

und aufgearbeitet. Das Rohprodukt (5,2 g) enthält ca. 70% Diketon als Monoketal berechnet<sup>11)</sup>. Zur Hydrolyse wird es bei  $-5^{\circ}$  mit 3 ml eisgekühlter 50-proz. Schwefelsäure versetzt, bei  $20^{\circ}$  4 min geschüttelt und durch Benzolextraktion aufgearbeitet. Das rohe Diketon lieferte nach zweimaliger Hochvakuumdestillation ein 95% reines Produkt<sup>11)</sup><sup>12)</sup>. Ausbeute 45% an reinem Keton **35**. Sdp.  $73^{\circ}/10^{-5}$  Torr. Smp.  $-12$  bis  $-9^{\circ}$ .  $n_D^{18} = 1,4720$ . NMR.: vgl. Figur 2. IR.: vgl. Figur 1. UV.: Max. bei 223 nm ( $\epsilon = 12200$ ).

$C_{21}H_{38}O_2$  Ber. C 78,40 H 11,80% Gef. C 78,41 H 11,80%

Reinigung von Diketon **35** in einer rotierenden Gegenstromverteilungsapparatur nach SIGNER [2] mit 100, durch exzentrisch angeordnete Löcher kommunizierenden Kammern; Neigung der Trennsäule ca.  $45^{\circ}$ , Phasenpaar: Ligroin:Methanol = 2:1 (im Gleichgewicht bilden sich zwei Phasen im Volumenverhältnis 1:1); Rotationsgeschwindigkeit der Säule 12,5 tpm während der ersten 40 h (niedrige Tourenzahl zur Vermeidung von Emulsionen), 19 tpm während der restlichen 30 h; Zutropfgeschwindigkeit der leichten Phase: 11,5 ml/h während der ersten 40 h und 15,2 ml/h während der restlichen 30 h. Es wurde ein Produkt erhalten, dessen Smp. von ursprünglich  $-12$  bis  $-9^{\circ}$  auf  $-10$  bis  $-8^{\circ}$  gestiegen war.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Dissertation U. Joss, Universität Bern, 1968.
- [2] R. SIGNER & H. ARM, *Helv.* **50**, 46 (1967).
- [3] K. HEUSLER, P. WIELAND & A. WETTSTEIN, *Helv.* **42**, 1586 (1959).
- [4] J. B. CONANT & R. E. LUTZ, *J. Amer. chem. Soc.* **45**, 1050 (1923).
- [5] J. B. CONANT & M. F. PRATT, *J. Amer. chem. Soc.* **48**, 2468 (1926).
- [6] C. LUTZ, *Chem. Ber.* **91**, 1867 (1958); **92**, 1983 (1959).
- [7] *Org. Synth.* **31**, 74 (1951).
- [8] C. A. GROB & R. MÖSCH, *Helv.* **42**, 728 (1959).
- [9] M. V. STACKELBERG & P. WEBER, *Z. El.-Chem.* **56**, 806 (1952).

<sup>11)</sup> Der Gehalt ergibt sich aus den Signalen der Protonen bei 3,9 (Singlett für *Methylketal*) und 2,05 ppm (Singlett für *Methylketon*).

<sup>12)</sup> Auf geringfügige Verunreinigungen weisen die schwachen Signale bei 2,5, 3,0 und 5,5 ppm in Fig. 2 hin.

## 247. Calicen

### Hochpolare Dicyan-diphenyl-derivate [1] [2]

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

von H. Prinzbach<sup>2)</sup> und E. Woischnik<sup>3)</sup>

Institut de Chimie organique, Université de Lausanne,  
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

(14. VIII. 69)

*Summary.* Three dicyano-diphenyl-calices have been synthesized. Judged by the dipole moments, the uv. and nmr. data, there is appreciable charge separation in the ground states.

In der Reihe der Fulvalene **1** [3] wird für die «gemischten» Vertreter ( $m \neq n$ ), wie Sesquifulvalen ( $n = 2, m = 3$ ) [4] oder Fidecen ( $n = 2, m = 5$ ) [2], vor allem für das

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Mitteilung soll in *Helv.* erscheinen.

<sup>2)</sup> Institut de Chimie organique, Université de Lausanne.

