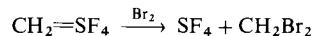
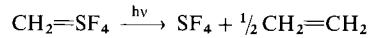


erhalten. Eine solche Umlagerung kann erfahrungsgemäß schon bei tiefer Temperatur ablaufen. So zeigt vielleicht die auffallende Änderung der  $\delta_F$ -Werte bei Temperaturerhöhung an, daß sich das Gleichgewicht (1a)  $\rightleftharpoons$  (1b) auf diese Weise schnell und reversibel einstellt.

Turnstile-Rotation würde zur Äquivalenz aller Fluoratome führen und wird nicht beobachtet. Andernfalls könnte Äquilibrierung 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. Scheutzow, 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).

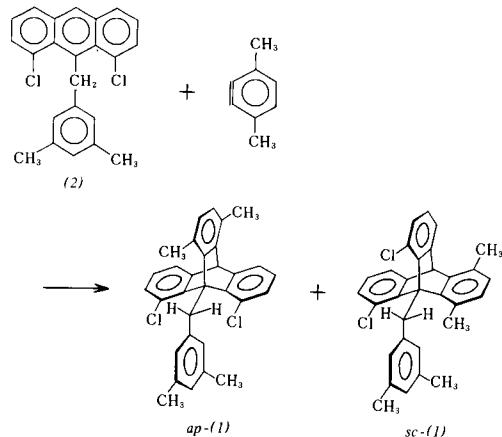
[7] K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 287 (1974).

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

Von Gaku Yamamoto und Michinori Ōki<sup>[\*]</sup>

Triptycen-Derivate mit einer tertiären Alkylgruppe am Brückenkopf(C-9) bilden stabile Rotationsisomere, d. h. Atropisomere, mit Rotationsbarrieren oberhalb 30 kcal/mol<sup>[2,3]</sup>. Die Rotationsbarrieren von Triptycenen mit primären oder sekundären Alkylgruppen am Brückenkopf sind beträchtlich niedriger<sup>[4]</sup>. Während 9-Benzyltriptycene, die einen peri-Substituenten enthalten, Rotationsbarrieren von ca. 13 kcal/mol aufweisen, betragen sie bei Derivaten mit zwei peri-Substituenten ca. 18 kcal/mol<sup>[4a]</sup>. Wir erwarteten daher für 9-Benzyltriptycene 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)triptycen (1) Atropisomerie an der  $\text{C}-\text{CH}_2$ -Bindung auftritt.

1,8-Dichlor-9-(3,5-dimethylbenzyl)anthracen (2) ( $\text{Fp}=196-197^\circ\text{C}$ ) wurde durch Addition von 3,5-Dimethylbenzylmagnesiumchlorid an 1,8-Dichloranthron<sup>[5]</sup> und anschließende Wasserabspaltung mit Thionylchlorid/Pyridin synthetisiert<sup>[6]</sup>. 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 reinen *ap*-(1) ( $\text{Fp}>300^\circ\text{C}$ ) durch Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und anschließendes Umkristallisieren aus Chloroform/Ethanol isoliert werden konnte. Beim Erhitzen einer Lösung von *ap*-(1) in Benzol ( $80^\circ\text{C}$ , 5 h) stellte sich ein Gleichgewicht [*ap*-(1): *sc*-(1) = 1:2] ein. Die Lösung wurde an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert (Benzol/Hexan 1:5), und man erhielt reines *sc*-(1)<sup>[7, 9]</sup> ( $\text{Fp}>300^\circ\text{C}$ ). Die Stereochemie der Atropisomere ging aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Signalen der Methylenprotonen hervor: im *ap*-Isomer bilden sie ein Singulett, im *sc*-Isomer ein AB-Quartett.

