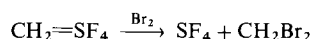
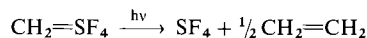


erhalten. Eine solche Umlagerung kann erfahrungsgemäß schon bei tiefer Temperatur ablaufen. So zeigt vielleicht die auffallende Änderung der δ_F -Werte bei Temperaturerhöhung an, daß sich das Gleichgewicht $(1a) \rightleftharpoons (1b)$ auf diese Weise schnell und reversibel einstellt.

Turnstile-Rotation würde zur Äquivalenz aller Fluoratome führen und wird nicht beobachtet. Anderenfalls könnte Äquilibration nur noch durch synchrone Torsionsbewegung der Methylengruppe im Zusammenhang mit dem Berry-Mechanismus bewirkt werden, was wegen der Doppelbindung jedoch ausgeschlossen ist.

Die neue Methylenverbindung zeigt einige carbenanaloge Reaktionen, z. B.



Eingegangen am 30. März,
ergänzt am 28. April 1978 [Z 976]

[1] K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 35 (1977).

[2] A. Clifford, C. C. Duncan, Inorg. Chem. 5, 691 (1966); K. Seppelt, ibid. 12, 2837 (1973).

[3] D. D. Coffman, C. W. Tullock, US-Pat. 3102903 (1963).

[4] H. Schmidbaur, W. Buchner, D. Scheutzw, Chem. Ber. 106, 1251 (1973).

[5] H. Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem. 273, 170 (1953).

[6] R. S. Berry, J. Chem. Phys. 32, 933 (1960).

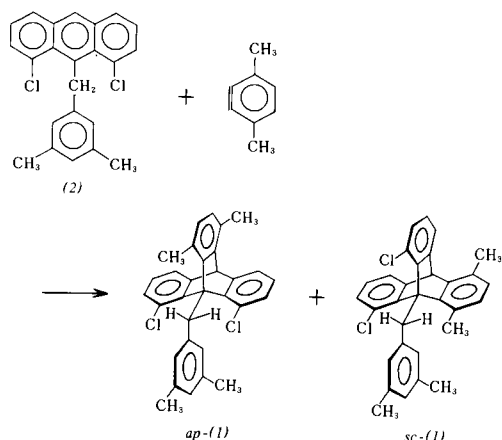
[7] K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 287 (1974).

8,13-Dichlor-1,4-dimethyl-9-(3,5-dimethylbenzyl)tritypycen: Atropisomerie an einer $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{—CH}_2\text{—}$ Bindung^[1]

Von Gaku Yamamoto und Michinori Ōki^[*]

Triptycen-Derivate mit einer tertiären Alkylgruppe am Brückenkopf (C-9) bilden stabile Rotationsisomere, d. h. Atropisomere, mit Rotationsbarrieren oberhalb 30 kcal/mol^[2,3]. Die Rotationsbarrieren von Triptycenen mit primären oder sekundären Alkylgruppen am Brückenkopf sind beträchtlich niedriger^[4]. Während 9-Benzyltritypycene, die einen *peri*-Substituenten enthalten, Rotationsbarrieren von ca. 13 kcal/mol aufweisen, betragen sie bei Derivaten mit zwei *peri*-Substituenten ca. 18 kcal/mol^[4a]. Wir erwarteten daher für 9-Benzyltritypycene mit drei *peri*-Substituenten eine noch höhere Rotationsbarriere.

Wie wir jetzt fanden, erhöht die Einführung von drei *peri*-Substituenten die Rotationsbarriere so stark, daß in 8,13-Di-



sc-(1) ist in der *Msc*-Form gezeichnet.

[*] Dr. G. Yamamoto, Prof. Dr. M. Ōki
Department of Chemistry, Faculty of Science
The University of Tokyo, Tokyo 113 (Japan)

chlor-1,4-dimethyl-9-(3,5-dimethylbenzyl)tritypycen (1) Atropisomerie an der C-9—CH₂-Bindung auftritt.

