

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

Von Prof. Dr. H. Prinzbach<sup>[1]</sup> und Dipl.-Chem. U. Fischer

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Analog zur Darstellung von 1,2,3,4-Dibenzo-5,6-dimethylcalicen (1)<sup>[2]</sup> haben wir über die Dihydroverbindung (2) das 5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetraphenylcalicen (4) als ein weiteres stabiles Derivat<sup>[3]</sup> des offenbar unbeständigen 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 N<sub>2</sub>).

Die Struktur (2) ist u.a. durch das IR-Spektrum ( $\nu_{C=C}$  bei 1945 und 1876 cm<sup>-1</sup>) und das NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) [2,5–3,1  $\tau$  (20 H,M); 5,94  $\tau$  (1H,D; J = 5,5 Hz); 8,5  $\tau$  (1H,D; J = 5,5 Hz); 8,59  $\tau$  (6H,S)] gesichert.

Die Hydridablösung aus (2) mit Triphenylmethylfluoroborat (CHCl<sub>3</sub>, 20°C, 15 min, 75–80% Ausbeute) verläuft unter gleichzeitiger Isomerisierung<sup>[5]</sup> zu (3). Das Salz (3) (X<sup>⊖</sup> = BF<sub>4</sub><sup>⊖</sup>) bildet zitronengelbe Kristalle, Fp 202–206°C;  $\lambda_{max}$  CF<sub>3</sub>COOH = 418 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 17200); 328 (7900); NMR-Spektrum in CF<sub>3</sub>COOH: 2,25–2,9  $\tau$  (20 H,M); 4,31  $\tau$  (1 H,S); 7,76  $\tau$  (6 H,S). In CF<sub>3</sub>COOD wird H-5 des Fluoroborats (3) innerhalb weniger Minuten gegen D ausgetauscht; dagegen zeigt das CH<sub>3</sub>-Signal selbst nach mehrtägigem Stehen in einem 80% (v/v) Gemisch CF<sub>3</sub>COOD/D<sub>2</sub>O keine Änderung seiner relativen Intensität. Im Einklang damit setzt Triäthylamin in CHCl<sub>3</sub> oder wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung aus (3) selektiv das Calicen (4) frei (Ausbeute 65%). Das isomere Triäfulven (5) wird nicht oder in nicht nachweisbarer Menge gebildet.

Aus Benzol/Cyclohexan (O<sub>2</sub>-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<sup>-1</sup> weitere sehr intensive C=C-Banden bei 1600, 1543 und 1499 cm<sup>-1</sup>. Das NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) zeigt ein breites Multiplett (2,45–2,8  $\tau$ ) und ein Singulett (2,9  $\tau$ ) von jeweils 10 Phenylprotonen sowie ein Singulett (8,29  $\tau$ ) der beiden Methylgruppen. In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> erscheint das CH<sub>3</sub>-Signal bei beträchtlich höherer Feldstärke (8,84  $\tau$ ); die Phenylprotonen geben hier zwei deutlich unterscheidbare komplexe Multipletts (2,3–2,6  $\tau$ ; 2,6–3,0  $\tau$ ; Flächenverhältnis 8:12). Die im Vergleich mit  $\tau_{CH_3}$  in (1) bemerkenswerte diamagnetische Verschiebung des CH<sub>3</sub>-Signals für (4) weist möglicherweise auf einen beträchtlichen Anisotropie-Effekt der Phenylreste hin. Im Massenspektrum<sup>[4]</sup> 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:  $\lambda_{max}$  (Acetonitril) = 334 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 26500); 300 (26200); 237 (15800);  $\lambda_{max}$  (Cyclohexan) = 336 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 23800); 298 (26000). Wie im Falle des vinylogenen 7,8,9,10-Tetraphenylsesquifulvalens<sup>[6]</sup> erfolgt in CF<sub>3</sub>COOH der elektrophile Angriff des Protons ausschließlich in 1-Stellung zu (3), X<sup>⊖</sup> = CF<sub>3</sub>COO<sup>⊖</sup> (NMR-Analyse).

Das Calicen-Derivat (4) ist thermisch recht stabil, reagiert aber – wie auch (1)<sup>[7]</sup> – rasch mit Sauerstoff zum Allenketon (6), dessen Struktur u.a. durch UV-, IR-, NMR- und Massen-Spektrum gesichert ist:  $\lambda_{max}$  (CH<sub>3</sub>CN) = 420 m $\mu$  ( $\epsilon$  = 2000); 308 (S, 14200); 258 (S, 34800); 246 (37200);  $\nu_{C=C}$  bei 1927 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{C=O}$  bei 1684 cm<sup>-1</sup>; 2,6–3,1  $\tau$  (M); 7,84  $\tau$  (S) und 8,11  $\tau$  (S) (CCl<sub>4</sub>; Flächenverhältnis 20:3:3). Die stärksten Spitzen des Massenspektrums<sup>[4]</sup> sind die von M<sup>+</sup> (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<sup>[1]</sup>. Während (2) einen nahezu ebenen C<sub>14</sub>-Perimeter hat, ist beim analogen anti-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulen (3) eine Einebnung des äußeren C<sub>14</sub>-Gerüsts nur um den Preis erheblicher Bindungswinkel-Deformationen, hauptsächlich an den C–CH<sub>2</sub>–C-Winkeln, zu erreichen. Die Verbindung (3) wäre daher möglicherweise ein olefinisches Pendant zu (2).