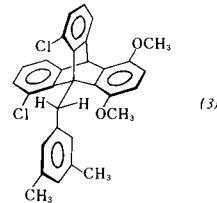
Daß *ap*- und *sc*-Isomer im Verhältnis 9:1 entstehen, ist mit unseren früheren Beobachtungen im Einklang, nach denen 9-substituierte Anthracene bei Diels-Alder-Reaktionen vorzugsweise eine Konformation annehmen, in der die sperrigste Gruppe am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Substituenten an C-9 im Übergangszustand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

Tabelle 1. Kinetische Daten für die Isomerisierung von (1) in  $\text{CDCl}_3$ .  
 $\text{ap}-(1) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} (\pm)\text{sc}-(1) \quad K = k_1/k_{-1}$

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

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

Die kinetischen Daten für die gegenseitige Umwandlung *ap*-(1)  $\rightleftharpoons$  *sc*-(1) in  $\text{CDCl}_3$  wurden  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch aus den Änderungen der Signalintensitäten zwischen 48 und  $69^\circ\text{C}$  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)triptycen (3)<sup>[7, 11]</sup> ( $\text{Fp}=277-278^\circ\text{C}$ ) zeigte bei  $167^\circ\text{C}$  Koaleszenz des AB-Quartetts der Benzylmethylenprotonen<sup>[12]</sup>. 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]

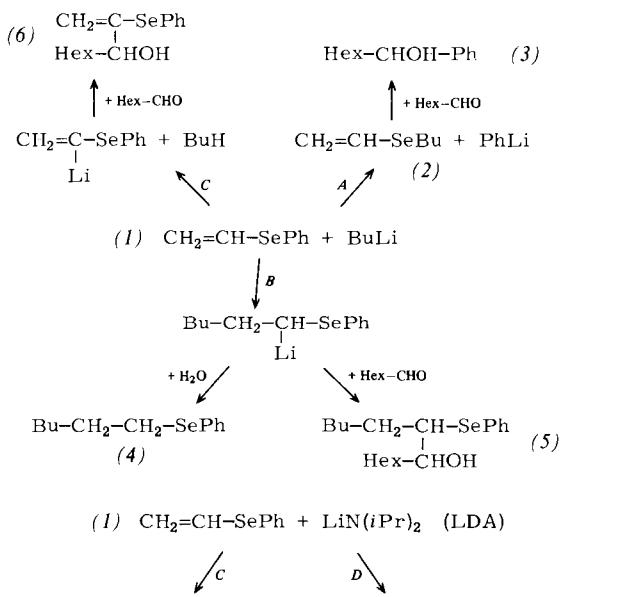
[1] Gehinderte Rotationen um tetraedrischen Kohlenstoff, 22. Mitteilung.  
– 21. Mitteilung: S. Otsuka, H. Kihara, T. Mitsuhashi, M. Ōki, Chem. Lett. 1978, 475.

- [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  $C_{ar}-CH_2$ -Bindung: Beide Methylgruppen und die  $\alpha$ -H-Atome werden bei tiefen Temperaturen nichtäquivalent. Die Koaleszenztemperaturen liegen um  $50^\circ\text{C}$  und die Rotationsbarrieren um 16 kcal/mol.
  - [8]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, -20^\circ\text{C}): \delta = 1.87(3\text{ H, s, }m\text{-CH}_3), 2.38(3\text{ H, s, }m\text{-CH}_3), 2.42(3\text{ H, s, }4\text{-CH}_3), 2.85(3\text{ H, s, }1\text{-CH}_3), 5.43(2\text{ H, s, }CH_2), 5.62(1\text{ H, s, }10\text{-H}), 6.1-7.5(11\text{ H, m, arom.}).$
  - [9]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, -20^\circ\text{C}): \delta = 1.84(3\text{ H, s, }m\text{-CH}_3), 2.18(3\text{ H, s, }1\text{-CH}_3), 2.39(3\text{ H, s, }m\text{-CH}_3), 2.58(3\text{ H, s, }4\text{-CH}_3), 5.21, 5.65(2\text{ H, AB-q, }J = 18\text{ Hz, }CH_2), 5.59(1\text{ H, s, }10\text{-H}), 6.0-7.5(11\text{ H, m, arom.}).$
  - [10] *G. Yamamoto, M. Ōki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 3686 (1975).*
  - [11]  $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, -20^\circ\text{C}): \delta = 1.88(3\text{ H, s, }m\text{-CH}_3), 2.39(3\text{ H, s, }m\text{-CH}_3), 2.88(3\text{ H, s, }1\text{-OCH}_3), 3.86(3\text{ H, s, }4\text{-OCH}_3), 5.31, 5.54(2\text{ H, AB-q, }J = 18\text{ Hz, }CH_2), 5.89(1\text{ H, s, }10\text{-H}), 6.2-7.5(11\text{ H, m, arom.}).$
  - [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  $(+)-sc \rightleftharpoons (-)-sc$  beobachtet.