1,8-Dichlor-9-(3,5-dimethylbenzyl)anthracen (2) (Fp = 196–197°C) wurde durch Addition von 3,5-Dimethylbenzylmagnesiumchlorid an 1,8-Dichloranthron^[5] und anschließende Wasserabspaltung mit Thionylchlorid/Pyridin synthetisiert^[6]. Die Umsetzung von (2) mit in situ aus 3,6-Dimethylanthranilsäure und Isoamylnitrit erzeugtem 3,6-Dimethyldehydrobenzol in siedendem Dichlormethan ergab eine Mischung, in der das Verhältnis von *ap*-(1) zu *sc*-(1) etwa 9:1 betrug und aus der reines *ap*-(1)^[7,8] (Fp > 300°C) durch Chromatographie an Al₂O₃ und anschließendes Umkristallisieren aus Chloroform/Ethanol isoliert werden konnte. Beim Erhitzen einer Lösung von *ap*-(1) in Benzol (80°C, 5 h) stellte sich ein Gleichgewicht [*ap*-(1) : *sc*-(1) = 1:2] ein. Die Lösung wurde an Al₂O₃ chromatographiert (Benzol/Hexan 1:5), und man erhielt reines *sc*-(1)^[7,9] (Fp > 300°C). Die Stereochemie der Atropisomere ging aus den ¹H-NMR-Signalen der Methylenprotonen hervor: im *ap*-Isomer bilden sie ein Singulett, im *sc*-Isomer ein AB-Quartett.

Daß *ap*- und *sc*-Isomer im Verhältnis 9:1 entstehen, ist mit unseren früheren Beobachtungen im Einklang, nach denen 9-substituierte Anthracene bei Diels-Alder-Reaktionen vorzugsweise eine Konformation annehmen, in der die sperrigste Gruppe am α -Kohlenstoffatom des Substituenten an C-9 im Übergangszustand anti-periplanar zum eintretenden Dienophil angeordnet ist und demnach das entsprechende Atropisomer überwiegt^[3,10]. Die sterischen Erfordernisse sind offensichtlich die Ursache für die kinetische Kontrolle der Reaktion.

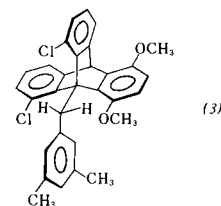
Tabelle 1. Kinetische Daten für die Isomerisierung von (1) in CDCl₃.

$$\text{ap}-(1) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} (\pm)\text{sc}-(1) \quad K = k_1/k_{-1}$$

T [°C]	$k_1 \times 10^5 [\text{s}^{-1}]$	$\Delta G^\ddagger [\text{kcal/mol}]$	K
69	111	24.7 ₄	2.0
61	42.4	24.7 ₈	2.0
54	17.1	24.8 ₄	2.0
48	8.35	24.8 ₃	2.0

$$\Delta H^\ddagger = 27.0 \text{ kcal/mol}; \Delta S^\ddagger = +6.6 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Die kinetischen Daten für die gegenseitige Umwandlung *ap*-(1) \rightleftharpoons *sc*-(1) in CDCl₃ wurden ¹H-NMR-spektroskopisch aus den Änderungen der Signalintensitäten zwischen 48 und 69°C ermittelt (Tabelle 1). Die Gleichgewichtskonstante K = 2.0 ändert sich im geprüften Temperaturbereich nicht.



Die Größe der *peri*-Substituenten scheint wesentlich für die Höhe der Rotationsbarriere zu sein. 8,13-Dichlor-1,4-dimethoxy-9-(3,5-dimethylbenzyl)tritypycen (3)^[7,11] (Fp = 277–278°C) zeigte bei 167°C Koaleszenz des AB-Quartetts der Benzylmethylenprotonen^[12]. Die Aktivierungsenergie für die gegenseitige Umwandlung (+)-*sc*-(3) \rightleftharpoons (–)-*sc*-(3) beträgt bei dieser Temperatur 22 kcal/mol.

Eingegangen am 17. April 1978 [Z 983]

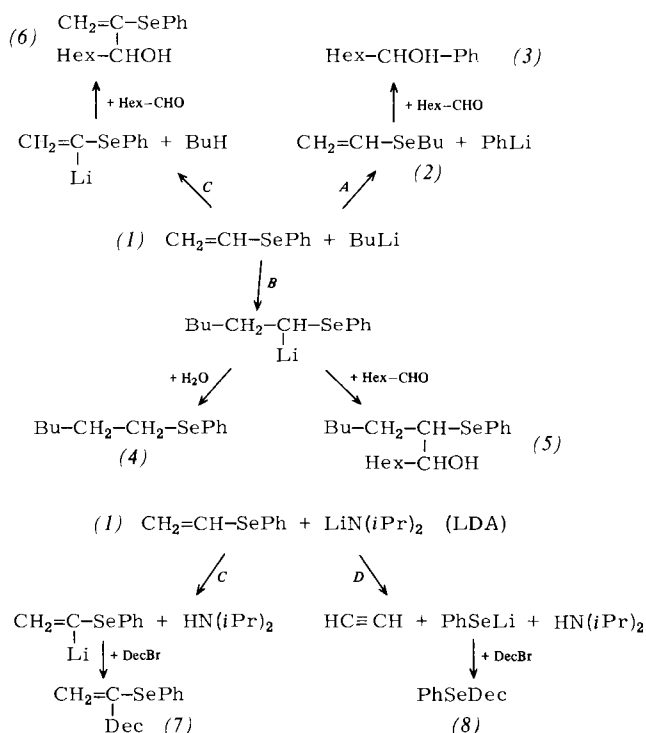
[1] Gehinderte Rotationen um tetraedrischen Kohlenstoff, 22. Mitteilung. – 21. Mitteilung: S. Otsuka, H. Kihara, T. Mitsuhashi, M. Ōki, Chem. Lett. 1978, 475.