<sup>3)</sup> Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq., Deutschland.

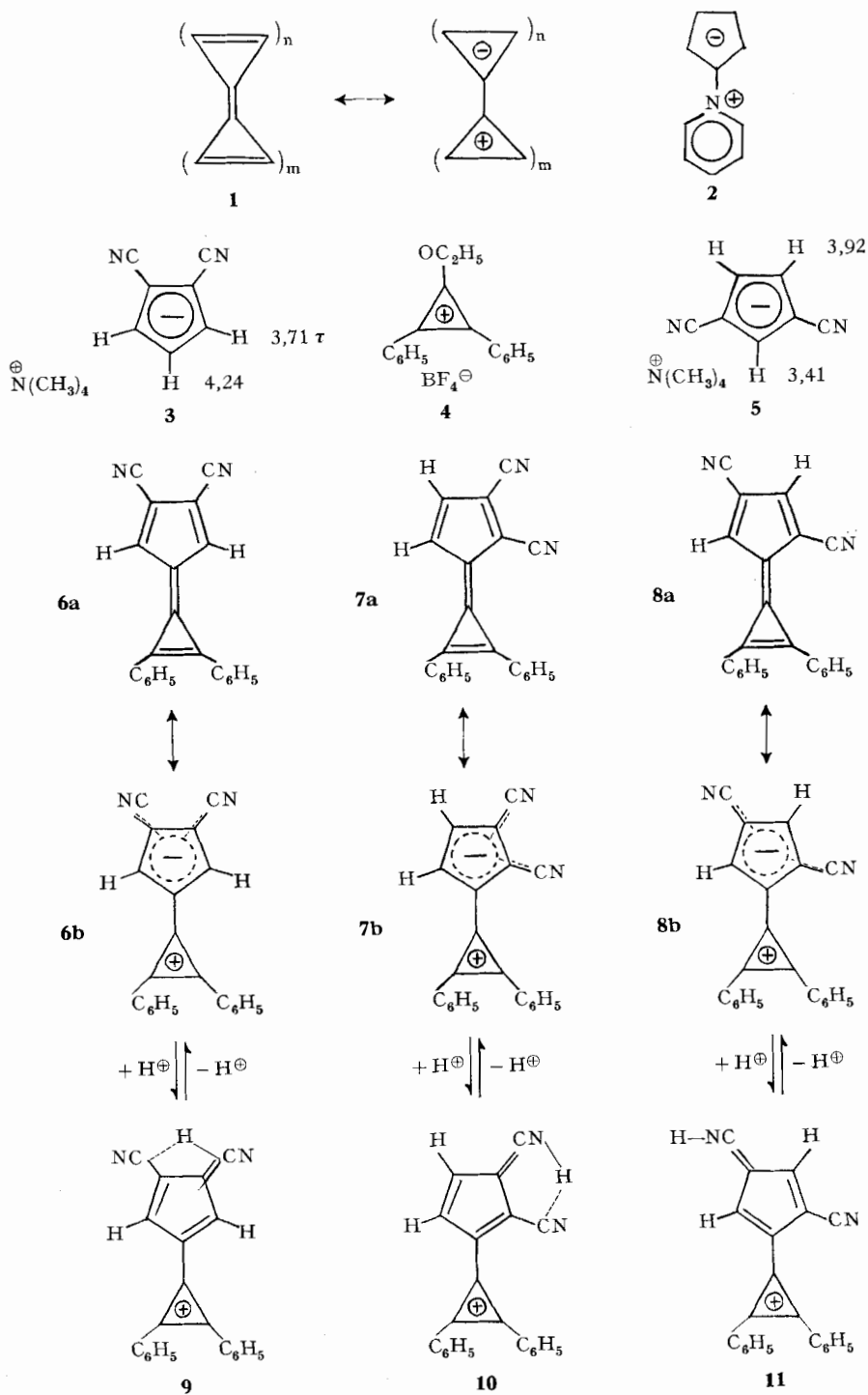


Tabelle 1. *Spektroskopische Daten für 6–11*

Verbindung (Smp.) (°C)	(CH <sub>3</sub> CN)	UV. $\lambda_{\max}$ (nm) ( $\epsilon$ )	IR. (cm <sup>-1</sup> ) (KBr)	NMR. [ $\tau$ ]	$m/e$ (%)
<b>6</b>					
317–318	347 (52200) 270 (S, 40000) 261 (49500) 256 (S, 46200) 233 (S, 24500)	367 <sup>a</sup> ) 360 <sup>b</sup> ) 358 <sup>c</sup> ) 354 <sup>d</sup> ) 352 <sup>e</sup> ) 349 <sup>f</sup> ) 347 <sup>g</sup> ) 344 <sup>h</sup> )	2207; 1473 1838; 1283 1592; 928 1510; 759 1481; 680	1) 1,50–1,85 (4, M, o-H) 2,00–2,20 (4, M, m-H) 2,20–2,30 (2, M, p-H) 2,25 (2, S, H-C(1), H-C(4))	304 (M <sup>+</sup> ; 100) 305 (28,5) 303 (17,7) 302 (24,4) 277 (9,4) 275 (12,4)
<b>7</b>					
225–227	368 (29300) 268 (12700) 258 (12800) 234 (14400)	368 <sup>a</sup> ) 370 <sup>b</sup> ) 372 <sup>c</sup> ) 371 <sup>d</sup> ) 371 <sup>e</sup> ) 371 <sup>f</sup> ) 368 <sup>g</sup> ) 372 <sup>h</sup> )	2205; 1380 1824; 1348 1596; 1260 1500; 1122 1475; 760 1444; 679 507	g) 1,30–1,90 (4, M, o-H) 2,05–2,45 (6, M, m-, p-H) 2,90 (1, D; J = 4,7 Hz) 3,40 (1, D; J = 4,7 Hz)	304 (M <sup>+</sup> ; 100) 305 (24,5) 303 (29,2) 302 (19,8) 277 (10,0) 276 (10,0) 275 (17,1)
<b>8</b>					