## Reaktivität von Phenyl(vinyl)selenid gegenüber Nucleophilen und Basen

Von Mireille Sevrin, Jean N. Denis und Alain Krief<sup>[\*]</sup>

In Fortführung von Arbeiten über Reaktionen von Seleniden mit *n*-Butyllithium<sup>[1]</sup> 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, *i*Pr = Isopropyl

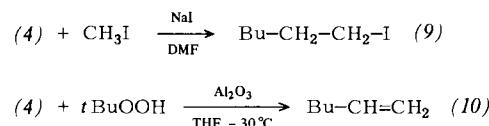
[\*] Dipl.-Chem. M. Sevrin, Dipl.-Chem. J. N. Denis, Prof. Dr. A. Krief  
 Département de Chimie, Facultés Universitaires de Namur  
 61 rue de Bruxelles, B-5000 Namur (België)

Wenn man Phenyl(vinyl)selenid (1) 1 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  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 %)<sup>[21]</sup>. 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  $0^{\circ}\text{C}$  nimmt die Ausbeute am Additionsprodukt (4) zu ( $-10^{\circ}\text{C}$ : 28 %), an den Spaltungsprodukten (2) und (3) ab ( $-10^{\circ}\text{C}$ : 18 %).

Wird THF durch Diethylether ersetzt, überwiegt Weg *B* bei weitem; (4) entsteht in 65 % Ausbeute<sup>[3]</sup>, 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<sup>[4, 5]</sup>. 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<sup>[6]</sup>. 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  $-78^{\circ}\text{C}$  nach einer Stunde ein Carbanion, das sich mit  $\text{D}_2\text{O}$  in 80 % Ausbeute als (1-Deuteriovinyl)phenylselenid und mit Heptanal in 40 % Ausbeute als 2-Phenylseleno-1-nonen-3-ol (6) absangen lässt.

In Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)/THF (1:20, -78°C, 1 h)<sup>[71]</sup> 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<sup>[8]</sup>. 2-Phenylseleno-1-dodecen (7) läßt sich leicht zu 2-Dodecanon hydrolysieren (91 % Ausbeute)<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 30. März 1978 [Z 982]

### CAS-Registry-Nummern

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  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 1 mmol *n*-Butyllithium versetzt und 1 h gerührt. Nach langsamem Zugabe von 1 mmol Heptanal in 2 ml THF ließ man die Lösung 2 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und 1 h bei  $25^{\circ}\text{C}$  stehen, hydrolysierte und arbeitete wie üblich auf.
  - [3] Eine Lösung von 1 mmol (1) in 2 ml Ether wurde unter Ar bei  $20^{\circ}\text{C}$  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),  $\text{Kp} = 70^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr, identisch mit einer authentischen Probe.
  - [4] Während der Fertigstellung unserer Arbeit erschien eine Zuschrift, die Teilspektre der Reaktion von (1) mit *n*-Butyllithium behandelt: *Th.*