- [2] M. Ōki, *Angew. Chem.* 88, 67 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 87 (1976).
 [3] G. Yamamoto, M. Ōki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 713.
 [4] a) F. Suzuki, Thesis, The University of Tokyo 1975; b) F. Suzuki, M. Ōki, H. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47, 3114 (1974).
 [5] E. B. Barnett, M. A. Mathews, *J. Chem. Soc.* 123, 2556 (1923).
 [6] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.
 [7] Die 3,5-Dimethylbenzylgruppe in diesen Verbindungen zeigt Anzeichen gehinderter Rotation um die C_{ar}—CH₂-Bindung: Beide Methylgruppen und die o-H-Atome werden bei tiefen Temperaturen nichtäquivalent. Die Koaleszenztemperaturen liegen um 50°C und die Rotationsbarrieren um 16 kcal/mol.
 [8] ¹H-NMR (CDCl₃, -20°C): δ = 1.87 (3 H, s, m-CH₃), 2.38 (3 H, s, m-CH₃), 2.42 (3 H, s, 4-CH₃), 2.85 (3 H, s, 1-CH₃), 5.43 (2 H, s, CH₂), 5.62 (1 H, s, 10-H), 6.1–7.5 (11 H, m, arom.).
 [9] ¹H-NMR (CDCl₃, -20°C): δ = 1.84 (3 H, s, m-CH₃), 2.18 (3 H, s, 1-CH₃), 2.39 (3 H, s, m-CH₃), 2.58 (3 H, s, 4-CH₃), 5.21, 5.65 (2 H, AB-q, J = 18 Hz, CH₂), 5.59 (1 H, s, 10-H), 6.0–7.5 (11 H, m, arom.).
 [10] G. Yamamoto, M. Ōki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 3686 (1975).
 [11] ¹H-NMR (CDCl₃, -20°C): δ = 1.88 (3 H, s, m-CH₃), 2.39 (3 H, s, m-CH₃), 2.88 (3 H, s, 1-OCH₃), 3.86 (3 H, s, 4-OCH₃), 5.31, 5.54 (2 H, AB-q, J = 18 Hz, CH₂), 5.89 (1 H, s, 10-H), 6.2–7.5 (11 H, m, arom.).
 [12] Eine ap-Form ließ sich bei (3) vermutlich deshalb nicht nachweisen, weil sie aufgrund des sterischen Effekts weit weniger stabil als die sc-Formen ist. Demnach wird im NMR-Spektrum vermutlich die gegenseitige Umwandlung (+)-sc ⇌ (-)-sc beobachtet.

Reaktivität von Phenyl(vinyl)selenid gegenüber Nucleophilen und Basen

Von Mireille Sevrin, Jean N. Denis und Alain Krief[*]

In Fortführung von Arbeiten über Reaktionen von Seleniden mit *n*-Butyllithium^[1] haben wir Phenyl(vinyl)selenid (1) mit Nucleophilen oder Basen umgesetzt. Wir fanden, daß dabei je nach Reagentien und Bedingungen die Reaktionswege A, B, C und/oder D eingeschlagen werden (Schema 1). Einige dieser Reaktionen haben synthetischen Wert.



Schema 1. Vier Reaktionsmöglichkeiten von Phenyl(vinyl)selenid (1) mit Nucleophilen. Weg A: Se—C-Spaltung; Weg B: Addition (in Analogie zu Vinylsulfiden und -silanen); Weg C: Metallierung (in Analogie zu Vinylsulfiden und -halogeniden sowie Ethyl(vinyl)ether); Weg D: Eliminierung (in Analogie zu Ethyl(vinyl)ether). Bu = *n*-Butyl, Dec = *n*-Decyl, Hex = *n*-Hexyl, Ph = Phenyl, iPr = Isopropyl.