230–231	358 (31500) 269 (13600) 256 (S, 19800) 248 (24400)	361 <sup>a</sup> ) 363 <sup>b</sup> ) 364 <sup>c</sup> ) 363 <sup>d</sup> ) 361 <sup>e</sup> ) 360 <sup>f</sup> ) 358 <sup>g</sup> ) 359 <sup>h</sup> )	2207; 1380 1835; 1318 1602; 1121 1515; 761 1479; 680	g) 1,30–1,80 (4, M, o-H) 2,10–2,35 (6, M, m-, p-H) 2,40 (1, D, J = 2 Hz) 2,85 (1, D, J = 2 Hz)	304 (M <sup>+</sup> ; 100) 305 (23,7) 303 (18,3) 302 (19,6) 277 (5,5)
<b>9</b>					
	369 (S, 15300) <sup>j</sup> ) 347 (22100) 324 (29900) 313 (31400) 245 (8900)			0,95–1,40 (1, br. S) <sup>j</sup> ) 1,85–2,30 (5, M) 2,30–2,80 (7, M)	
<b>10</b>					
	441 (S, 3500) <sup>j</sup> ) 364 (19800) 315 (30800) 270 (S, 19100) 255 (S, 17400)			1,90–2,30 (5, M) 2,30–2,70 (7, M)	
<b>11</b>					
	416 (S, 3500) <sup>j</sup> ) 361 (22800) 307 (44200) 270 (S, 27800)			1,90–2,30 (5, M) 2,30–2,75 (7, M)	

a) Cyclohexan; b) CCl<sub>4</sub>; c) Benzol; d) CHCl<sub>3</sub>; e) CH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>; f) Äthanol; g) CH<sub>3</sub>CN; h) CF<sub>3</sub>COOH; i) DMSO-d<sub>6</sub> (80°);  
j) konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; k) fehlt in D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; S = Schulter.

Calicen ( $n = 2, m = 1$ ) [5] eine beträchtliche Polarität bzw. leichte Polarisierbarkeit des Grundzustandes gefordert (vgl. Tab. 2).

Mit dem 2,3-Dicyan- **6**, dem 1,2-Dicyan- **7** und dem 1,3-Dicyan-5,6-diphenylcalicen **8** haben wir Derivate synthetisiert, von denen z.B. das symmetrische **6** ( $\mu = 14,3$  D) ein dem des Pyridiniumcyclopentadienylids **2** ( $\mu = 13,5$  D) [6] vergleichbares Dipolmoment aufweist.

