

Synthese und Eigenschaften von 5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetraphenylcalicen

Von Prof. Dr. H. Prinzbach^[1] und Dipl.-Chem. U. Fischer

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Analog zur Darstellung von 1,2,3,4-Dibenzo-5,6-dimethylcalicen (1)^[2] haben wir über die Dihydroverbindung (2) das 5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetraphenylcalicen (4) als ein weiteres stabiles Derivat^[3] des offenbar unstabilen und noch nicht rein dargestellten Grundsystems synthetisiert.

Tetraphenylcyclopentadienyl-lithium (32,4 mMol) ergibt mit Dimethylcyclopropenium-fluoroborat (37,0 mMol) die Dihydroverbindung (2) mit 40% Ausbeute (in THF bei 0°C unter N₂).

Die Struktur (2) ist u.a. durch das IR-Spektrum ($\bar{\nu}_{C=C}$ bei 1945 und 1876 cm⁻¹) und das NMR-Spektrum (CCl₄) [2,5–3,1 τ (20 H, M); 5,94 τ (1H, D; J = 5,5 Hz); 8,5 τ (1H, D; J = 5,5 Hz); 8,59 τ (6H, S)] gesichert.

Die Hydridablösung aus (2) mit Triphenylmethylfluoroborat (CHCl₃, 20°C, 15 min, 75–80% Ausbeute) verläuft unter gleichzeitiger Isomerisierung^[5] zu (3). Das Salz (3) (X^{\ominus} = BF₄[⊖]) bildet zitronengelbe Kristalle, Fp 202–206°C; λ_{\max} CF₃COOH = 418 mμ (ε = 17200); 328 (7900); NMR-Spektrum in CF₃COOH: 2,25–2,9 τ (20 H, M); 4,31 τ (1 H, S); 7,76 τ (6 H, S). In CF₃COOD wird H-5 des Fluoroborats (3) innerhalb weniger Minuten gegen D ausgetauscht; dagegen zeigt das CH₃-Signal selbst nach mehrtägigem Stehen in einem 80% (v/v) Gemisch CF₃COOD/D₂O keine Änderung seiner relativen Intensität. Im Einklang damit setzt Triäthylamin in CHCl₃ oder wässriger NaHCO₃-Lösung aus (3) selektiv das Calicen (4) frei (Ausbeute 65%). Das isomere Triafulven (5) wird nicht oder in nicht nachweisbarer Menge gebildet.

Aus Benzol/Cyclohexan (O₂-frei) kristallisiert (4) in feinen gelben Nadeln (Fp = 234,5–236°C). Im IR-Spektrum findet man neben der Bande der endocyclischen Cyclopropen-C=C-Bindung bei 1852 cm⁻¹ weitere sehr intensive C=C-Banden bei 1600, 1543 und 1499 cm⁻¹. Das NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigt ein breites Multiplett (2,45–2,8 τ) und ein Singulett (2,9 τ) von jeweils 10 Phenylprotonen sowie ein Singulett (8,29 τ) der beiden Methylgruppen. In C₆D₆ erscheint das CH₃-Signal bei beträchtlich höherer Feldstärke (8,84 τ); die Phenylprotonen geben hier zwei deutlich unterscheidbare komplexe Multipletts (2,3–2,6 τ; 2,6–3,0 τ; Flächenverhältnis 8:12). Die im Vergleich mit τ_{CH₃} in (1) bemerkenswerte diamagnetische Verschiebung des CH₃-Signals für (4) weist möglicherweise auf einen beträchtlichen Anisotropie-Effekt der Phenylreste hin. Im Massenspektrum^[4] ist die stärkste Spitze die des Molekülions bei m/e = 434.

Das wenig strukturierte UV-Spektrum von (4) wird durch Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität nur wenig beeinflusst: λ_{\max} (Acetonitril) = 334 mμ (ε = 26500); 300 (26200); 237 (15800); λ_{\max} (Cyclohexan) = 336 mμ (ε = 23800); 298 (26000). Wie im Falle des vinylogen 7,8,9,10-Tetraphenylsquinquivalens^[6] erfolgt in CF₃COOH der elektrophile Angriff des Protons ausschließlich in 1-Stellung zu (3), X^{\ominus} = CF₃COO[⊖] (NMR-Analyse).

Das Calicen-Derivat (4) ist thermisch recht stabil, reagiert aber – wie auch (1)^[7] – rasch mit Sauerstoff zum Allenketon (6), dessen Struktur u.a. durch UV-, IR-, NMR- und Massen-Spektrum gesichert ist: λ_{\max} (CH₃CN) = 420 mμ (ε = 2000); 308 (S, 14200); 258 (S, 34800); 246 (37200); $\nu_{C=C}$ bei 1927 cm⁻¹; $\nu_{C=O}$ bei 1684 cm⁻¹; 2,6–3,1 τ (M); 7,84 τ (S) und 8,11 τ (S) (CCl₄; Flächenverhältnis 20:3:3). Die stärksten Spitzen des Massenspektrums^[4] sind die von M⁺ (m/e = 450); (6) – Tolan (272) und Tolan (178).