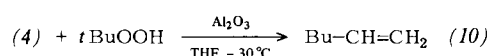
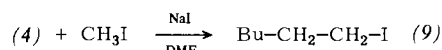
[*] Dipl.-Chem. M. Sevrin, Dipl.-Chem. J. N. Denis, Prof. Dr. A. Krief
 Département de Chimie, Facultés Universitaires de Namur
 61 rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)

Wenn man Phenyl(vinyl)selenid (1) 1 h bei -78°C mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran (THF) reagieren läßt und danach Heptanal zusetzt, entstehen auf Weg A unter Se—C-Spaltung Butyl(vinyl)selenid (2) (70%) und 1-Phenyl-1-heptanol (3) (68%)^[2]. Daneben werden Hexyl(phenyl)selenid (4) (5%) und 2-Phenylseleno-1-nonen-3-ol (6) (17%) durch Addition (Weg B) bzw. Metallierung (Weg C) erhalten. Bei -30 bis 0°C nimmt die Ausbeute am Additionsprodukt (4) zu (-10°C: 28%), an den Spaltungsprodukten (2) und (3) ab (-10°C: 18%).

Wird THF durch Diethylether ersetzt, überwiegt Weg B bei weitem; (4) entsteht in 65% Ausbeute^[3], wenn man bei 20°C arbeitet und die Umsetzung nach 5 min durch Zusatz von Wasser beendet. Bei längerer Reaktionszeit sinkt die Ausbeute an (4) beträchtlich (30 min: 30%). Die Nebenprodukte wurden nicht identifiziert^[4,5]. Bei Zusatz von Heptanal nach 5 min Reaktionszeit bei 20°C werden neben 10% (4) 40% 6-Phenylseleno-7-tridecanol (5) erhalten (Weg B). Außerdem entstehen (2) (13%) und (3) (20%) auf Weg A sowie (6) (20%) auf Weg C.

Lithiumdiisopropylamid (LDA) erwies sich als wirksamstes Metallierungsreagens für Phenyl(vinyl)selenid (1): Eine C—Se-Spaltung (Weg A) wurde überhaupt nicht beobachtet^[6]. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel kann jedoch außer der Metallierung (Weg C) auch Eliminierung (Weg D) auftreten. Beispielsweise entsteht aus (1) und 1.5 Äquivalenten LDA in THF bei -78°C nach einer Stunde ein Carbanion, das sich mit D₂O in 80% Ausbeute als (1-Deuteriovinyl)phenylselenid und mit Heptanal in 40% Ausbeute als 2-Phenylseleno-1-nonen-3-ol (6) abfangen läßt.

In Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)/THF (1:20, -78°C, 1 h)^[7] ist die Alkylierung des Carbanions noch stärker begünstigt. Der Zusatz von 1 Äquivalent Decylbromid (-78°C, 2 h) führt zu 2-Phenylseleno-1-dodecen (7) (70%) (Weg C) und Decyl(phenyl)selenid (8) (23%) (Weg D). In HMPT/THF (1:3) überwiegt die Eliminierungsreaktion; das Selenid (8) entsteht in 65% Ausbeute.



Wir haben das auf Weg B erhaltene Hexyl(phenyl)selenid (4) verwendet, um Hexyliodid (9) und 1-Hexen (10) (80 bzw. 74% Ausbeute) zu synthetisieren^[8]. 2-Phenylseleno-1-dodecen (7) läßt sich leicht zu 2-Dodecanon hydrolysieren (91% Ausbeute)^[9].

Eingegangen am 30. März 1978 [Z 982]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 35167-28-3 / (2): 66769-95-1 / (3): 614-54-0 / (4): 63866-88-6 / (5): 66769-94-6 / (6): 66769-93-5 / (7): 66769-92-4 / (8): 61539-89-7 / (9): 638-45-9 / (10): 592-41-6.

- [1] W. Dumont, P. Bayet, A. Krief, *Angew. Chem.* 86, 857 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 804 (1974); D. Seebach, A. K. Beck, *ibid.* 86, 859 (1974) bzw. 13, 806 (1974).
 [2] Eine Lösung von 1 mmol (1) in 2 ml THF wurde unter Ar bei -78°C mit 1 mmol *n*-Butyllithium versetzt und 1 h gerührt. Nach langsamer Zugabe von 1 mmol Heptanal in 2 ml THF ließ man die Lösung 2 h bei -78°C und 1 h bei 25°C stehen, hydrolysierte und arbeitete wie üblich auf.
 [3] Eine Lösung von 1 mmol (1) in 2 ml Ether wurde unter Ar bei 20°C mit 1 mmol *n*-Butyllithium versetzt und 5 min gerührt. Nach der Hydrolyse wurde die Mischung mit Ether extrahiert und der getrocknete Extrakt destilliert; man erhielt reines (4), K_p = 70°C/0.1 Torr, identisch mit einer authentischen Probe.
 [4] Während der Fertigstellung unserer Arbeit erschien eine Zuschrift, die Teilaspekte der Reaktion von (1) mit *n*-Butyllithium behandelt: Th.