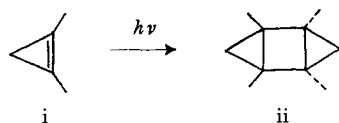
Die Calicene **6** (hellgelbe Spiesse), **7** (hellgrüne Kristalle) und **8** (gelbe Nadeln) werden aus den Cyclopentadienyl-anionen **3** bzw. **5** [7] und dem Cyclopropeniumkation **4** [8] ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) in Ausbeuten von ca. 20, 5 und 15% isoliert<sup>4)</sup>. Sie sind gegen Licht<sup>5)</sup> und Lufteinfluss unempfindlich, thermisch sehr beständig und bleiben in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  unverändert<sup>6)</sup>, werden jedoch in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu den in diesem Milieu nur beschränkt stabilen Kationen **9**, **10** bzw. **11** protoniert. Durch raschen Zusatz von Wasser lassen sich die Basen **6**, **7** und **8** fast verlustlos zurückgewinnen. Diese Resistenz gegenüber elektrophilen Partnern wird auch im Ausbleiben einer Umsetzung von **6** mit Tetracyanäthylen deutlich.

Die Strukturen **6**, **7** und **8** sind durch Elementaranalyse, Massenspektrum<sup>7)</sup>, durch IR-, UV- und NMR.-Daten gesichert (Tab. 1). Für den Angriff des Protons jeweils an der CN-Gruppe zu **9**, **10** und **11** spricht das Fehlen jeglicher NMR.-Signale oberhalb  $\tau = 2,8$  (die Zuverlässigkeit des Ausschlusses einer Protonierung in anderen Positionen wird durch die NMR.-Genauigkeit limitiert).

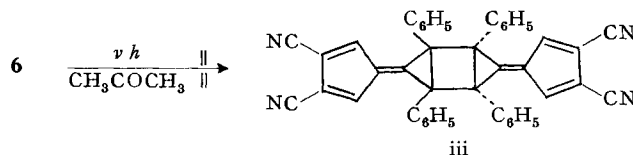
Im Einklang mit den Erwartungen weist **6** das höchste Dipolmoment und eine stark negative Solvatochromie auf (Tab. 1 und 2). Die darin angezeigte Ladungstrennung wird nachhaltig durch die NMR.-Daten unterstrichen<sup>8)</sup>: in allen drei Beispielen sind die chemischen Verschiebungen von *o*-, *m*- und *p*-Protonen der am Dreiring fixierten Phenylreste vergleichbar den Werten im Diphenylcyclopropeniumkation [18], was ein jeweils vergleichbares Elektronendefizit an den Trägerkohlenstoffatomen und mithin im Dreiringteil von **6**, **7** und **8** anzeigt. Hingegen divergieren

<sup>4)</sup> Nicht optimiert.

<sup>5)</sup> Erste Versuche, eine der Photocyclodimerisierung  $i \rightarrow ii$  [9] analoge Reaktion mit **6** ( $6 \rightarrow iii$ )



zu erreichen, sind bisher ohne Erfolg geblieben.



<sup>6)</sup> 4,4-Dicyan-1,2-diphenyltriafulven [10] und 8,8-Dicyanheptafulven [11] werden ebenfalls von  $\text{CF}_3\text{COOH}$  nicht protoniert.

<sup>7)</sup> Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Herrn Doz. Dr. H. ACHENBACH.

<sup>8)</sup> Vgl. auch die NMR.-Daten des 1,4-Dicyan-5,6-diphenylcalicins und seiner konjugaten Säure [17]: ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\tau = 1,35\text{--}1,60$  (4, *M*, *o*-H);  $2,05\text{--}2,30$  (6, *M*, *m*-, *p*-H);  $3,00$  (5, *S*, H-C(2), H-C(3)). (konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):  $\tau = 1,35\text{--}2,30$  (5, *M*);  $2,30\text{--}2,75$  (7, *M*).