Eingegangen am 21. April 1966 [Z 211]

[1] Laboratoire de Chimie organique de l'Université de Lausanne, 3, Place du Château.

[2] H. Prinzbach u. U. Fischer, Angew. Chem. 77, 621 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 598 (1965).

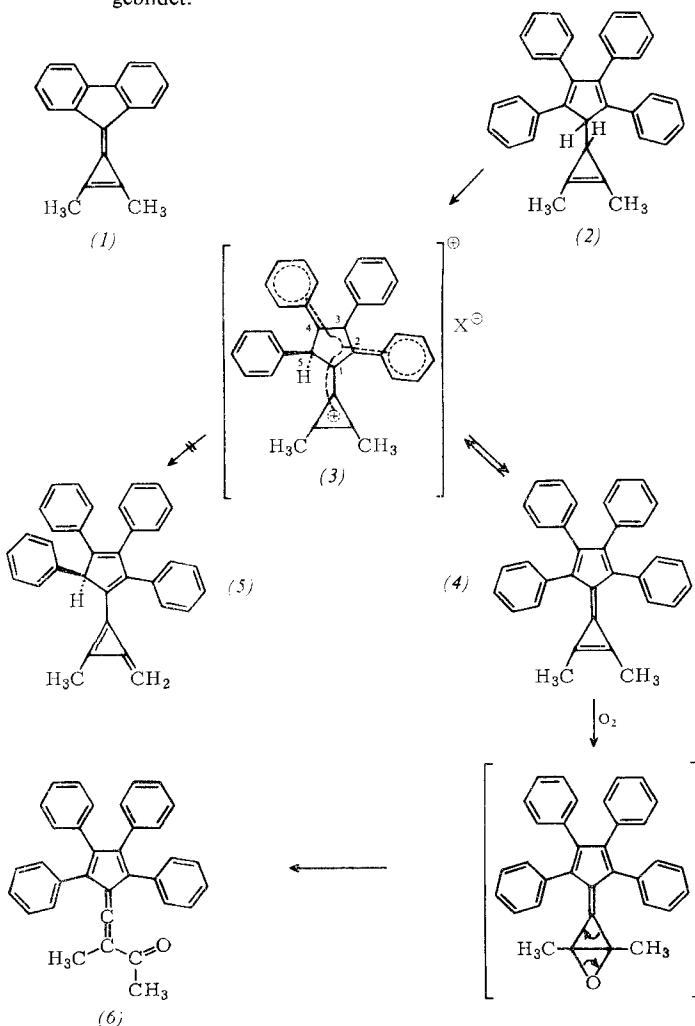
[3] A. S. Kende u. P. T. Izzo, J. Amer. chem. Soc. 87, 4162 (1965); W. M. Jones u. R. S. Pyron, ibid. 87, 1608 (1965); M. Ueno, I. Murata u. Y. Kitahara, Tetrahedron Letters 1965, 2967; E. D. Bergmann u. I. Agranat, Chem. Commun. 21, 512 (1965).

[4] Die massenspektrometrischen Messungen verdanken wir Herrn Dr. H. Achenbach, Universität Freiburg.

[5] H. Prinzbach, D. Seip u. U. Fischer, Angew. Chem. 77, 258 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 242 (1965).

[6] H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe u. W. Faisst, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[7] H. Prinzbach u. U. Fischer, Chimia 20, 156 (1966).



Versuche zur Synthese von anti-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulen

Von Prof. Dr. E. Vogel, Dr. M. Biskup, cand. chem. A. Vogel, cand. chem. U. Haberland und Dipl.-Chem. J. Eimer

Institut für Organische Chemie der Universität Köln

Trans-15,16-Dimethyl-2,7,15,16-tetrahydropyren (1) lässt sich leicht zum trans-15,16-Dimethyl-15,16-dihydropyren (2), einem [14]Annulen mit aromatischen Eigenschaften, dehydrieren^[1]. Während (2) einen nahezu ebenen C₁₄-Perimeter hat, ist beim analogen anti-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulen (3) eine Enebnung des äußeren C₁₄-Gerüsts nur um den Preis erheblicher Bindungswinkel-Deformationen, hauptsächlich an den C–CH₂–C-Winkeln, zu erreichen. Die Verbindung (3) wäre daher möglicherweise ein olefinisches Pendant zu (2).