung zu^[13].

(4a) addiert Acetylendicarbonsäure-dimethylester ausreichend rasch schon bei 25°C, ohne daß es nennenswert zu (7) isomerisiert. Je nach Reaktionsbedingungen entsteht bevorzugt (9) oder (10)^[14]. (8), das Produkt der $[\pi_{10s} + \pi_2]$ -Addition, wird nicht gefunden.

Eingegangen am 14. Dezember 1971 [Z 577]

[1] Cyclische gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 25. Mitteilung. – 24. Mitteilung: H. Prinzbach u. H.-J. Herr, Angew. Chem. 84, 117 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 135 (1972).

[2] R. Zahradnik, Angew. Chem. 77, 1097 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1039 (1965). G. Binsch u. E. Heilbronner, Tetrahedron 24, 1215 (1968); S. F. Wilcox jr., J. Amer. Chem. Soc. 91, 2732 (1969).

[3] H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. 28, 281 (1971).

[4] W. Grimme, persönliche Mitteilung.

[5] Vgl. die Synthesen linear anellierter Systeme: K. Hafner, Angew. Chem. 75, 1041 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 165 (1964); D. J. Bertelli, J. Org. Chem. 30, 891 (1965).

[6] W. v. E. Doering in: Theoretical Organic Chemistry. Butterworths, London 1959, S. 35.

[7] Die Ausbeute an kristallinem (3a) hängt in starkem Maße von der Dauer der Aufarbeitung ab. Die Gesamtausbeute einschließlich der Folgeprodukte (4a) und (7) beträgt 15%.

[8] T. J. Katz, V. Balogh u. J. Schulman, J. Amer. Chem. Soc. 90, 734 (1968).

[9] H. Rapoport u. G. Smolinsky, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1171 (1960); R. H. Wightman, R. J. Wain u. D. H. Lake, Canad. J. Chem. 49, 1360 (1971).

[10] H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 612 (1969), dort weitere Lit.; vgl. B. Pullman u. G. Berthier, C. R. Acad. Sci. Paris 229, 717 (1949).

[11] $\lambda_{\max}=416$ nm (Pentan, $\epsilon=260$); E. A. Matzner, Dissertation, Yale University 1958; vgl. [6].

[12] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[13] L. M. Jackman u. S. Sternhell: Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. Pergamon Press, Oxford 1969, 2. Aufl. S. 280ff.

[14] Die Alternativstrukturen mit R=H und R'=CO₂CH₃ werden durch die experimentellen Daten nicht ausgeschlossen, dürften aus sterischen Gründen indes weniger wahrscheinlich sein. Eine Röntgenstrukturanalyse ist vorgesehen (Dr. W. Litke).

Die synchrone Sechs-Elektronen-Cyclisierung von Hexatrien-Systemen als neues Synthesprinzip zur Darstellung von Aromaten und Heteroaromaten^[**]

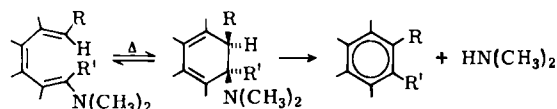
Von Christian Jutz und Rudolf M. Wagner^[*]

Die thermische Cyclisierung von Hexatrienen zu Cyclohexadienen verläuft als disrotatorischer Prozeß rever-

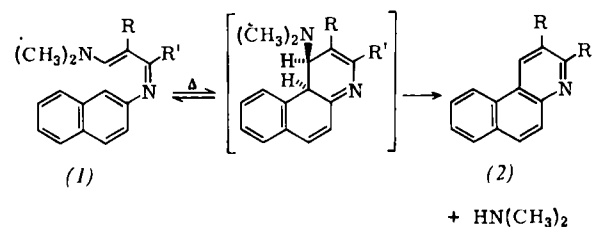
[*] Prof. Dr. Ch. Jutz und Dipl.-Chem. R. M. Wagner
Organisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München, Arcisstraße 21

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

sibel^[11]. Die irreversible Überführung des Cyclohexadiens in einen sechsgliedrigen Aromaten gelingt in einem anschließenden Eliminierungsschritt, wenn sich im Ausgangs-Hexatrien z. B. eine Dimethylamino-Gruppe, vorzugsweise *trans*, an C-1 und noch ein *cis*-Proton an C-6 befinden.

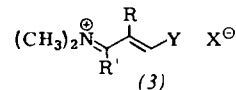


In den Dimethylamino-propenyliden-*N*-arylaminen (1) liegen azaloge Hexatrien-Systeme vor, bei denen eine Doppelbindung Teil eines aromatischen Ringes ist. Beim Erhitzen auf 150–220°C gehen sie unter Abspaltung von Dimethylamin in Chinoline (2) über.



Die Thermolysetemperatur richtet sich u. a. nach der Lokalisierungsenergie zweier π -Elektronen aus dem Aromatensystem in (1) für die eine Doppelbindung des Hexatriens. So wird verständlich, daß in (1) aus Naphthylaminen der neue Heteroring angular und bei niedrigerer Temperatur als in (1) aus Anilin geknüpft wird. Auch Substituenten in der Methinkette erleichtern die Cyclisierung, während der induktive und mesomere Effekt von Substituenten im Benzolring sich dabei kaum auswirkt.

Aus den Dimethylsulfat-Addukten von β -Dimethylaminoacroleinen (3b), (3d), (3g) und Arylaminen sind die Basen (1) über ihre kristallinen Hydroperchlorate bequem zugänglich^[2]. Die Umwandlung zu Chinolinen (2) gelingt auch im Eintopfverfahren, wenn äquimolare Mengen Arylamin und (3c) oder (3e) in Pyridin bzw. Chinolin mit einem Äquivalent Natriummethanolat erhitzt werden. In (3h) wird das reaktive Chlor durch Arylamin nucleophil substituiert. Die isolierten β -Dimethylamino-acrylamidine – R' in (1)=N(CH₃)₂, R=CN – cyclisieren besonders glatt zu den Chinolin-Derivaten (Tabelle 1). Analog er-



| (3) | R' | R | Y | X [⊖] |
|-----|----|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| a | H | H | N(CH ₃) ₂ | ClO ₄ [3] |
| b | H | H | OCH ₃ | CH ₃ OSO ₃ [2] |
| c | H | C ₆ H ₅ | N(CH ₃) ₂ | ClO ₄ [4] |
| d | H | C ₆ H ₅ | OCH ₃ | CH ₃ OSO ₃ |
| e | H | NO ₂ | N(CH ₃) ₂ | ClO ₄ [6, 7] |
| f | H | OCH ₃ | N(CH ₃) ₂ | ClO ₄ [5] |
| g | H | OCH ₃ | OCH ₃ | CH ₃ OSO ₃ |
| h | Cl | CN | N(CH ₃) ₂ | ClO ₄ |