Tabelle 2. *Dipolmomente (D) von Calicenen*  
Messungen nach GUGGENHEIM und SMITH ausgewertet [12]

	Benzol	Dioxan	Temp. (°C)
5,6-Dimethyl-1, 2; 3, 4-dibenzocalicen	4,9 ± 0,1	5,1 ± 0,1	20
1,2, 3, 4-Tetraphenyl-5, 6-dimethyl-calicen	6,0 ± 0,1	6,0 ± 0,1	20
1,2, 3, 4, 5, 6-Hexaphenylcalicen [13]	6,3 ± 0,3		30
3-Methoxycarbonyl-5, 6-di- <i>n</i> -propyl-1, 2-benzocalicen [14]	6,63		
1,2, 3, 4-Tetrachlor-5, 6-di- <i>n</i> -propyl-calicen [15]	7,56 ± 0,03		25
1,2, 3, 4-Tetrachlor-5, 6-diphenyl-calicen [16]	7,97		25
1,3-Dicyan-5, 6-diphenyl-calicen		11,1 ± 0,3	20
2,3-Dicyan-5, 6-diphenyl-calicen		14,3 ± 0,2	20

die  $\tau$ -Werte der Fünfringprotonen stark und sind um ca. 1 bis 1,5 ppm kleiner als die für die Anionen **3** und **5** bekannten Werte. Eine wegen der relativen Stellung der drei Substituenten erwartete, jeweils sehr verschiedene Ladungsverteilung im Fünfring bzw. anisotrope Einflüsse sind plausible Erklärungen. Als Indizien für einen dennoch beachtlichen Bindungsausgleich im Fünfring sollten jedoch die ähnlichen  $\tau$ -Werte für H<sup>3</sup> in **7** und dem 1,4-Dicyan-Analogen<sup>8)</sup> bzw. H<sup>2</sup> in **8** sowie die Grössenordnung der Kopplung  $J^{34}$  in **7** [14] [19] gelten.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 18. Mitteilung über cyclische gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme.
- [2] 17. Mitteilung: H. PRINZBACH & L. KNOTHE, *Tetrahedron Letters* **1969**, 2093.
- [3] E. D. BERGMANN, *Chem. Reviews* **68**, 41 (1968).
- [4] H. PRINZBACH, D. SEIF & G. ENGLERT, *Liebigs Ann. Chem.* **698**, 57 (1966).
- [5] H. PRINZBACH & U. FISCHER, *Helv.* **50**, 1692 (1967).
- [6] D. N. KURSANOV, *Uch. Zap., Khar'kovsk. Gos. Univ.* **110**, Tr. Khim. Fak. i Nauchn.-Issled. Inst. Khim. No. 77, 7 (1961) [*Chem. Abstr.* **58**, 4398h (1963)].
- [7] O. W. WEBSTER, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3046 (1966).
- [8] R. BRESLOW, TH. EICHER, A. KREBS, R. A. PETERSON & J. POSNER, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1320 (1965).
- [9] H. D. SCHARF, *Fortschr. chem. Forsch.* **11**, 216 (1969).
- [10] E. D. BERGMANN & I. AGRANAT, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3587 (1964).
- [11] T. NOZOE, T. MUKAI, K. OSAKA & N. SHISHIDO, *Bull. chem. Soc. Japan* **34**, 1384 (1961).
- [12] E. A. GUGGENHEIM, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 714 (1949); J. W. SMITH, *ibid.* **46**, 394 (1950).
- [13] E. D. BERGMANN & I. AGRANAT, *Chem. Commun.* **1965**, 512.
- [14] A. S. KENDE & P. T. IZZO, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4162 (1965).
- [15] Y. KITAHARA, I. MURATA, M. UENO, K. SATO & H. WATANABE, *Chem. Commun.* **1966**, 180.
- [16] I. MURATA, M. UENO, Y. KITAHARA & H. WATANABE, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1831.
- [17] E. WOISCHNIK, Dissertation, Universität Freiburg/Brsg., 1970.
- [18] S. ANDREADES, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3941 (1965).
- [19] W. B. SMITH, W. H. WATSON & S. CHIRANJEEVI, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1438 (1967); A. MANN SCHRECK & U. KÖLLE, *Chem. Ber.* **102**, 243 (1969).